(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 537 211**

(51) Int. CI.:

C03C 25/10 (2006.01)
D06M 11/00 (2006.01)
D06M 23/08 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2010 E 10762006 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2417103**

(54) Título: **Cola para fibras que comprende nanopartículas**

(30) Prioridad:

11.08.2009 US 539578
10.04.2009 US 168502 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2015

(73) Titular/es:

APPLIED NANOSTRUCTURED SOLUTIONS, LLC (100.0%)
6801 Rockledge Drive
Bethesda, MD 20817-1877, US

(72) Inventor/es:

WAICUKAUSKI, JAMES, A.;
SHAH, TUSHAR, K.;
GALLO, CHRISTINA;
MALECKI, HARRY, C.;
ALBERDING, MARK, R. y
LEDFORD, JORDAN, T.

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Cola para fibras que comprende nanopartículas

Solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud provisional estadounidense con n.º de serie 61/168.502, presentada el 10 de abril de 2009.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a fibras que comprenden composiciones de encolado y a métodos relacionados.

Antecedentes de la invención

Los agentes de encolado son recubrimientos sobre fibras que pueden controlar muchas de las características de las fibras tales como la manera en que se comportarán las fibras durante el procesamiento y la manera en que las fibras funcionan como parte de un material compuesto. Se han desarrollado agentes de encolado de fibras para proporcionar una mejor resistencia interfacial cuando se usan en un material compuesto, para mejorar la lubricidad para evitar la abrasión de las fibras y para proporcionar propiedades antiestáticas, por ejemplo. El documento US 2006/0205304 A1 describe un sustrato que incluye un material fibroso en forma de lana mineral y/o fibras de vidrio de tipo de refuerzo y un recubrimiento proporcionado sobre al menos una parte de la superficie del material fibroso. La solicitud de patente PCT WO 2007/130979 A2 describe fibras nanorreforzadas y cables de fibras, materiales compuestos que incluyen las fibras nanorreforzadas y los cables y artículos de fabricación que incluyen los materiales compuestos.

Las nanopartículas presentan propiedades inusuales no compartidas con el material a granel de los mismos elementos. Aunque la incorporación de nanopartículas en formulaciones de encolado de fibras se ha investigado poco, un ejemplo notable es el uso de agentes de encolado a base de silano con nanopartículas para potenciar la resistencia del material compuesto. Tales formulaciones de encolado se han aplicado sobre fibras de vidrio y las fibras encoladas se han incorporado en materiales compuestos. Sería útil desarrollar formulaciones de encolado con nanopartículas para conferir otras características a las fibras encoladas y a los materiales compuestos que las incorporan.

Además, sería útil proporcionar una formulación de encolado de fibras que incorpore una estructura de nanopartículas que pueda dispersarse por toda la capa de cola y proporcionar una plataforma para preparar estructuras jerárquicas con la fibra como base. Tales fibras encoladas impregnadas de NP pueden reducir las etapas de procesamiento de la fibra requeridas para los tratamientos de fibras, incluyendo la funcionalización en relación con fibras encoladas en las que las NP no se incorporan en la capa de cola. La presente invención satisface estas necesidades y proporciona también ventajas relacionadas.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra el resultado de la aplicación de nanopartículas a una fibra disponible en el mercado una vez que se ha fabricado la fibra y se ha aplicado la cola.

La figura 2 muestra el resultado de la aplicación de nanopartículas durante la producción de fibras, según una realización ilustrativa de la presente invención.

La figura 3 muestra la aplicación de nanopartículas durante la producción de fibras, incluyendo un segundo agente de encolado, según una realización ilustrativa de la presente invención.

Sumario de la invención

En algunos aspectos, las realizaciones dadas a conocer en el presente documento se refieren a una fibra que comprende una formulación de encolado que incluye (1) una disolución de nanopartículas (NP) que incluye una dispersión de nanopartículas (NP) de metales de transición en un disolvente y (2) un primer agente de encolado de fibras. Las NP se dispersan por todo el primer agente de encolado de fibras tras la aplicación de la formulación de encolado de fibras a una fibra y la eliminación del disolvente. Las NP sirven como catalizador para el crecimiento de nanoestructuras adicionales sobre la fibra.

En otros aspectos, las realizaciones dadas a conocer en el presente documento se refieren a una fibra que incluye una cola dispuesta alrededor de la fibra. La cola incluye nanopartículas de metales de transición dispersas por toda

la cola.

Aún en otros aspectos, las realizaciones dadas a conocer en el presente documento se refieren a un método que incluye aplicar las formulaciones de encolado que incluyen NP a una fibra durante la fabricación de la fibra, eliminar el disolvente de la formulación aplicada y hacer crecer nanotubos de carbono sobre la fibra a partir de las NP.

También se da a conocer un método que incluye añadir una disolución de NP de metales de transición a una fibra recubierta con cola y cocer la cola. En tales realizaciones, la disolución de NP se añade antes de cocer la cola.

Descripción detallada

La presente invención se refiere, en parte, a una fibra que comprende formulaciones de encolado que incorporan nanopartículas (NP) de metales de transición junto con agentes de encolado convencionales. Cuando se usan en la fabricación de fibras, las formulaciones proporcionan un producto de fibra encolada que contiene las NP dispersas por todo el agente de encolado convencional, tal como se muestra a modo de ejemplo en la figura 2. La colocación de las NP sobre una fibra ya encolada, tal como se muestra en la figura 1, da como resultado la colocación de las nanopartículas sólo sobre la superficie de la cola. En contraposición, las NP en las formulaciones de encolado de la presente invención pueden dispersarse por toda la capa de cola para fibras, incluyendo NP en contacto de superficie con la propia fibra. Las propias NP pueden usarse, por ejemplo, como agentes de encolado secundarios, como catalizadores para la producción de nanoestructuras adicionales sobre la fibra y para conferir propiedades de conductividad eléctrica y térmica a la fibra. En algunas realizaciones, pueden añadirse capas de cola adicionales tras la capa de cola inicial que contiene las NP. Esta configuración se muestra a modo de ejemplo en la figura 3, que muestra una capa de cola secundaria aplicada sobre la primera capa de cola que contiene las NP. También son posibles otras configuraciones tales como una primera NP en una primera capa y una segunda NP en una segunda capa. También puede haber capas alternas de cola con y sin nanopartículas. Por ejemplo, puede haber una primera capa de cola que tiene una primera NP, una segunda capa de cola que no tiene NP y una tercera capa de cola que tiene la misma NP o una diferente.

