

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 558**

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: **07869060 .9**

96 Fecha de presentación: **07.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2115191**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.2009**

54 Título: **Fibra infundida con CNT y método para ello**

30 Prioridad:

03.01.2007 US 619327

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

11.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

11.12.2012

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, María Isabel

ES 2 392 558 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 método para ello

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para infundir nanotubos de carbono en una fibra precursora.

10 Antecedentes de la invención

15 Las fibras se usan para muchas aplicaciones diferentes en una amplia variedad de industrias, tales como las industrias de la aviación comercial, recreación, industrial y transporte. Las fibras usadas comúnmente para estas y otras aplicaciones incluyen fibra celulósica (por ejemplo, viscosa, rayón, algodón, etc.), fibra de vidrio, fibra de carbono y fibra arámdida, por nombrar algunas.

20 En muchos productos que contienen fibras, las fibras están presentes en la forma de un material compuesto (por ejemplo, fibra de vidrio, etc.). Un material compuesto es una combinación heterogénea de dos o más constituyentes que difieren en forma o composición en una escala macroscópica. Aunque el material compuesto presenta características que ningún constituyente posee solo, los constituyentes retienen sus identidades físicas y químicas dentro del material compuesto.

25 Dos constituyentes clave de un material compuesto incluyen un agente de refuerzo y una matriz de resina. En un material compuesto a base de fibras, las fibras son el agente de refuerzo. La matriz de resina mantiene las fibras en una posición y orientación deseada y también sirve como medio de transferencia de carga entre fibras dentro del material compuesto.

30 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 relativas a la resistencia, al material compuesto. Las fibras, por lo tanto, desempeñan un papel importante en la determinación de la conveniencia del material compuesto para una aplicación dada.

35 Para realizar el beneficio de propiedades de las fibras en un material compuesto, debe haber una buena interfase entre las fibras y la matriz. Esto se consigue por el uso de un recubrimiento superficial, referido típicamente como "apresto." El apresto proporciona toda una unión fisicoquímica importante entre la fibra y la matriz de resina y así presenta un impacto significativo sobre las propiedades mecánicas y químicas del material compuesto. El apresto se aplica a las fibras durante su fabricación.

40 Sustancialmente todo el apresto convencional presenta una resistencia interfacial menor que las fibras a que se aplica. Como consecuencia, la resistencia del apresto y su capacidad para resistir la tensión interfacial determinan por último la resistencia del material compuesto total. En otras palabras, usando apresto convencional, el material compuesto resultante no puede presentar una resistencia que sea igual a, o mayor que, la de la fibra. En la patente de EE.UU. 2004/245088 por ejemplo, se describe la producción de nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT, por sus siglas en inglés), en la que los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) dispuestos sobre la malla de fibras de cerámica están en la malla sólo de manera transitoria. A medida que crecen los SWCNT a partir de las partículas de catalizador se forman filamentos, los filamentos empiezan a unirse entre sí y forman haces. Bajo la fuerza de arrastre en el aparato, los haces se sacan de la malla cerámica. Los haces de los SWCNT se pueden aislar así en forma libre o depositar sobre una "superficie construida". Además, la malla cerámica es un elemento fijado dentro del aparato reactor de SWCNT y allí está.

50 Sumario de la invención

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

55 En la fibra infundida con CNT descrita en la presente memoria, los nanotubos de carbono son ""infundidos" a la fibra precursora. Como se usa en la presente memoria, el término "infundido" significa unido de manera física o de manera química e "infusión" significa el procedimiento de unión de manera física o de manera química. La unión física entre los nanotubos de carbono y la fibra precursora se cree que es debida, al menos en parte, a fuerzas de van der Waals. La unión química entre los nanotubos de carbono y la fibra precursora se cree que es un enlace covalente.

60 Sin tener en cuenta su verdadera naturaleza, la unión que se forma entre los nanotubos de carbono y la fibra precursora es bastante robusta y es responsable de que la fibra infundida con CNT pueda presentar o expresar propiedades o características de los nanotubos de carbono. Esto está en marcado contraste con algunos procedimientos de la técnica anterior, en los que los nanotubos se suspenden/dispersan en una disolución de

disolvente y se aplican, a mano, a la 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 agrupados se adhieren débilmente a la fibra y sus propiedades de nanotubo características se expresan débilmente, si es que lo hacen.

5 Los nanotubos de carbono infundidos descritos en la presente memoria funcionan eficazmente como una sustitución para "apresto" convencional. Se ha encontrado que los nanotubos de carbono infundidos son mucho más robustos molecularmente y desde una perspectiva de propiedades físicas que los materiales de apresto convencionales. Además, los nanotubos de carbono infundidos mejoran la interfase fibra a matriz en los materiales compuestos y, más en general, mejoran las interfases fibra a fibra.

15 La fibra infundida con CNT descrita en la presente memoria es similar a un material compuesto en el sentido de que sus propiedades serán una combinación de aquéllas de la fibra principal así como las de los nanotubos de carbono infundidos. Por consiguiente, las realizaciones de la presente invención proporcionan una manera de impartir las propiedades deseadas a una fibra que de otro modo carece de tales propiedades o las posee en insuficiente medida. Las fibras, por lo tanto, se pueden adaptar o lograr para satisfacer los requerimientos de una aplicación específica. De esta manera, se puede mejorar la utilidad y el valor de virtualmente cualquier tipo de fibra.

