(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 571 138**

(51) Int. Cl.:

C23C 16/26 (2006.01)
C23C 16/54 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2008** **E 08737107 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016** **EP 2165004**

(54) Título: **Procedimiento continuo de preparación y recogida de películas de nanotubos que son soportados por un sustrato**

(30) Prioridad:

28.04.2007 GB 0708294

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.05.2016

(73) Titular/es:

Q-FLO LIMITED (100.0%)
University of Cambridge Department of Materials Sciences&Metallurgy Pembroke Street
Cambridge CB2 3QZ, GB

(72) Inventor/es:

PICK, MARTIN;
FRASER, STUART;
WINDLE, ALAN HARDWICK;
SCHMIDT, RONALD y
MOTTA, MARCELO

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 571 138 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento continuo de preparación y recogida de películas de nanotubos que son soportados por un sustrato

La presente invención se refiere a la recolección de nanotubos de carbono, de modo preferente bajo la forma de un aerogel cultivado en un reactor de Deposición de Vapores Químicos (CVD) de alta temperatura. La recolección se lleva a cabo mediante la deposición del aerogel de nanotubos en continuo o en discontinuo sobre una cinta móvil.

El reactor mencionado anteriormente es, de modo preferente, un tubo de vidrio alargado materializado en un tubo de 90 milímetros de diámetro y de 1,5 metros de longitud. Cuando en operación, el reactor contiene gases inflamables y artefactos mantenidos a alta temperatura. Es necesario disponer una cámara de recolección construida al efecto en el extremo de salida del reactor a través del cual el aerogel mencionado anteriormente pueda ser retirado a medida que es producido.

La cámara de recolección está provista de un canal abierto por un extremo con unas estructuras internas que permiten una recolección sin trabas de los productos de nanotubo de carbono que es un aerogel en el caso de la presente invención.

Mediante la utilización de una combinación de un flujo de gas a través del reactor y de un sustrato en movimiento continuo situado próximo a la salida de la cámara de recolección mencionada anteriormente en el extremo de salida de un horno, resulta posible la deposición y recogida continuas del aerogel de nanotubos. El procedimiento de paso de un sustrato cerca de la salida de un horno permite que el aerogel sea capturado antes de que adopte la forma de una fibra. Mediante el control de la velocidad de paso de un sustrato, se puede alterar de acuerdo con las necesidades la anchura y el grosor de la deposición del aerogel. La fibra puede también ser seleccionada por este medio si es necesario.

A los fines de la presente invención un aerogel se define como un coloide que presenta una fase sólida continua que contiene gas disperso y un coloide se define como una mezcla que presenta unas partículas con unos diámetros que oscila entre 10^{-7} y 10^{-9}.

El documento WO-A-2005/007926 divulga el procedimiento y la forma de producción de un aerosol de nanotubos de carbono a partir de una fase gaseosa dentro de un reactor apropiado. El trabajo de Kwok et al (Dept. de Ingeniería Mecánica, Universidad de Connecticut): Deposición Continua de Nanotubos de Carbono Bajo Condiciones de Aire abiertas sobre un Sustrato de Cuarzo Fundido en Movimiento Utilizando la CVD Pirolítica. Journal: Carbon 2005 Vol. 43 No. 12 pp 2571 - 2578 no entra en conflicto con al presente invención en cuanto los nanotubos no se presentan en forma de aerogel y son forzados a asentarse sobre el sustrato utilizando un vacío que aspira el gas de reacción a través del sustrato. El documento WO-A-2006/099156 no entra en conflicto con la presente invención en cuanto los nanotubos no se presentan en la forma de aerogel.

El procedimiento para preparar los nanotubos de carbono se deriva del documento WO-A-2005/007926 el cual divulga un procedimiento para preparar fibras continuas de nanotubos de carbono a partir de la fase gaseosa utilizando un procedimiento de deposición de vapores químicos (CVD). En resumen, ello implica la inyección de una mezcla de reacción apropiada dentro de un tubo del reactor que se mantiene a una temperatura de al menos 1100º C utilizando un gas portador para accionar la mezcla de la reacción a través del tubo del reactor. Además del gas portador, la mezcla de la reacción se compone de una materia prima de hidrocarburo, un precursor de un catalizador soluble o volátil de contenido metálico y una especie de contenido en sulfuro que se comporta como un promotor del crecimiento. Los nanotubos son producidos como un aerogel.