Las fibras fabricadas con las formulaciones de encolado pueden usarse en filamentos, cables de fibras, materiales compuestos y en otras estructuras jerárquicas. Las NP presentes en una fibra encolada se usan para sintetizar nanoestructuras adicionales sobre la fibra tales como nanotubos de carbono, nanovarillas (nanocables), y similares. Las nanoestructuras también pueden servir como material de encolado para la fibra y/o para conferir propiedades deseadas cuando se incorporan en un material compuesto, tal como resistencia mejorada del material compuesto, propiedades de conductividad eléctrica o térmica, absorción de radiación, y similares.

La fibras encoladas fabricadas con las formulaciones de encolado de la invención pueden bobinarse y/o intercalarse en cables de fibras (hilos) y similares y empaquetarse para su transporte, permitiendo el procesamiento adicional de las fibras en aplicaciones aguas abajo en otras instalaciones. Por tanto, por ejemplo, un producto de fibra encolada que tiene nanopartículas de metales de transición dispuestas dentro de la cola puede enviarse/venderse como un producto de fibra encolada que está listo para la síntesis de nanotubos de carbono. Así como la cola convencional puede proteger a la fibra de las condiciones ambientales y ayudar a mantener la integridad de la fibra, las NP también pueden beneficiarse de la presencia de la cola convencional que las rodea. Por tanto, por ejemplo, las NP encapsuladas en agentes de encolado convencionales también se protegen de la exposición ambiental en grados variables, dependiendo de los otros agentes de encolado empleados.

Tal como se usa en el presente documento, el término “fibra” se refiere a cualquiera de una clase de materiales que incluyen filamentos continuos o materiales alargados diferenciados. Las fibras pueden hilarse dando lugar a filamentos, cordeles, cuerdas, hilos y similares, y usarse como componente de materiales compuestos, o apelmazarse dando lugar a láminas para obtener productos de papel o fieltro. Las fibras de la presente invención pueden incluir fibras naturales, así como fibras sintéticas compuestas por materiales orgánicos o inorgánicos. Las fibras pueden ser fibras de alta temperatura o fibras de baja temperatura, tal como reconoce un experto en la técnica. El término “fibra” puede usarse de manera intercambiable con el término “filamento.” Por tanto, las modificaciones realizadas en la fabricación de fibras tal como se da a conocer en el presente documento, son aplicables por igual también a otros materiales filamentosos. Las fibras de la presente invención pueden estar a cualquier escala incluyendo fibras a escala micrométrica y nanométrica.

Tal como se usa en el presente documento, el término “nanopartícula” o NP (en plural también NP), o equivalentes gramaticales del mismo, se refiere a partículas encoladas de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 nanómetros de diámetro esférico equivalente, aunque no es necesario que las NP sean de forma esférica. Las nanopartículas pueden presentar propiedades relacionadas con la cola que difieren de las observadas en partículas finas o materiales a granel. Las nanopartículas de la presente invención pueden servir como catalizadores para el crecimiento de nanoestructuras adicionales sobre las fibras encoladas, como material de encolado secundario en una fibra encolada, o pueden alterar las propiedades de conductividad eléctrica y/o térmica de una fibra encolada. Pueden observarse propiedades dependientes de la cola de las nanopartículas en las NP de la invención incluyendo, por ejemplo, confinamiento cuántico, resonancia de plasmón superficial local y superparamagnetismo.

Tal como se usa en el presente documento, el término “dispersión” cuando se usa en referencia a las NP en un disolvente, se refiere a suspensiones, coloides, o similares, de NP dispersas uniformemente por toda una fase de disolvente. Las NP dispersas uniformemente en el disolvente pueden permanecer suspendidas en la fase de disolvente sin sedimentación. Asimismo el término “dispersas” cuando se usa en referencia a las NP en un agente de encolado en el que se ha eliminado el disolvente, se refiere a la distribución sustancialmente uniforme de las NP por todo un agente de encolado curado dispuesto alrededor de una fibra. La distribución sustancialmente uniforme incluye las NP que están en contacto de superficie con la propia fibra.

Tal como se usa en el presente documento, el término “metal de transición” se refiere a cualquier elemento o aleación de elementos en el bloque d de la tabla periódica. Con respecto a las NP usadas en la presente invención como parte de una formulación de encolado, el término “metal de transición” también incluye NP de formas de sal del elemento de metal de transición de base tales como óxidos, carburos, nitruros, y similares.

Tal como se usa en el presente documento, el término “cola”, “agente de encolado”, “agente de encolado de fibras” o “formulación de encolado” se refiere colectivamente a materiales usados en la fabricación de fibras como recubrimiento de fibras para proteger la integridad de una fibra, proporcionar interacciones interfaciales potenciadas entre una fibra y una matriz en un material compuesto, y alterar y/o potenciar las propiedades físicas particulares de una fibra.

Tal como se usa en el presente documento, el término “nanoestructura” se refiere a una estructura que tiene al menos una dimensión medida en la escala de nanómetros de entre aproximadamente 0,1 nm y aproximadamente 500 nm. Las nanoestructuras incluyen, sin limitación, nanotubos de carbono, nanovarillas, nanocables, nanocopas, nanojaulas, nanofibras, nanocubiertas, nanoanillos, nanopilares, nanocopos, nanorresortes, nanopastillas y similares.