20 Según la realización ilustrativa de un procedimiento de formación de fibras infundidas con CNT, se sintetizan nanotubos en vez de la propia fibra precursora. Es importante que se sinteticen los nanotubos de carbono sobre la fibra precursora. Si no, los nanotubos de carbono llegarán a estar muy enredados y no tendrá lugar la infusión. Como se ve de la técnica anterior, los nanotubos de carbono no infundidos imparten poco, si algo, de sus propiedades características.

25 La fibra precursora puede ser cualquiera de una variedad de diferentes tipos 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 arámdida.

30 En la realización ilustrativa, los nanotubos se sintetizan en la fibra precursora por aplicación o infusión de un catalizador formador de nanotubos, tal como hierro, níquel, cobalto o una combinación de los mismos, a la fibra.

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

- 35 • Retirar el apresto de la fibra precursora;
- Aplicar catalizador formador de nanotubos a la fibra precursora;
- Calentar la fibra a la temperatura de síntesis de los nanotubos y
- 40 • Pulverizar plasma de carbono sobre la fibra precursora cargada de catalizador.

45 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 pared múltiple. En algunas realizaciones más, los nanotubos de carbono infundidos son una combinación de nanotubos de una sola pared y de pared múltiple. Hay algunas diferencias en las propiedades características de los nanotubos de una sola pared y de pared múltiple que, para algunos usos finales de la fibra, dictan la síntesis de un tipo o del otro tipo de nanotubo. Por ejemplo, los nanotubos de una sola pared pueden ser excelentes conductores de la electricidad mientras que los nanotubos de pared múltiple no.

50 Se pueden adaptar métodos y técnicas para formar nanotubos de carbono, como se describe en la Solicitud de Patente de EE.UU. en tramitación con la presente SN 10/455.767 (Publicación de Patente de EE.UU. N° 2004/0245088) para uso con el procedimiento descrito en la presente memoria. En la realización ilustrativa, se ioniza gas acetileno para crear un chorro de plasma de carbono frío. El plasma se dirige hacia la fibra precursora que soporta catalizador.

55 Como se indicó previamente, los nanotubos de carbono prestan sus propiedades características (por ejemplo, resistencia mecánica excepcional, resistividad eléctrica baja a moderada, alta conductividad térmica, etc.) a la fibra infundida con CNT. La extensión en la que la fibra infundida con CNT resultante expresa estas características es una función de la extensión y la densidad de revestimiento de la fibra precursora por los nanotubos de carbono.

60 En una variación de la realización ilustrativa, se usa infusión con CNT para proporcionar un procedimiento de enrollado de filamento mejorado. En esta variación, se forman nanotubos de carbono sobre fibras (por ejemplo, haz de hilo de grafito, fibra para hilar de vidrio, etc.), como se describió anteriormente y después se hacen pasar por un baño de resina para producir fibra infundida con CNT, impregnada con resina. Después de impregnación con resina, la fibra se coloca sobre la superficie de un mandril de rotación por un cabezal de suministro. La fibra después se

enrolla en el mandril en un patrón geométrico preciso de manera conocida.

El procedimiento de enrollamiento del filamento descrito anteriormente proporciona tuberías, tubos u otras formas como se producen de manera característica vía un molde macho. Pero las formas fabricadas a partir del procedimiento de enrollamiento del filamento descrito en la presente memoria difieren de las producidas vía procedimientos de enrollamiento de filamento convencionales. Específicamente, en el procedimiento descrito en la presente memoria, las formas se fabrican de materiales compuestos que incluyen fibras infundidas con CNT. Tales formas se beneficiarán por lo tanto de resistencia aumentada, etc., cuando se proporciona por las fibras infundidas con CNT.

Se puede usar cualquiera de una variedad de diferentes fibras principales para formar fibra infundida con CNT.

En los últimos tiempos, ha habido demanda de formas de fibra de carbono que fueran compatibles con un amplio intervalo de resinas y procedimientos. Y el material de apresto es un determinante importante de esta compatibilidad. Por ejemplo, el apresto es importante de manera crítica para proporcionar una distribución uniforme de fibra de carbono cortada en compuestos de moldeo de láminas (los SMC, por sus siglas en inglés), tal como se usan en algunos paneles de carrocería de automóviles.

A pesar de esta demanda de fibra de carbono y su aplicabilidad potencialmente amplia, la fibra de carbono ha sido conformada históricamente para compatibilidad con sólo resina epoxídica. La fibra de carbono infundida con CNT, cuando se produce según el método descrito en la presente memoria, estudia este problema proporcionando una fibra que se conforma con nanotubos infundidos, que proporciona la aplicabilidad amplia deseada con una variedad de resinas y procedimientos.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 representa un método para producir fibra infundida con CNT según la realización ilustrativa de la presente invención.

La FIG. 2 representa un sistema para poner en práctica el método ilustrativo para producir fibra infundida con CNT.

La FIG. 3 representa un sistema para enrollar filamento según una variación de la realización ilustrativa.