Apreciada así en un aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para depositar un aerogel de nanotubos de carbono directamente sobre un sustrato que se hace pasar a través de la salida de un reactor dentro del cual está preparado el aerogel de nanotubos de carbono, caracterizado porque el sustrato es una cinta que presenta sobre un lado un material adhesivo para retener los nanotubos de carbono.

La presenta invención presenta un sustrato que se presenta bajo la forma de una cinta la cual puede ser impermeable o porosa. La cinta puede estar confinada sobre un carrete y es desenrrollada, pasa cerca de la salida del horno anteriormente mencionado y es rebobinada sobre un carrete receptor. La cinta captura los nanotubos producidos según lo descrito anteriormente de forma mecánica aspirando el aerogel procedente del reactor. La cinta y sus nanotubos capturados son enrollados sobre un carrete apropiado y pueden ser desenrrollados cuando se necesite.

De acuerdo con la presente invención, el reactor puede consistir en un tubo de material cerámico, el cual, (por ejemplo), puede tener 1,5 metros de largo y 90 mm de diámetro. En el ejemplo preferente de uso, el reactor es calentado a 1180º C utilizando un horno de tubo. La parte superior del tubo de mullita está equipada con unos empalmes apropiados de acero inoxidable que permiten la acción simultánea de un gas portador al tiempo que excluye la atmosfera ambiente de la zona de acción. El fondo del tubo del reactor está equipado con una "Válvula de intercambio de gases" según se describe en el documento WO-A-2006/01001.

El aerogel de los CNTs es recogido sobre el lado adhesivo de la cinta ejemplificado por Scotch (R) "*Cinta Mágica"* y Scotch (R) *"Cinta de Cristal Transparente"*. Cada uno de estos documentos puede ser utilizado como el sustrato acabado de preparar por la 3M Corporation.

Ejemplo

Fue preparado un ejemplo de una solución que contenía 1,8% (peso / en peso) de ferrofeno, un 0,4% (peso / en peso) de tiofeno y un 97,8% (peso / en peso) de etanol absoluto (> 99,9% de etanol). La mezcla fue filtrada por medio de un filtro de jeringa de 25 micrómetros para eliminar las partículas de ferrofeno no disueltas. La mezcla de la reacción filtrada fue desgasificada colocándola en una botella al vacío y sumergiendo la botella en un baño ultrasónico.

El tubo de la reacción fue primero purgado con argón para eliminar el aire y, a continuación, con hidrógeno con un caudal de 2 L / min durante al menos 10 minutos antes de comenzar la reacción. Mientras se mantenía una tasa fija de inyección de hidrógeno a través de la parte superior del horno (ya sea de 1,5 L / min o de 2,25 L / min según lo indicado más adelante), la mezcla de la reacción fue inyectada dentro de la parte superior del horno a una cadencia de 0,1 ml / minuto utilizando una bomba para cromotografía líquida de alta presión (HPLC).

La reacción puede ser monitorizada visualmente mediante el uso de un espejo para mirar a través de la válvula de gas y hacia arriba en la dirección de la zona de reacción. Después de la inyección de la mezcla de la reacción durante varios minutos, el aerogel aparecerá como una nube oscura con una forma genéricamente cilíndrica. El cilindro de aerogel (designado como calcetín) es extraído a través de la válvula de intercambio de gas de la zona de reacción utilizando una varilla de acero inoxidable larga