Tal como se usa en el presente documento, el término “nanotubo de carbono” (CNT, en plural también CNT) se refiere a cualquiera de varios alótropos de carbono de forma cilíndrica de la familia del fullereno incluyendo nanotubos de carbono de pared simple (SWNT), nanotubos de carbono de pared doble (DWNT), nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWNT). Los CNT pueden tener los extremos ocupados por una estructura de tipo fullereno o pueden tener los extremos abiertos. Los CNT incluyen aquellos que encapsulan otros materiales. Los CNT incluyen nanotubos de carbono funcionalizados tal como se conoce en la técnica, incluyendo por ejemplo, CNT fluorados y/o CNT oxidados.

Tal como se usa en el presente documento, el término “nanovarilla” o “nanocable” se refiere a nanoestructuras que tienen un grosor o diámetro de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50 nm y una longitud que es más larga. Por ejemplo, los nanocables pueden tener una razón de aspecto que es de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000, o más. Las nanovarillas pueden tener razones de aspecto que son de entre aproximadamente 10 y 100.

Tal como se usa en el presente documento, el término “cable de fibras” se refiere a un haz sin torsión de filamentos continuos. Tal como se conoce en la técnica, los cables se designan por el número de fibras filamentosas que contienen. Por ejemplo un cable 12K contiene aproximadamente 12.000 filamentos.

Tal como se usa en el presente documento, el término “material compuesto” se refiere a un material compuesto de dos o más materiales con propiedades físicas o químicas diferentes que permanecen separados y distintos a nivel macroscópico dentro de la estructura terminada. Las propiedades físicas o químicas de un material pueden conferirse a los otros materiales del material compuesto. En la presente invención, un material compuesto a modo de ejemplo incluye fibras encoladas en un material de matriz.

Tal como se usa en el presente documento, el término “material de matriz” se refiere a un material a granel que puede servir para organizar las fibras encoladas de la presente invención en orientaciones particulares, incluyendo orientación aleatoria. El material de matriz puede beneficiarse de la presencia de la fibra encolada confiriendo algunos aspectos de las propiedades físicas y/o químicas de la fibra encolada al material de matriz.

Se describe una formulación de encolado de fibras que incluye (1) una disolución de nanopartículas (NP) que comprende una dispersión de nanopartículas (NP) de metales de transición en un disolvente y (2) un primer agente de encolado de fibras. Las NP se dispersan por todo el primer agente de encolado de fibras tras la aplicación de la formulación de encolado de fibras a una fibra y la eliminación del disolvente. Las NP desempeñan una función seleccionada de un agente de encolado secundario, un catalizador para el crecimiento de nanoestructuras adicionales sobre la fibra, y combinaciones de los mismos.

La presente invención usa una formulación de encolado que incluye partículas de tamaño de nanómetros como una dispersión de nanopartículas para su aplicación a las fibras durante su fabricación. Las NP de la presente invención se proporcionan como una dispersión en cualquier disolvente apropiado que permita la formación de una suspensión

o dispersión coloidal de nanopartículas. El disolvente puede elegirse de modo que pueda eliminarse en condiciones adecuadas tales como calentamiento o a vacío, o una combinación de las mismas. Además de la compatibilidad con la formación de una suspensión o dispersión coloidal de nanopartículas, el disolvente puede elegirse por las características de solubilidad apropiadas de cualquier otro agente de encolado usado en la formulación así como por la compatibilidad química con las fibras que están recubriéndose. Los disolventes usados en las formulaciones de la invención pueden incluir, sin limitación, agua, acetona, hexano, alcohol isopropílico, tolueno, etanol, metanol, tetrahidrofurano (THF), ciclohexano o cualquier otro disolvente con polaridad controlada para crear una dispersión apropiada de nanopartículas.

Las NP en la formulación de encolado de la invención pueden estar presentes en un intervalo de entre aproximadamente el 0,5 y aproximadamente el 70 por ciento en peso de la formulación. Además, la cantidad de NP en la formulación puede ajustarse para garantizar la formación fácil de una monocapa de NP sobre el sustrato de fibras que está recubriéndose. La cantidad de NP puede depender de la cantidad relativa de otros agentes de encolado incluidos en la formulación. Por tanto, por ejemplo, la cantidad de NP puede expresarse como una razón con otros agentes de encolado en un intervalo de entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:400, o cualquier cantidad que garantice la formación fácil de una monocapa de NP sobre el sustrato de fibras. Un experto en la técnica reconocerá que la cantidad de NP usada puede depender de cuánta área superficial se cubrirá y de una densidad de cobertura deseada sobre una fibra para una aplicación de encolado particular. Otras consideraciones se refieren a las aplicaciones tras la fabricación de las fibras, tales como si las NP se usarán por las propiedades físicas o químicas particulares que confieren o si se usan como plataforma para sintetizar otras nanoestructuras jerárquicas. Cuando se usan como agente de encolado secundario, la cantidad de NP en la formulación puede estar en un intervalo de entre aproximadamente el 0,5 y el 70 por ciento en peso de la formulación, en una realización, y de entre aproximadamente el 0,5 y el 10 por ciento en peso en otra realización, incluyendo, por ejemplo, el 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 por ciento en peso y todos los valores entremedias. Cuando se usan como catalizador para el crecimiento de nanoestructuras adicionales, la cantidad de NP en la formulación puede estar en un intervalo de entre aproximadamente el 0,5 y aproximadamente el 5 por ciento en peso de la formulación, en una realización, y de entre aproximadamente el 0,01 y aproximadamente el 1 por ciento en peso en otra realización, incluyendo, por ejemplo, el 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0 por ciento en peso y todos los valores entremedias. En aplicaciones en las que las NP sirven como conductos para propiedades de conductividad eléctrica o térmica, la cantidad de NP en la formulación puede estar en un intervalo de entre aproximadamente el 0,5 y el 70 por ciento en peso de la formulación, en una realización, y de entre aproximadamente el 0,5 y el 10 por ciento en peso en otra realización, incluyendo, por ejemplo, el 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 por ciento en peso y todos los valores entremedias. En aplicaciones en las que las NP sirven como agentes de encolado secundarios, la cantidad de NP en la formulación puede estar en un intervalo de entre aproximadamente el 0,5 y el 70 por ciento en peso de la formulación, en una realización, y de entre aproximadamente el 0,5 y el 10 por ciento en peso en otra realización, incluyendo, por ejemplo, el 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 por ciento en peso y todos los valores entremedias.