Descripción detallada

Los siguientes términos se definen para uso en esta Memoria Descriptiva, incluyendo las reivindicaciones adjuntas:

- Cardado – El procedimiento por el que las fibras se extienden en una película uniforme.
- Fibras cardadas – Fibras que se han cardado lo cual las abre.
- Tela - Un material de refuerzo hecho por tejeduría de hebras de hilos de fibras.
- Hebra de Filamentos Continuos - Un haz de fibras consta de muchos filamentos. También, cuando se refiere a fibra para hilar para pistola; un grupo de fibra o hilo de tipo cordel, que se alimenta por una pistola cortadora en un procedimiento de proyección simultánea.
- Fibra para hilar de Hebra Continua - Un haz de filamentos que se alimenta por una pistola cortadora en un procedimiento de proyección simultánea.
- Tejido - Una estructura textil plana producida por intercalado de hilos, fibras o filamentos.
- Fibra – Una unidad de material, natural o fabricado, que forma el elemento básico de tejidos y otras estructuras textiles.
- Orientación de la fibra - Alineación de las fibras en un no tejido o un material laminar de estera donde la mayoría de las fibras están en la misma dirección, dando como resultado una mayor resistencia en esa dirección.
- Patrón de Fibras – Fibras visibles en la superficie de los materiales laminares o moldeos; la medida del hilo y tejeduría de tela de vidrio.
- Filamento – Una sola fibra de una longitud indefinida o extrema, natural (por ejemplo, seda, etc.) o fabricada. Típicamente las fibras fabricadas de micrómetros de diámetro, son extruidas en filamentos que se convierten en hilo de filamento, fibra cortada o haz de hilo.

- Enrollado de Filamento – Un procedimiento que implica enrollar una hebra saturada de resina de filamento de vidrio alrededor de un mandril de rotación.
 - 5 • Hilo de Filamento - Un hilo compuesto por filamentos continuos montados con o sin torsión.
 - Infundir – Para formar un enlace químico.
 - Molde macho – Un molde convexo donde la superficie cóncava de la parte se define de manera precisa por la superficie del molde.
 - 10 • Matriz - El componente líquido de un material compuesto o material laminar.
 - Mandril – El núcleo alrededor del cual se enrolla fibra impregnada con papel, tejido o resina para conformar tuberías, tubos o recipientes; en extrusión, el dedo central de una tubería o boquilla de tubos.
 - 15 • Pultrusión - "Extrusión" invertida de fibra para hilar impregnada de resina en la fabricación de varillas, tubos y formas estructurales de una sección transversal permanente. La fibra para hilar, después de pasar por el tanque de inmersión de resina, se extrae por una boquilla para conformar la sección transversal deseada.
 - 20 • Resina – Un polímero líquido que, cuando se cataliza, cura a un estado sólido.
 - Fibra para hilar - La hebra suave de fibra cardada que ha sido retorcida, atenuada y liberada de material extraño preparatoria para hilado.
 - 25 • Apresto – Un tratamiento de superficie que se aplica a los filamentos inmediatamente después de su formación para el fin de fomentar una buena adhesión entre esos filamentos y la matriz, hasta el punto en que los filamentos se tienen que usar como agente de refuerzo en un material compuesto.
 - Proyección simultánea – El procedimiento de pulverizar fibras, resina y catalizador simultáneamente en un molde usando una pistola cortadora.
 - 30 • Hebras - Un haz primario de filamentos continuos (o mechas) combinados en una sola unidad compacta sin torsión. Estos filamentos (normalmente 51, 102 ó 204) se recogen juntos en las operaciones de conformación.
 - 35 • Cinta - un tejido o estera de refuerzo de anchura estrecha.
 - Haz de hilo - una hebra suelta de filamentos sin torsión.
 - Torsión – Un término que se aplica al número de vueltas y la dirección en que se vuelven dos hilos durante el procedimiento de fabricación.
 - 40 • Tejido de Fibra para Hilar de Tejido - Tejidos pesados tejidos de filamento continuo en forma de fibra para hilar. Normalmente en pesos entre 6×10^{-3} - 1×10^{-2} kg/m² (18-30 onzas por yarda cuadrada).
 - 45 • Hilo – Un término genérico para una hebra continua de fibras textiles, filamentos o material en una forma adecuada para hacer punto, tejeduría, trenzado o entrelazado para formar un tejido textil.
- Como indican las definiciones que se proporcionaron anteriormente, términos tales como "fibra," "filamento," "hilo," etc., tienen distintos significados. Pero para los fines de la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas y a menos que se indique de otro modo, el término "fibra" se usa en esta memoria descriptiva como un término genérico para referirse a filamento, hilo, haz de hilo, fibra para hilar, tejido, etc., así como fibra misma. La expresión "fibra infundida con CNT" se entiende por lo tanto que incluye "fibra infundida con CNT," "filamento infundido con CNT," "haz de hilo infundido con CNT," fibra para hilar infundida con CNT," etc.
- 55 La FIG. 1 representa un diagrama de flujo del procedimiento 100 para producir fibra infundida con CNT según la realización ilustrativa de la presente invención.
- El procedimiento 100 incluye las operaciones de:
- 60 • 102: Aplicar catalizador formador de nanotubos a la fibra precursora.
 - 104: Calentar la fibra precursora a una temperatura que sea suficiente para la síntesis de nanotubos de carbono.
 - 106: Pulverizar plasma de carbono sobre la fibra precursora cargada de catalizador.
- 65

Para fundir nanotubos de carbono en una fibra precursora, los nanotubos de carbono se sintetizan directamente sobre la fibra precursora. En la realización ilustrativa, esto se realiza por disposición de catalizador que forma nanotubos sobre la fibra precursora, como por la operación 102. Los catalizadores adecuados para formación de nanotubos de carbono incluyen, sin limitación, catalizadores de metales de transición (por ejemplo, hierro, níquel, cobalto, combinaciones de los mismos, etc.).