El aerogel es depositado sobre el lado adhesivo de la cinta, el más cercano a la parte superior de un carrete receptor. Inicialmente el carrete receptor está en reposo. El enrollamiento de la cinta comienza cuando el carrete receptor es lentamente acelerado utilizando su accionamiento por motor. El aerogel es monitorizado cuando sale del fondo de la válvula de gas, y el motor de enrollamiento es acelerado hasta que la anchura del aerogel disminuya debido a su alargamiento. La velocidad de devanado del carrete receptor puede ser ralentizada hasta que alcance una velocidad tal que el aerogel mantenga una anchura constante y estable que abarque la anchura deseada de la cinta (típicamente de 1 a 2 cm). Cuando esto se produce, el enrollamiento se mantiene a una velocidad constante hasta que la alimentación de la cinta se agota. La adherencia de la cinta no conseguida con un adhesivo puede conseguirse mediante medios electrostáticos, magnéticos u otros medios o en el caso de que así se requiera.

Son preparadas unas muestras para las mediciones de chapas de acero eléctrico mediante el enmascarado de una zona bien definida con una placa de vidrio y revistiendo las áreas al descubierto de la película con una fina capa (de aproximadamente 50 nm) de oro mediante bombardeo iónico. La resistencia de un lado a otro de los electrodos de oro se determina utilizando un Multímetro Fluke 27.

La transparencia de las películas se determina con un espectrofotómetro de doble haz Uvikon 860 (Instrumentos Kontron) con una longitud de onda fija de 550 nm utilizando el sustrato de cinta correspondiente (sin que estén presentes los CNTs) como referencia.

Utilizando un caudal de hidrógeno de 1,5 L / min durante la inyección y la "Cinta Mágica" Scotch (R) como sustrato, se obtuvieron unas muestras que transmitían un 94% de luz visible a 550 nm y mostraron una resistencia al acero eléctrico de cc de 2,59 kiloOhmios / cuadrado.

Se preparó una muestra utilizando un caudal de hidrógeno de 2,5 L / min y la Cinta Transparente de Cristal Scotch mostró una resistencia de cc de 40 kiloOhmios / cuadrado y transmitió un 97% de luz a 550 nm.

Se llevará a cabo una descripción detallada con referencia a la Fig. 1 que muestra de forma esquemática la bomba de HPLC que inyecta la materia prima dentro del matraz a través de la entrada de hidrógeno. El matraz es calentado por el horno según se muestra. La entrada de argón / la salida de hidrógeno indica la operación de la válvula de aislamiento / intercambio de gas. El calcetín de aerogel está indicado dentro del matraz. El calcetín de aerogel se muestra recogido por la cinta desplazándose sobre su lado adhesivo. Se muestran el carrete receptor accionado y el carrete de alimentación pasivo.

Se entiende que la descripción con referencia a la Fig. 1 es únicamente ejemplar.

La motivación de principio de la presente invención es la provisión de conductores transparentes que puedan ser utilizados como materiales de envasado antiestáticos, como blindaje contra la interferencia electromagnética (EMT), como electrodos transparentes en dispositivos electrónicos y en cualquier aplicación en la cual se puedan aplicar las propiedades del sustrato de aerogel / cinta. Ejemplos de dichas aplicaciones son células electroópticas para la generación de electricidad a partir de la luz solar, pantallas de cristal líquido, pantallas de plasma, pantallas táctiles y pantallas electroluminiscentes. En cualquier forma de realización de la invención, la forma preferente del sustrato es un polímero transparente.

En otras formas de realización de la presente invención, la transparencia óptica puede ser una propiedad menos importante. Por ejemplo, la invención puede ser utilizada para conferir conductividad eléctrica a cintas que son inicialmente eléctricamente aislantes o la capa de nanotubos de carbono depositadas sobre la cinta puede ser utilizada para conseguir un refuerzo mecánico. Estas formas de realización pueden también utilizar un sustrato de polímero (que puede o puede no ser transparente) pero otros sustratos apropiados incluyen papel, tela, material cerámico, cintas metálicas y materiales compuestos

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para depositar un aerogel de nanotubos de carbono directamente sobre un sustrato que se hace pasar a través de la salida de un reactor en el que el aerogel de nanotubos de carbono está preparado **caracterizado porque** el sustrato es una cinta que presenta sobre un lado un material adhesivo para retener nanotubos de carbono.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato se hace pasar en continuo a través de la salida del reactor en el que el aerogel de nanotubos de carbono está preparado.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el sustrato revestido es transparente a la radiación electromagnética.