En algunas realizaciones, la disolución de nanopartículas es una disolución coloidal de partículas de tamaño de nanómetros que tienen un diámetro de partícula de entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 100 nm en otra realización, y entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 30 nm en otras realizaciones. Cuando se usan como agente de encolado secundario, las NP pueden oscilar en tamaño entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 100 nm, y entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 30 nm en otra realización. Un experto en la técnica reconocerá que para aplicaciones para la síntesis de SWNT, las NP pueden oscilar en tamaño entre aproximadamente 0,05 nm y aproximadamente 2 nm. Aunque es posible obtener SWNT con tamaños de NP más grandes, los CNT generados también pueden contener cierta cantidad de DWNT o MWNT. En algunas aplicaciones, puede ser deseable tener mezclas de CNT. Los nanotubos de paredes múltiples son intrínsecamente metálicos y pueden ser útiles mezclas de DWNT y MWNT en aplicaciones de conducción térmica y/o eléctrica. En algunas realizaciones, cuando los MWNT son un producto deseado sobre la fibra, las NP pueden oscilar en tamaño entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 60 nm, en una realización, y entre aproximadamente 5 y aproximadamente 30 nm en otras realizaciones.

Las NP usadas en la invención incluyen un metal de transición. El metal de transición puede ser cualquier metal de transición del bloque d tal como se describió anteriormente. Además, las nanopartículas pueden incluir aleaciones y mezclas distintas de aleaciones de metales del bloque d en forma elemental o en forma de sal, y mezclas de las mismas. Tales formas de sal incluyen, sin limitación, óxidos, carburos y nitruros. Las NP de metales de transición a modo de ejemplo no limitativo incluyen Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au y Ag, y sales de los mismos y mezclas de los mismos. Los metales de transición útiles incluyen los que pueden servir como catalizadores para el crecimiento de nanoestructuras, tales como CNT, nanovarillas y nanocables, por ejemplo. Los catalizadores de CNT incluyen los metales de transición mencionados anteriormente. Se han usado Ag, Au, Ni, Pt, Si, InP, GaN, SiO_2, TiO_2, ZnO, MnO y SnO, por ejemplo, como molde para el crecimiento de nanocables y nanovarillas. Otras nanopartículas de metales de transición útiles incluyen, por ejemplo, Ti, para su uso como dopante estructural, Al en aplicaciones de conductividad de apantallamiento EMI, y Mg y Mn como electrolitos para electrodos en baterías o condensadores.

Las NP en la formulación de encolado de fibras de la presente invención pueden usarse en numerosas aplicaciones. Por ejemplo, las NP pueden usarse como agente de encolado secundario conjuntamente con otros agentes de encolado convencionales. El uso de partículas de metales de transición en particular, proporciona una oportunidad para la modificación tras la fabricación para alterar las características de encolado de la fibra. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el primer material de encolado de fibras puede eliminarse mientras se quedan las NP que se adhieren a la fibra. Especialmente en el caso en que una fibra tiene una fuerte interacción con las NP, la fibra encolada con nanopartículas recién generada puede beneficiarse del área superficial de alta efectividad de la nanopartícula para aumentar la interacción interfacial con un material de matriz en una estructura compuesta. En presencia o ausencia del primer agente de encolado de fibras, las NP pueden conferir propiedades específicas a un material compuesto que incorpora las fibras encoladas con la formulación de encolado de la presente invención. Por ejemplo, pueden usarse partículas eléctricamente conductoras para las características de conductividad eléctrica y las de apantallamiento EMI. De manera similar, pueden usarse partículas térmicamente conductoras para una conductividad térmica aumentada.

Las NP pueden seleccionarse por su capacidad para absorber longitudes de onda de radiación particulares. Tal absorción de radiación puede acoplarse a la conversión en formas de energía útiles tales como calor. El calor puede usarse en aplicaciones de transferencia térmica o en la preparación de los propios materiales compuestos. Como ejemplo de esta última aplicación, pueden usarse fibras que pueden absorber radiación de microondas, u otras longitudes de onda de radiación, para ayudar en el curado de materiales de matriz particulares. Por ejemplo, los materiales de matriz que pueden curar térmicamente en ocasiones pueden curar de manera irregular cuando se curan mediante calentamiento convencional. Mediante la incorporación de fibras encoladas con las formulaciones de encolado de la presente invención que incorporan NP que absorben radiación, el material de matriz puede calentarse simultáneamente a través de irradiación así como de calentamiento convencional para mejorar el curado uniforme de la matriz. Las NP también pueden usarse en aplicaciones de absorción solar usando tamaños de partícula y separaciones controladas para dirigirse a longitudes de onda de luz específicas. Este control del tamaño y la separación de las NP puede mejorar la absorción de luz y reducir la emisividad.

Tal como se describió brevemente antes, las NP se usan como catalizador para hacer crecer nanotubos de carbono sobre la fibra, así como otros materiales nanoestructurados tales como nanovarillas o nanocables. Los nanotubos de carbono que pueden construirse incluyen SWNT, DWNT, MWNT, y mezclas de los mismos. Con respecto a los SWNT, en particular, un experto en la técnica reconocerá que pueden usarse técnicas que permiten el control de la quiralidad de los nanotubos para generar SWNT con propiedades eléctricas específicas, tales como SWNT conductores, SWNT semiconductores y SWNT aislantes. Los nanotubos de carbono que crecen sobre las fibras pueden funcionalizarse adicionalmente mediante métodos conocidos en la técnica tales como oxidación o fluoración, por ejemplo. Los CNT que crecen sobre las fibras pueden tener los extremos ocupados o los extremos abiertos. Los CNT pueden hacerse crecer para encapsular otros materiales tales como materiales radiactivos o materiales útiles en la obtención de imágenes. Un experto en la técnica también reconocerá la capacidad de usar nanotubos de carbono como plataforma para la producción adicional de materiales nanoestructurados. Por ejemplo, los CNT pueden usarse como moldes para el crecimiento de nanovarillas y nanocables. Los CNT que crecen sobre las fibras pueden servir como cola para fibras y pueden conferir características útiles en materiales compuestos que incorporan tales fibras funcionalizadas con CNT, tales como resistencia a la tracción potenciada y conductividades eléctrica y térmica potenciadas.