Como se describe además junto con la FIG. 2, el catalizador se prepara como una disolución líquida que contiene partículas de catalizador de nanotamaño. Los diámetros de los nanotubos sintetizados se relacionan con el tamaño de las partículas de metal.

En la realización ilustrativa, la síntesis de nanotubos de carbono se basa en un procedimiento de deposición química de vapor aumentada con plasma y tiene lugar a temperaturas elevadas. La temperatura es una función del catalizador, pero estará típicamente en un intervalo de aproximadamente 500 a 1.000°C. De acuerdo con esto, la operación 104 requiere calentar la fibra precursora a una temperatura en el intervalo mencionado para soportar síntesis de nanotubos de carbono.

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

Los nanotubos crecen en los sitios del catalizador de metal. La presencia del fuerte campo eléctrico que crea plasma puede afectar al crecimiento de los nanotubos. Estos es, el crecimiento tiende a seguir la dirección del campo eléctrico. Mediante ajuste adecuado la geometría de la pulverización de plasma y el campo eléctrico, se sintetizan los nanotubos de carbono alineados verticalmente (es decir, perpendicular a la fibra). En ciertas condiciones, incluso en ausencia de un plasma, los nanotubos muy espaciados mantendrán una dirección de crecimiento vertical dando como resultado una densa serie de tubos que parece una alfombra o bosque.

La FIG. 2 representa el sistema 200 para producir fibra infundida con CNT según la realización ilustrativa de la presente invención. El sistema 200 incluye la estación 202 de proporción de fibra y tensora, estación 208 esparcidora de fibra, estación 210 de eliminación de apresto, estación 212 de infusión con CNT, estación 222 para formar haces de fibra y bobina 224 de absorción de fibras, interrelacionadas como se muestra.

La estación 202 de proporción y tensión incluye la bobina 204 de proporción y el tensor 206. La bobina de proporción suministra la fibra 201 para el proceso; la fibra se tensa vía el tensor 206.

La fibra 201 se suministra a la estación 208 esparcidora de fibra. El esparcidor de fibra separa los elementos individuales de la fibra. Se pueden usar diversas técnicas y aparatos para esparcir la fibra, tal como tirar de la fibra por encima y por debajo de barras de diámetro uniforme, lisas, o por encima y por debajo de barras de diámetro variable o por encima de barras con hendiduras que se expanden de manera radial y un rodillo amasador, por encima de una barra vibratoria, etc. Extender la fibra aumenta la eficacia de las operaciones aguas abajo, tales como aplicación de catalizador y aplicación de plasma, por exposición de más superficie de fibra.

La estación 202 de proporción y tensión y la estación 208 esparcidora de fibra se usan de manera rutinaria en la industria de las fibras; a los expertos en la materia les será familiar su diseño y uso.

La fibra 201 se desplaza entonces a la estación 210 de eliminación de apresto. En esta estación, se retira cualquier "apresto" que esté en la fibra 201. Típicamente, la eliminación se realiza quitando el apresto de la fibra.

Se puede usar cualquiera de una variedad de medios de calentamiento para este fin, incluyendo, sin limitación, un calentador de infrarrojos, un horno de mufla, etc. En general, se prefieren métodos de calentamiento no de contacto. En algunas realizaciones alternativas, la eliminación del apresto se lleva a cabo de manera química.

La temperatura y el tiempo requeridos para quitar el apresto varían como una función de (1) el material de apresto (por ejemplo, silano, etc.) y (2) la identidad de la fibra 201 precursora (por ejemplo, vidrio, celulósica, carbono, etc.). Típicamente, la temperatura de eliminación es un mínimo de aproximadamente 650°C. A esta temperatura, puede llevar tanto como 15 minutos para asegurar una eliminación completa del apresto. Aumentar la temperatura por encima de una temperatura de eliminación mínima debería reducir el tiempo de eliminación. Se puede usar análisis termogravimétrico para determinar una temperatura mínima de eliminación por combustión para el apresto.

En cualquier caso, la eliminación del apresto es la etapa lenta del procedimiento de infusión con CNT total. Por esta razón, en algunas realizaciones, no se incluye una estación de eliminación del apresto en el propio procedimiento de infusión con CNT; más bien, la eliminación se realiza por separado (por ejemplo, en paralelo, etc.). De esta manera, se puede acumular una lista de fibras sin apresto y se enrolla para uso en una línea de producción de fibra infundida con CNT que no incluye una estación de eliminación de fibras. En tales realizaciones, se enrolla la fibra sin apresto en la estación 202 de proporción y tensión. Esta línea de producción se puede hacer funcionar a mayor velocidad

que una que incluya eliminación del apresto.

La fibra 205 sin apresto se suministra a la estación 212 de infusión con CNT, que es el “corazón” del procedimiento y el sistema representado en la FIG. 2. La estación 212 incluye la estación 214 de aplicación de catalizador, estación 216 precalentadora de fibra, estación 218 de pulverización de plasma y los calentadores 220 de fibra.

Como se representa en la FIG. 2, la fibra 205 sin apresto avanza primero a la estación 214 de aplicación de catalizador. En algunas realizaciones, la fibra 205 se deja enfriar previamente a la aplicación de catalizador.