4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sustrato revestido es transparente a longitudes de onda específicas de radiación electromagnética.

5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el sustrato revestido es opaco a la radiación electromagnética.

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que las propiedades eléctricas del sustrato son modificadas cuando está revestido con nanotubos de carbono.

7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que las propiedades térmicas del sustrato son modificadas.

8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que las propiedades mecánicas del sustrato son modificadas.

9.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 a 8, en el que una combinación de dos o más propiedades eléctricas, térmicas o mecánicas del sustrato es modificada.

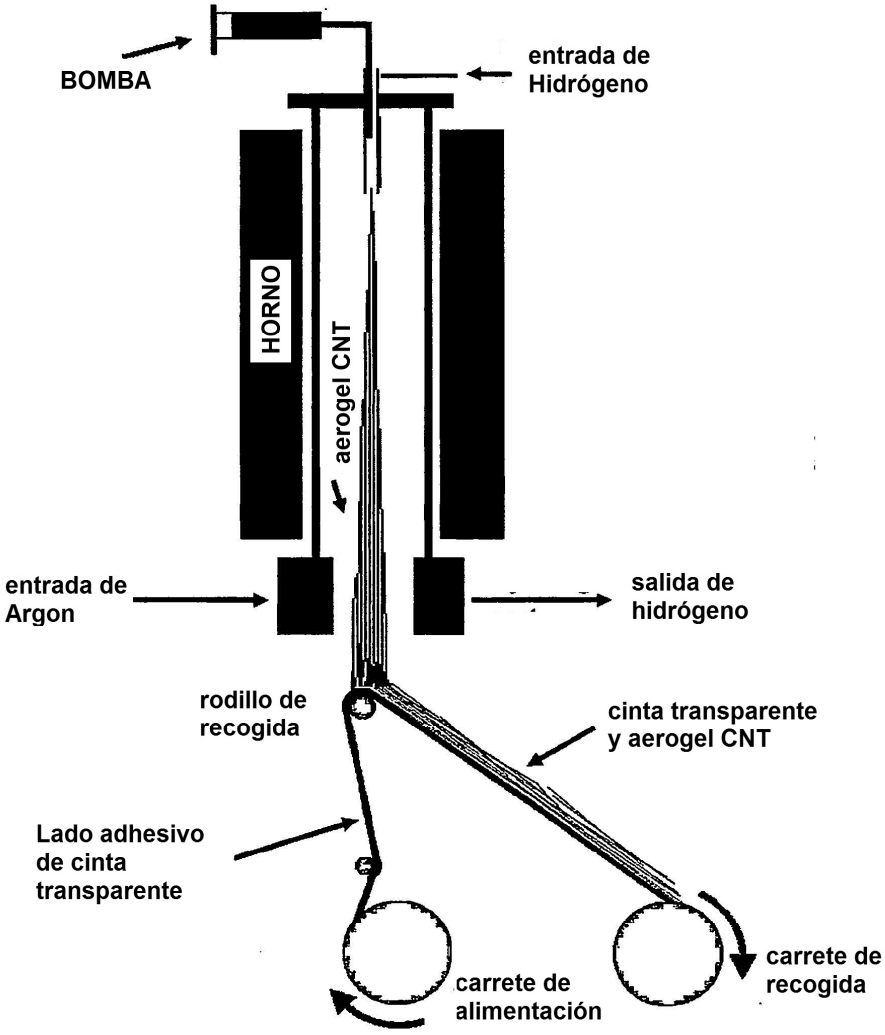
BOMBA
entrada de Hidrógeno
HORNO
aerogel CNT
entrada de Argon
salida de hidrógeno
rodillo de recogida
cinta transparente y aerogel CNT
Lado adhesivo de cinta transparente
carrete de alimentación
carrete de recogida

Figura 1