En algunas realizaciones, las NP, o tal como se describió anteriormente los CNT, pueden usarse en la producción de nanovarillas o nanocables. Las nanovarillas o nanocables a modo de ejemplo incluyen, sin limitación SiC, CdS, B_4C, ZnO, Ni, Pt, Si, InP, GaN, SiO_2 y TiO_2. El SiC puede hacerse crecer, por ejemplo, usando catalizadores de NP a base de cromo, níquel, hierro o combinaciones de los mismos usando técnicas de deposición química en fase de vapor (CVD) con carbono, silicio e hidrógeno elementales. Para procedimientos a modo de ejemplo, véase la patente estadounidense n.º 6.221.154. Por ejemplo, pueden usarse NP de oro para la síntesis de nanovarillas o nanocables de CdS. Pueden usarse catalizadores a base de hierro y molibdeno en la preparación de una variedad de productos de nanovarillas de carburo incluyendo, por ejemplo, carburos de titanio, silicio, niobio, hierro, boro tungsteno, molibdeno, zirconio, hafnio, vanadio, tántalo, cromo, manganeso, tecnecio, renio, osmio, cobalto, níquel, un elemento de la serie de los lantánidos, escandio, itrio, lantano, cinc, aluminio, cobre, germanio y combinaciones de los mismos. Los procedimientos para la producción de tales carburos utilizan técnicas de CVD térmica tal como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.997.832. Pueden usarse varios procedimientos catalizados por metales de transición para la producción de nanovarillas o nanocables de óxido de cinc usando técnicas de CVD térmica y potenciada por plasma.

Las formulaciones de encolado usadas en la presente invención también incluyen un primer agente de encolado de fibras. Los agentes de encolado pueden ser cualquier agente de encolado convencional conocido en la técnica. Las funciones de los agentes de encolado incluyen proteger la fibra de condiciones ambientales tales como degradación oxidativa, humedad, luz, y similares. Con la mayoría de los agentes de encolado o como agente de encolado complementario se incluyen prepolímeros y compuestos orgánicos difuncionales para facilitar la polimerización cruzada con una matriz de resina dada. Puede usarse cualquier número de agentes de encolado en combinación y dependerá del uso final de la fibra y de las propiedades físicas o químicas de la fibra. Los agentes de encolado de

fibras a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, agentes de encolado a base de silano, polímeros modificados con cadenas de silano, junto con prepolímeros diseñados para crear polimerización cruzada con matrices de resina particulares. Para las aplicaciones para fibras de vidrio, en particular, los agentes de encolado pueden incluir, alcoxisilanos, por ejemplo, y otros grupos funcionales reactivos sobre otras estructuras principales a base de silicio, tales como siloxanos. Para las aplicaciones para fibras cerámicas en particular, los agentes de encolado incluyen agentes a base de sulfona tal como se describe en la patente estadounidense número 5.093.155, y silanoles usados conjuntamente con agentes de acoplamiento orgánicos difuncionales, tal como se da a conocer en la patente estadounidense número 5.130.194. En la patente estadounidense número 5.173.367 se describe un sistema de encolado de dos capas para fibras cerámicas y otras; este sistema de dos capas incluye una capa que tiene un óxido metálico y un compuesto de titanio y una segunda capa de un policarbosilano o polisilazano. La patente estadounidense número 6.251.520 describe el uso de acrilatos y metacrilatos para su uso con fibras sensibles a la humedad, especialmente fibras cerámicas. Las fibras orgánicas pueden emplear cualquier polímero a base de compuestos orgánicos o inorgánicos como agente de encolado. La elección exacta de agentes de encolado viene guiada por la naturaleza química de la fibra y la matriz con la que interconectará la fibra. Otras consideraciones incluyen la aplicación particular para la fibra y/o el material compuesto y las condiciones ambientales a las que se expondrá la fibra y/o el material, tales como calor, humedad, y similares. Tal como se describió anteriormente, los agentes de encolado pueden proporcionar propiedades antiestáticas, lubricantes y otras propiedades útiles.

Las formulaciones de encolado usadas en la presente invención pueden incluir componentes adicionales tales como tensioactivos, incluyendo tensioactivos no iónicos, zwitteriónicos, iónicos. Los tensioactivos iónicos incluyen tensioactivos catiónicos y tensioactivos aniónicos. Las formulaciones de encolado también incluyen disolventes, tales como agua y/o disolventes a base de compuestos orgánicos convencionales. Estos disolventes se emplean generalmente para proporcionar un medio para recubrir de manera uniforme los elementos del agente de encolado sobre la fibra. El disolvente se elimina normalmente en una etapa de curado.

El primer agente de encolado de fibras puede estar presente en la formulación en un intervalo de entre aproximadamente el 0,01 y aproximadamente el 5 por ciento en peso de la formulación. Por ejemplo, el primer agente de encolado de fibras puede estar presente en el 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0 por ciento en peso de la formulación, incluyendo todos los valores entremedias.

Según algunas realizaciones, las formulaciones de encolado usadas en la invención pueden aplicarse a una fibra, puede eliminarse el disolvente y pueden curarse los agentes de encolado para proporcionar una fibra encolada. Por tanto, la presente invención proporciona una fibra que incluye una cola dispuesta alrededor de la fibra, en la que la cola incluye nanopartículas de metales de transición dispersas por toda la cola. Tal como se muestra en la figura 2 y se describió anteriormente, las NP dispersas en la cola incluyen NP en contacto de superficie con la fibra. Esto puede ser útil cuando las NP se usan como catalizadores para generar nanoestructuras adicionales sobre la superficie de la fibra. En algunas realizaciones, el contacto de superficie entre la fibra y las NP puede proporcionar un medio para la formación de enlaces covalentes o interacciones distintas a enlaces eficaces, tales como interacciones de van der Waals entre las nanoestructuras incipientes y la fibra. Con el fin de obtener resultados similares con fibras comerciales a las que ya se ha aplicado la cola, tendrían que añadirse etapas de procesamiento adicionales tales como una etapa de eliminación de cola y una etapa de deposición de catalizador. Cuando una fibra parental es sensible a las condiciones ambientales, la aplicación de las NP durante la aplicación de la cola es particularmente útil.