En algunas realizaciones, el catalizador formador de nanotubos es una disolución líquida de partículas de tamaño nanómetro (por ejemplo, 10 nanómetros de diámetro, etc.) de un metal de transición. Los metales de transición típicos para uso en la síntesis de nanotubos incluyen, sin limitación, hierro, óxido de hierro, cobalto, níquel o combinaciones de los mismos. Estos catalizadores de metales de transición están fácilmente comercialmente disponibles en una variedad de suministradores, incluyendo Ferrotech de Nashua, NH. El líquido es un disolvente tal como tolueno, etc.

En la realización ilustrativa, se pulveriza la disolución catalítica, tal como por el pulverizador 214 de aire, sobre la fibra 205. En algunas otras realizaciones, el catalizador de metal de transición se deposita sobre la fibra precursora usando técnicas de evaporación, técnicas de deposición electrolítica, técnicas de inmersión en suspensión y otros métodos conocidos para los expertos en la materia. En algunas otras realizaciones, se añade el catalizador de metal de transición al gas de materia prima del plasma como una sal de metal, orgánica metálica, u otra composición activadora del transporte de la fase gaseosa. El catalizador se puede aplicar a temperatura ambiente en el entorno ambiente (ni se requiere vacío ni una atmósfera inerte).

La fibra 207 cargada de catalizador se calienta después en la estación 216 precalentadora de fibra. Para el procedimiento de infusión, la fibra se debería calentar hasta que se ablande. En general, una buena estimación de la temperatura de ablandamiento para cualquier fibra particular se obtiene fácilmente de fuentes de referencia, como se conoce por los expertos en la materia. En la medida en que esta temperatura no es conocida a priori para una fibra particular, se puede determinar fácilmente por experimentación. La fibra se calienta típicamente a una temperatura que está en el intervalo de aproximadamente 500 a 1.000°C. Se puede usar cualquiera de una variedad de elementos de calentamiento como precalentador de fibras, tales como, sin limitación, calentadores infrarrojos, un horno de mufla y similares.

Después de precalentar, la fibra 207 se hace avanzar finalmente a la estación de pulverización de plasma con las boquillas 218 de pulverización. Se genera un plasma de carbono, por ejemplo, haciendo pasar un gas que contiene carbono (por ejemplo, acetileno, etileno, etanol, etc.) por un campo eléctrico que es capaz de ionizar el gas. Este plasma de carbono frío se dirige, por las boquillas 218 de pulverización, a la fibra 207. La fibra se dispone dentro de aproximadamente 1 centímetro de las boquillas de pulverización para recibir el plasma. En algunas realizaciones, los calentadores 220 se disponen por encima de la fibra 207 en los pulverizadores de plasma para mantener la temperatura elevada de la fibra.

Después de la infusión con CNT, la fibra 209 infundida con CNT se vuelve a agavillar en el formador 222 de haces de fibras. Esta operación recombina las hebras individuales de la fibra, invierte de manera eficaz la operación de extensión que se realizó en la estación 208.

La fibra 209 infundida con CNT, en haces, se enrolla alrededor de la bobina 224 de fibras de absorción para almacenaje. La fibra 209 infundida con CNT está lista entonces para uso en cualquiera de una variedad de aplicaciones, incluyendo, sin limitación, para uso como el material de refuerzo en materiales compuestos.

Es digno de mención que algunas de las operaciones descritas anteriormente se debería realizar en atmósfera inerte o vacío, de manera que se requiere aislamiento medioambiental. Por ejemplo, si se tiene que quitar el apresto de la fibra, la fibra debe ser aislada medioambientalmente para que contenga gases liberados y evitar la oxidación. Además, el procedimiento de infusión se debería realizar en una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno, argón, etc.) para evitar la oxidación del carbono. Por conveniencia, en algunas realizaciones del sistema 200, el aislamiento medioambiental se proporciona para todas las operaciones, con la excepción de la proporción de fibra y el tensionamiento (al comienzo de la línea de producción) y retención de fibra (al final de la línea de producción).

La FIG. 3 representa una realización más de la invención en la que la fibra infundida con CNT se crea como una suboperación de un procedimiento de enrollamiento de filamento que se esté realizando vía el sistema 300 de enrollamiento de filamento.

El sistema 300 comprende fileta 302 de fibra, sección 226 de infusión de nanotubos de carbono, baño 328 de resina y mandril 332 de enrollamiento de filamento, interrelacionado 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 procedimientos de enrollamiento de filamento convencionales. De nuevo, el “corazón” del procedimiento y el sistema representado en la

FIG. 3 es la sección 226 de infusión de nanotubos de carbono, que incluye estación 208 pulverizadora de fibra, estación 210 de eliminación de apresto (opcional) y estación 212 de infusión con CNT.

5 La fileta 302 de fibra incluye los carretes 204 plurales de fibra precursora 201A por 201H. El grupo no retorcido de las fibras 201A a 201H se refiere colectivamente como "haz de hilo 303." Obsérvese que el término "haz de hilo" se refiere en general a un grupo de fibras de grafito y el término "fibra para hilar" normalmente se refiere a fibras de vidrio. En la presente memoria, el término "haz de hilo" significa que se refiere genéricamente a cualquier tipo de fibra.

10 En la realización ilustrativa, la fileta 302 soporta los carretes 204 en una orientación horizontal. La fibra de cada carrete 206 se desplaza por rodillos/tensores 206 situados de manera apropiada, pequeños, que cambian la dirección de las fibras a medida que salen de la fileta 302 y hacia la sección 226 de infusión de nanotubos de carbono.

15 Se entiende que en algunas realizaciones alternativas, la fibra enrollada que se usa en el sistema 300 es fibra infundida con CNT (es decir, producida por el sistema 200). En tales realizaciones, el sistema 300 opera sin la sección 226 de infusión de nanotubos.

20 En la sección 226, de infusión de nanotubos de carbono, se extiende el haz de hilo 303, se retira el apresto, se aplica catalizador formador de nanotubos, se calienta el haz de hilo y se extiende plasma de carbono sobre la fibra, como se describe junto con la FIG. 2.

25 Después de pasar por la sección 226 de infusión de nanotubos, el haz de hilo 307 infundido con CNT se suministra al baño 328 de resina. 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 resina-matriz comercialmente disponibles importantes incluyen poliéster de propósito general (por ejemplo, poliésteres ortoftálicos, etc.), poliéster mejorado (por ejemplo, poliésteres isoftálicos, etc.), epoxia y éster vinílico.

30 El baño de resina se puede enriquecer de una variedad de maneras, dos de las cuales se describen más adelante. En la realización ilustrativa, el baño 328 de resina se enriquece como un baño de rodillos de cuchilla rascadora en el que un cilindro de rotación pulido (por ejemplo, el cilindro 330) que se dispone en el baño recoge resina a medida que gira. La barra rascadora (no representada en la FIG. 3) presiona contra el cilindro para obtener un espesor de película de resina preciso sobre el cilindro 330 y empuja la resina en exceso de vuelta al baño. A medida que el haz de hilo 307 de fibra es arrastrado sobre la parte superior del cilindro 330, se pone en contacto la película de resina y se empapa. En algunas otras realizaciones, se realiza el baño 328 de resina como un baño de inmersión en el que el haz de hilo 307 de fibra se sumerge simplemente en resina y después de tira por una serie de limpiadores o rodillo que retira la resina en exceso.

40 Después de salir del baño 328 de resina, los haces de hilo 309 de fibra infundida con CNT, humedecida en resina, se hace pasar por diversos anillos, ojetes y típicamente un "peine" de múltiples púas (no representado) que se dispone detrás de un cabezal de suministro (no representado). El peine mantiene los haces 2309 de hilo de fibra separados hasta que se juntan en una banda combinada única en el mandril 332 de rotación.

45 Ejemplo

50 Se formó una fibra de carbono infundida con CNT según la realización ilustrativa. Se hizo pasar una corriente por fibra de carbono (la fibra precursora) para calentarla a aproximadamente 800°C para retirar material de apresto epoxídico. Se dejó enfriar después la fibra a temperatura ambiente y se dejó sujeta entre electrodos. Se aplicó un catalizador de ferro-fluido a la fibra usando una técnica de pulverización de aerosol. Se dejó secar la fibra y se cerró la cámara, se evacuó y se llenó con argón. Se hizo pasar una corriente por la fibra de carbono de nuevo para calentarla a aproximadamente 800 C para síntesis de nanotubos de carbono. Se generó un plasma de carbono de precursor de acetileno usando energía de microondas de 13,56 MHz usando un chorro de plasma de presión atmosférica. El gas portador en el chorro de plasma fue helio a 20 litros estándar por minuto (lem) y se proporcionó el argón a 1,2 lem. El chorro de plasma se fijó en un sistema de control de movimiento robótico que permitía que el chorro de plasma se desplazara por la longitud de la fibra a una velocidad entre 0,25 y 0,50 cm por segundo (6 y 12 pulgadas por minuto). La fibra infundida con CNT se dejó enfriar después a temperatura ambiente y se retiró de la cámara. La Microscopía Electrónica de Barrido mostró formación de nanotubos de carbono sobre la superficie de la fibra de carbono precursora.

60 Se tiene que entender que las realizaciones ya descritas son simplemente ilustrativas de la presente invención y que se pueden idear muchas variaciones de las realizaciones ya descritas por los expertos en la materia sin apartarse del alcance de la invención. Por ejemplo, en esta Memoria Descriptiva, se proporcionan numerosos detalles específicos para proporcionar una descripción cuidadosa y entendimiento de las realizaciones ilustrativas de la presente invención. Los expertos en la materia reconocerán, sin embargo, que la invención se puede poner en práctica sin uno o más de esos detalles o con otros métodos, materiales, componentes, etc.