Las fibras a las que puede aplicarse la disolución de nanopartículas como cola o como complemento a la cola ya existente incluyen, sin limitación, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de cerámica, fibras de aramida y otras fibras orgánicas, fibras metálicas y combinaciones de las mismas. Las fibras particulares incluyen, por ejemplo, de carbono (basadas en as4 y IM7, brea y PAN), vidrio (tipos E, S, D, C, R, A), Kevlar, alúmina (Nextel) y SiC. La fibra encolada puede incorporarse en un cable de fibras. En algunas realizaciones, el cable de fibras puede incorporar un único tipo de fibra encolada, mientras que en otras realizaciones, el cable de fibras puede incluir dos o más tipos de fibras encoladas. Todavía en realizaciones adicionales, las fibras de la presente invención pueden incorporarse en un material compuesto que comprende un material de matriz. Tal material de matriz puede incluir, sin limitación, resina epoxídica, poliéster, éster vinílico, polieterimida, poliéter cetona cetona, poliftalamida, poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliimida, fenol-formaldehído y bismaleimida, por ejemplo. La incorporación en el material de matriz puede incluir las fibras en forma de cable. Tal como se describió anteriormente, las fibras que tienen cola con NP dispuestas por toda la cola pueden usarse para sintetizar nanoestructuras adicionales antes de la incorporación en un material de matriz. Tales nanoestructuras también pueden servir como agentes de encolado de fibras.

La presente invención también proporciona un método que incluye aplicar las formulaciones de encolado descritas en el presente documento a una fibra durante la fabricación de la fibra, eliminar el disolvente de la formulación de encolado aplicada y hacer crecer nanotubos de carbono sobre la fibra a partir de las NP. Por ejemplo, para formar una fibra de vidrio encolada, se extrae vidrio fundido a través de un troquel que ajusta las dimensiones de la fibra. Se deja que la fibra se enfríe tras extraerse y se añade la formulación de encolado a la fibra cuando se enfría. Tras la adición de la formulación de encolado, se calienta o “se cuece” la fibra para vaporizar de manera instantánea el agua u otros disolventes.

La aplicación de la formulación de encolado puede llevarse a cabo pulverizando la formulación de encolado o mediante técnicas de baño de inmersión. La aplicación de la formulación de encolado a la fibra puede incorporarse en un procedimiento continuo para la producción de fibras encoladas. Puede emplearse un procedimiento de múltiples fases cuando se crea la cola a través de reacciones químicas sobre la superficie de la fibra. Pueden aplicarse múltiples agentes de encolado secuencialmente o de una vez. En algunas realizaciones, el agente de encolado que contiene las NP puede aplicarse primero para garantizar el contacto entre las NP y la superficie de la fibra. En otras realizaciones, el agente de encolado que contiene las NP puede aplicarse tras cualquier número de otros agentes de encolado. En funcionamiento, la fibra extraída puede alimentarse al interior de un baño de inmersión y posteriormente enviarse a una cámara de vacío y/o calentamiento para eliminar el disolvente de la formulación de encolado. La fibra con cola curada puede bobinarse, procesarse para dar lugar a cables de fibras, incorporarse en materiales compuestos, o similares.

Tal como se describió anteriormente, la cola puede “curarse” mediante la eliminación del disolvente de la formulación de encolado. Esto puede llevarse a cabo a vacío, mediante calentamiento, o combinaciones de las dos técnicas. Las condiciones exactas para la eliminación del disolvente dependerán de la naturaleza del disolvente que está eliminándose y de la sensibilidad de la fibra a temperaturas elevadas, por ejemplo. Las temperaturas para curar pueden oscilar, por ejemplo, desde 40ºC-110ºC durante 1-24 horas. Puede usarse cualquier otra temperatura según sea necesario para crear y/o hacer reaccionar cualquier grupo reactivo para la reticulación del/de los agente(s) de encolado consigo mismo y/o con la matriz de resina.

Con respecto al procesamiento adicional para producir CNT, por ejemplo, ya no son necesarias las etapas realizadas en la producción convencional de fibras funcionalizadas con CNT cuando se emplean las formulaciones de encolado de la presente invención. En particular, en algunos procedimientos usados para hacer crecer nanotubos de carbono sobre fibras se incluye una etapa de adición de catalizador y una etapa de tratamiento de superficie de la fibra antes de la adición del catalizador, tal como la eliminación de la cola. Puesto que las NP de catalizador se han añadido a la fibra integradas con la cola, estas etapas adicionales pueden omitirse del procedimiento de crecimiento del nanotubo de carbono. La ausencia de estas operaciones de procesamiento puede ayudar a mantener una superficie de fibra en un estado más prístino o sin contaminar. Además, las NP de metales de transición en las formulaciones de encolado de la presente invención facilitan una distribución uniforme alrededor de la fibra, incluyendo el contacto de superficie directamente sobre la fibra.

Tal como se representa en la figura 1, cuando se introducen nanopartículas en fibras ya encoladas, las NP tienden a residir sobre la superficie de la cola. En la medida en que el crecimiento de nanotubos de carbono fuese a producirse a partir de partículas que residen sobre la superficie de la cola, puede que se logren pocos, si se obtiene alguno, de los beneficios que de otro modo podrían conferirse a partir de la presencia de nanotubos de carbono sobre la fibra (por ejemplo, resistencia mejorada de cualquier material compuesto de la fibra que se produce finalmente, etc.).