Además, en algunos casos, no se muestran o describen con detalle estructuras conocidas, materiales u operaciones para evitar aspectos oscuros de las realizaciones ilustrativas. Se entiende que las diversas realizaciones mostradas en las Figuras son ilustrativas y no están representadas necesariamente a escala. La referencia por toda la memoria descriptiva a “una realización” o “algunas realizaciones” significa que un elemento, estructura, material o característica particular descrita junto con la realización o las realizaciones se incluye en al menos una realización de la presente invención, pero no necesariamente todas las realizaciones. Por consiguiente, los aspectos de la expresión “en una realización” o “en algunas realizaciones” en diversos sitios por toda la Memoria Descriptiva no están necesariamente todos referidos a la misma realización. Además, los elementos, estructuras, materiales o características particulares se pueden combinar de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método de infusión de nanotubos de carbono (los CNT) en una fibra precursora que comprende:
- 5 (a) extender esta fibra precursora antes de disponer un catalizador formador de nanotubos de carbono sobre una superficie de la fibra precursora, formándose de ese modo una fibra cargada de catalizador;
- (b) exponer dicha fibra precursora cargada de catalizador a un plasma de carbono, sintetizando de ese modo nanotubos de carbono directamente en dicha fibra precursora y
- 10 (c) volver a formar haces de la fibra precursora extendida después de sintetizar nanotubos de carbono en la misma.
2. El método según la reivindicación 1, en el que la operación de disposición de dicho catalizador en dicha fibra precursora comprende además:
- 15 (a) formar una disolución de dicho catalizador en un líquido;
- (b) pulverizar dicha disolución sobre dicha fibra precursora extendida.
- 20 3. El método según la reivindicación 1, que comprende además calentar dicha fibra después de disponer dicho catalizador sobre dicha fibra precursora, en el que dicha fibra se calienta a una temperatura de ablandamiento y/o que comprende además calentar dicha fibra después de disponer dicho catalizador sobre dicha fibra precursora, en el que dicha fibra se calienta a una temperatura que está entre aproximadamente 500 °C y 1.000 °C y/o en el que dicha fibra precursora es fibra de carbono y en el que el método comprende además calentar dicha fibra después de disponer dicho catalizador sobre dicha fibra precursora, en el que dicha fibra se calienta a aproximadamente 800°C.
- 25 4. El método según la reivindicación 1, que comprende además: aplicar resina a dicha fibra cargada de nanotubos de carbono.
- 30 5. El método según la reivindicación 4, que comprende además enrollar dicha fibra cargada de nanotubos de carbono alrededor de un mandril después de aplicar dicha resina y/o en el que dicha fibra precursora se selecciona del grupo que consiste en haz de hilo de grafito y fibra para hilar de vidrio.
- 35 6. El método según la reivindicación 1, que comprende además sintetizar una primera cantidad de dichos nanotubos de carbono sobre dicha fibra precursora, en el que dicha primera cantidad se selecciona de manera que dicha fibra cargada de nanotubos de carbono presente un segundo grupo de propiedades que difiera de un primer grupo de propiedades presentadas por dicha fibra precursora.
- 40 7. El método según la reivindicación 6, en el que dicho primer grupo de propiedades y dicho segundo grupo de propiedades incluyen al menos algunas de las mismas propiedades y en el que además un valor de al menos una de dichas mismas propiedades difiere entre dicho primer grupo y dicho segundo grupo.
- 45 8. El método según la reivindicación 6, en el que dicho segundo grupo de propiedades de dicha fibra cargada de nanotubos de carbono incluye una propiedad que no está incluida entre dicho primer grupo de propiedades presentadas por dicha fibra precursora.
- 50 9. El método según la reivindicación 1, que comprende además: depositar una primera cantidad de dichos nanotubos de carbono, en el que dicha primera cantidad se selecciona a fin de que el valor de al menos una propiedad seleccionada del grupo que consiste en resistencia a la tracción, Módulo de Young, densidad, conductividad eléctrica y conductividad térmica de dicha fibra cargada de nanotubos de carbono difiere del valor de al menos dicha propiedad de dicha fibra precursora.
- 55 10. El método según la reivindicación 1, que comprende además:
- retirar material de apresto de la fibra precursora;
- aplicar el catalizador formador de nanotubos de carbono a dicha fibra precursora después de eliminación del apresto;
- 60 calentar dicha fibra a al menos 500°C previamente a sintetizar nanotubos de carbono sobre dicha fibra precursora.

FIG. 1

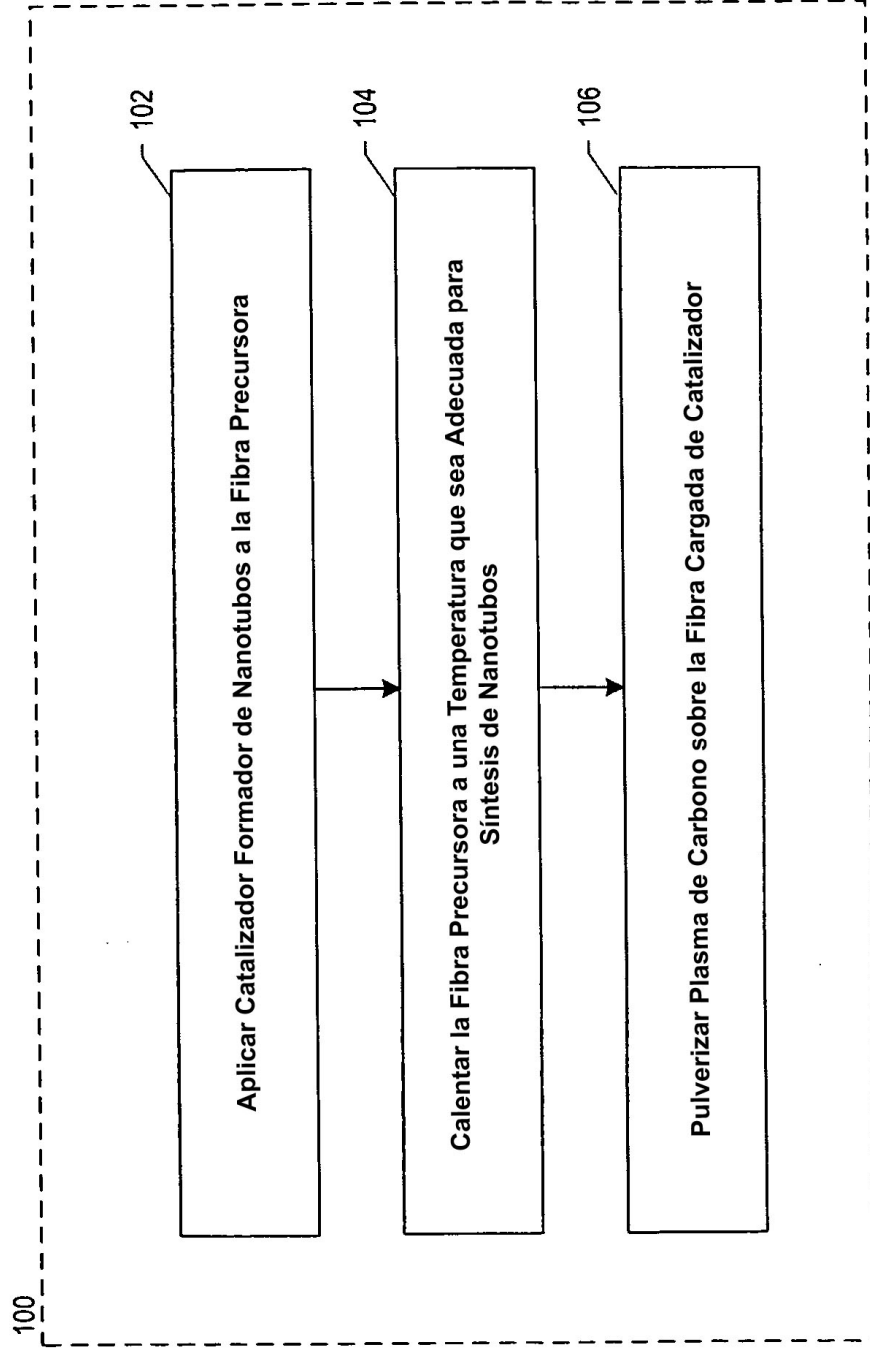


FIG. 2

200

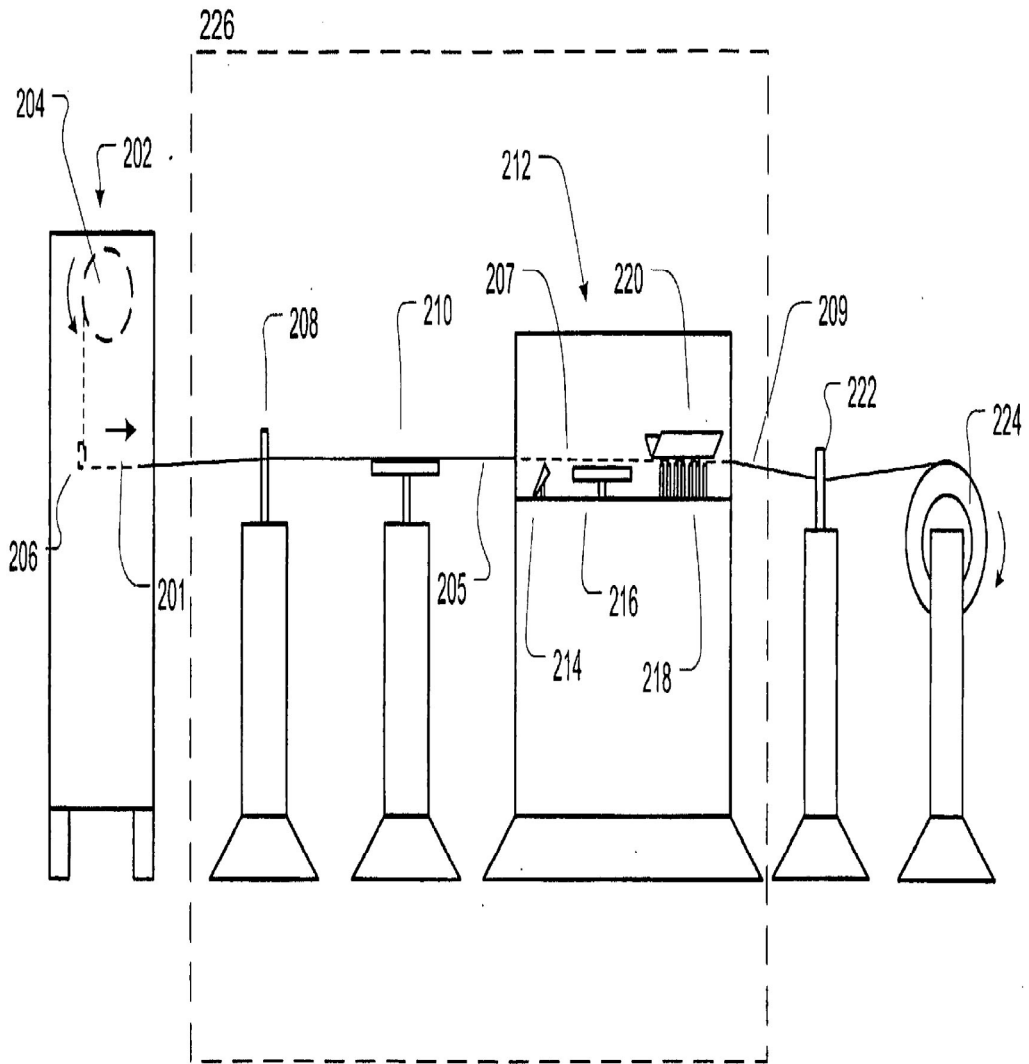


FIG. 3