La figura 2 representa la aplicación de la formulación de encolado durante la fabricación de la fibra. Puesto que la formulación de encolado que incorpora NP se aplica durante la fabricación de la fibra, las nanopartículas se distribuyen bien, adhiriéndose muchas de las partículas a la superficie de la fibra. En la medida en que los nanotubos de carbono crecen a partir de las nanopartículas que se adhieren a la superficie de la fibra, el material compuesto de fibra resultante presentará resistencia y rigidez mejoradas (especialmente en la dirección transversal del material compuesto), así como tenacidad y resistencia a la fatiga mejoradas. Además, los materiales compuestos de fibra producidos a partir de fibras tratadas según las formulaciones de encolado dadas a conocer en el presente documento presentan propiedades térmicas y conductividad eléctrica mejoradas.

Los CNT que crecen sobre las fibras de la presente invención pueden obtenerse mediante técnicas conocidas en la técnica incluyendo, sin limitación, técnicas de CVD potenciada por plasma, térmica o de microcavidades, ablación láser, descarga de arco y monóxido de carbono a alta presión (HiPCO). Durante la CVD, en particular, la fibra encolada con NP de metales de transición, puede usarse directamente. En algunas realizaciones, se elimina cualquier agente de encolado convencional durante la síntesis de CNT. En otras realizaciones, no se eliminan otros agentes de encolado, pero no dificultan la síntesis de CNT debido a la difusión de la fuente de carbono a través de la cola. Los diámetros de los CNT que se hacen crecer están dictados por el tamaño de las NP tal como se describió anteriormente. En algunas realizaciones, se calienta el sustrato de fibra encolada hasta entre aproximadamente 550 y aproximadamente 750ºC para facilitar la síntesis. Para iniciar el crecimiento de CNT, se combinan dos gases en el reactor: un gas de proceso tal como amoniaco, nitrógeno o hidrógeno, y un gas que contiene carbono, tal como acetileno, etileno, etanol o metano. Los CNT crecen en los sitios de las NP de metales de transición. Sin restringirse a la teoría, se hace reaccionar el gas que contiene carbono en la superficie de la partícula de catalizador, y se transporta el carbono hacia los bordes de la partícula, donde forma los CNT. Las NP pueden atravesar el borde delantero del CNT en crecimiento en algunas realizaciones. En otras realizaciones, las NP pueden permanecer en la base del CNT sobre el sustrato de fibra. Un experto en la técnica reconocerá que la disposición de las NP durante el crecimiento de CNT puede depender de la adhesión entre la partícula de catalizador y la fibra.

En algunas realizaciones, el crecimiento por CVD está potenciado por plasma. Puede generarse un plasma

proporcionando un campo eléctrico durante el proceso de crecimiento. Los CNT que crecen en esas condiciones pueden seguir la dirección del campo eléctrico. Por tanto, mediante el ajuste de la geometría del reactor, pueden hacerse crecer nanotubos de carbono alineados verticalmente de manera radial alrededor de una fibra cilíndrica. En algunas realizaciones, no se requiere plasma para el crecimiento radial alrededor de la fibra.

El procesamiento adicional de las fibras encoladas incluye incorporar la fibra en un cable de fibras y/o en materiales compuestos. Tales fibras pueden incluir las NP u otras nanoestructuras ensambladas con la ayuda de NP como catalizador o simiente de crecimiento. Los cables de fibras pueden prepararse directamente a partir de un material de fuente de cables o mediante la intercalación de fibras encoladas. Cuando se prepara un cable directamente a partir de un material de fuente de cables, el cable de fibras puede extenderse para exponer las fibras individuales. Mientras se mantiene la tensión, pueden tratarse las fibras extendidas con las formulaciones de encolado descritas en el presente documento. Por tanto, los procedimientos aplicados a la producción de fibras individuales pueden aplicarse igual de bien a materiales ya en forma de cable.

Cuando se incorpora una fibra que se ha tratado con las formulaciones de encolado descritas en el presente documento en un material de matriz para formar un material compuesto, pueden emplearse técnicas convencionales para la formación del material compuesto. Pueden introducirse matrices de resinas que requieren curado térmico en una cámara de calentamiento. Tal como se describió anteriormente, las NP u otras nanoestructuras obtenidas ayudan en el curado del material de matriz mediante irradiación u otra técnica que potencia el calentamiento. Los materiales compuestos pueden formarse a través de técnicas de mezclado conocidas en la técnica y pueden acoplarse con extrusión, pultrusión, moldeo, y similares dependiendo del artículo que esté formándose y del estado del material de matriz que esté usándose. La fabricación del material compuesto puede llevarse a cabo con apilamiento convencional o cualquier otro procedimiento necesario para crear materiales compuestos basados en fibras/resina/nanomateriales y procesamiento de infusión de resina, tal como arrollamiento de filamentos o moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (VARTM), por ejemplo.

En realizaciones adicionales, la presente invención proporciona un método que incluye añadir una disolución de NP de metales de transición a una fibra recubierta con cola y cocer la cola, en el que la disolución de NP se añade antes de “cocer” la cola. En tales realizaciones, la formulación de encolado no contiene las NP, sino que más bien las NP se añaden por separado, pero antes de curar la cola. Esto permite que las NP se distribuyan por todo el material de encolado antes del procesamiento final de la cola al estado curado.

Se entiende que las modificaciones que no afectan sustancialmente a la actividad de las diversas realizaciones de esta invención también se incluyen dentro de la definición de la invención proporcionada en el presente documento. Por consiguiente, se pretende que los siguientes ejemplos ilustren pero no limiten la presente invención.

EJEMPLO I

Aplicación de una cola para fibras que comprende un catalizador de crecimiento de CNT de nanopartículas

Este ejemplo muestra la aplicación de una formulación de encolado a fibras de vidrio.

Se aplica una concentración volumétrica de NP:disolución de encolado 1:200 (1 parte de disolución (a base de agua) de catalizador a base de hierro coloidal, 200 partes de disolución de encolado que contiene cola de silano al 0,5% en agua) en un procedimiento de inmersión de formación de vidrio posterior para aplicar el recubrimiento de cola. Se reúnen las fibras en forma de cable sobre una bobina y se cuecen las fibras bobinadas durante 12 horas en un horno a 120ºC para eliminar el agua y “curar” el recubrimiento de cola.

A lo largo de toda esta solicitud se ha hecho referencia a diversas publicaciones.

Aunque la invención se ha descrito con referencia a las realizaciones dadas a conocer, los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que los ejemplos específicos y los estudios detallados anteriores son sólo ilustrativos de la invención. Por consiguiente, la invención sólo está limitada por las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Fibra que comprende una formulación de encolado dispuesta alrededor de la fibra, en la que la formulación de encolado comprende nanopartículas de metales de transición dispersas por toda la formulación de encolado y las nanopartículas de metales de transición comprenden un catalizador para el crecimiento de nanotubos de carbono adicionales, y nanotubos de carbono que crecen a partir de las nanopartículas de metales de transición.

2. Fibra según la reivindicación 1, en la que la fibra se incorpora en un material compuesto que comprende un material de matriz.

3. Fibra según la reivindicación 1, en la que las nanopartículas de metales de transición tienen un diámetro de partícula de entre 1 nm y 30 nm.

4. Fibra según la reivindicación 1, en la que las nanopartículas de metales de transición se seleccionan del grupo que consiste en Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, Ag, sales de los mismos, y mezclas de los mismos.

5. Método que comprende:

aplicar una formulación de encolado a una fibra durante la fabricación de la fibra, comprendiendo la formulación de encolado una dispersión de nanopartículas (NP) de metales de transición en un disolvente en un intervalo de entre aproximadamente el 0,01 y aproximadamente el 5 por ciento en peso de la formulación y las nanopartículas de metales de transición comprenden un catalizador para el crecimiento de nanotubos de carbono adicionales, eliminar el disolvente de la formulación aplicada y hacer crecer nanotubos de carbono sobre la fibra a partir de las nanopartículas de metales de transición.

6. Método según la reivindicación 5, que comprende además incorporar la fibra en un cable de fibras.

7. Método según la reivindicación 5, que comprende además incorporar la fibra en un material de matriz para formar un material compuesto.

8. Método según la reivindicación 5, en el que las nanopartículas de metales de transición tienen un diámetro de partícula de entre 1 nm y 30 nm.

9. Método según la reivindicación 5, en el que las nanopartículas de metales de transición se seleccionan del grupo que consiste en Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, Ag, sales de los mismos, y mezclas de los mismos.

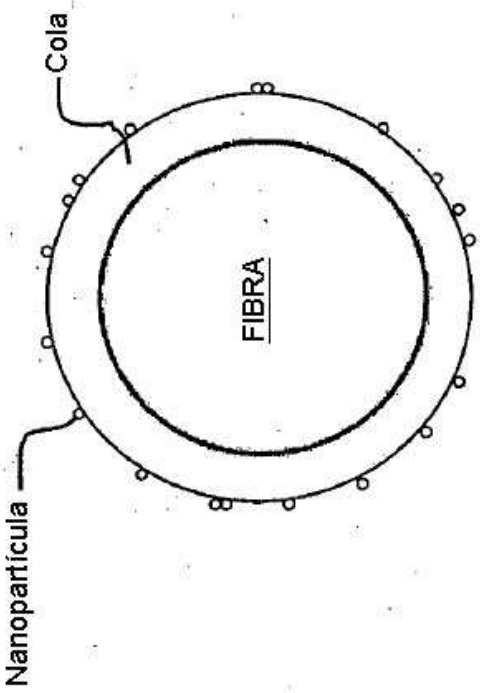

FIGURA 1

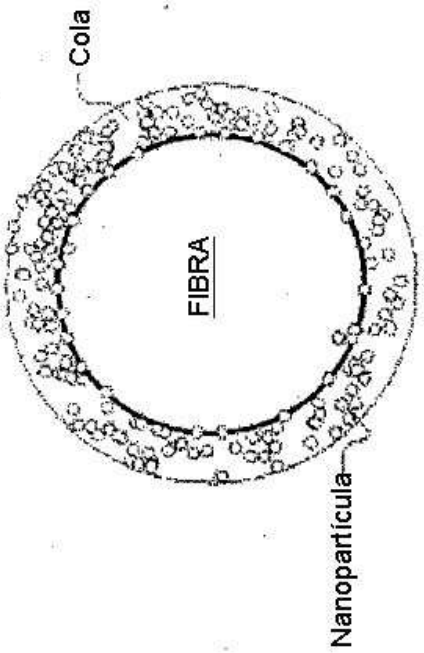

FIGURA 2

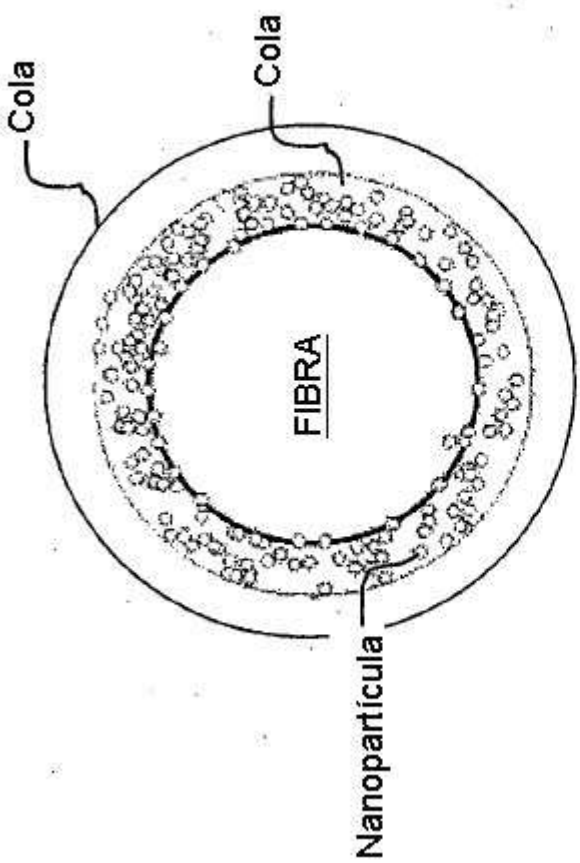

FIGURA 3