

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 283**

51 Int. Cl.:

B32B 27/18 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2010 PCT/DE2010/001388**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO2011060774**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2010 E 10805677 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2504167**

54 Título: **Elemento que es eléctricamente conductor en al menos una superficie y que está formado por nanotubitos de carbono y un polímero, así como procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

23.11.2009 DE 102009056583

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

06.06.2017

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (50.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE y
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ALTHUES, HOLGER;
KASKEL, STEFAN;
SCHRAGE, CHRISTIAN;
LIEBICH, JENS y
TROSCHKE, ERIK**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 615 283 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

Elemento que es eléctricamente conductor en al menos una superficie y que está formado por nanotubitos de carbono y un polímero, así como procedimiento para su producción

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento que es eléctricamente conductor en al menos una superficie y que está formado con nanotubitos de carbono (CNT's) y un polímero y a un elemento producido con el procedimiento.

10 Por norma general, los polímeros no son eléctricamente conductores. Esto es aplicable, al menos, a los polímeros adquiribles económicamente. Sin embargo, dado que se desean propiedades eléctricamente conductoras para determinadas aplicaciones en combinación con el empleo de polímeros de este tipo, existen para ello planteamientos de solución. Así, por ejemplo, es una posibilidad mezclar sustancias eléctricamente conductoras tales como, p. ej., carbono en forma de negro de carbono. Sin embargo, sólo se puede alcanzar con dificultad una distribución homogénea de las partículas de negro de carbono dentro de la matriz polimérica. Además, se reduce considerablemente la transparencia óptica.

15 En el caso de capas de cubrición metálicas que pueden ser aplicadas sobre la superficie de polímeros, se perjudica asimismo la transparencia óptica y, además, pueden producirse problemas de adherencia. Esto último es aplicable asimismo a capas que están formadas con óxidos eléctricamente conductores tales como, p. ej., ITO.

20 Por lo tanto, ha habido intentos de emplear polímeros en asociación con nanotubitos de carbono. En este caso, en el documento US 2003/0158323 A1 se propone dispersar nanotubitos de carbono en polímeros y, a continuación, curar el polímero respectivo. Debido a las difíciles relaciones de tensión superficial no es, por lo tanto, posible o sólo lo es de forma compleja poder mantener una distribución homogénea u otra preestablecida de los nanotubitos de carbono dentro del volumen del polímero.

25 A partir del documento WO 2007/024206 A2 se conoce aplicar un sistema estratificado sobre un sustrato ópticamente transparente. En este caso, se ha de aplicar al menos una capa muy fina con nanotubitos de carbono y sobre esta capa aplicar asimismo una capa fina polimérica. Los grosores de capa de encuentran en este caso en el intervalo de los nanómetros. Además, se apunta a que los nanotubitos de carbono pueden penetrar o bien difundirse también en la capa polimérica. En este caso, los nanotubitos de carbono deben provocar una conductividad eléctrica. En este caso, el polímero debe cumplir esencialmente una función protectora para estos tubitos y garantizar la adherencia de las capas sobre el sustrato, que puede ser un polímero o vidrio ópticamente transparente adecuado.

30 En este caso, no se da en la superficie exterior ninguna o sólo una muy escasa conductividad eléctrica, dado que allí está presente sólo polímero o están presentes nanotubitos de carbono con una proporción muy pequeña. Además, entre las dos capas y el sustrato está presente una superficie límite en la que se manifiesta un cambio brusco del índice de refracción óptico.

35 La conductividad eléctrica no presente o demasiado baja en la superficie exterior y la superficie límite no se desean, sin embargo, en muchas aplicaciones, dado que tampoco el sustrato es eléctricamente conductor.

En el documento WO 2007/024206 se describen revestimientos transparentes con nanotubitos de carbono que presentan un grosor de capa en el intervalo de hasta como máximo 1000 nm.

Una estructura multicapa con nanotubitos de carbono se conoce del documento US 2006/0274049.

40 Por O'Connor et al. en "Development of transparent conducting composites by surface infiltration of nanotubes into commercial polymer films"; CARBON ELSEVIER, OXFORD, GB, tomo 47, N° 8, 1 de julio de 2009, páginas 1983-1988, XP026104602, ISSN: 0008-6223, DOI:DOI:10.1016/J. Carbon. 2009.03.048, se conoce un procedimiento en el que se han de embutir CNT's en poros de un polímero expandido. En este caso, se ha de trabajar con ondas ultrasónicas.

45 Yu et al. describen en "Fabrication of carbon nanotube based transparent conductive thin films using layer-by-layer technology", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER. AMSTERDAM, NL, tomo 202, N° 10, 14 de enero de 2008, páginas 2002-2007, XP022419838, ISSN: 0257-8972, DOI:DOI:10.1016/J. SURFCOAT. 2008. 12. 012, la adición de CNT's a una matriz polimérica.

50 Posibilidades para la producción de películas compuestas transparentes con nanotubitos de carbono en poliuretano se describen por Ki, H. S. et al. en "Fabrication of transparent conductive carbon nanotubes/polyurethane-urea composite films by solvent evaporation-induced self assembly (ELISA)", COMPOSITE SCIENCE AND TECHNOLOGY, ELSEVIER, GB; tomo: 69, N° 5, 1 de abril de 2009, páginas 645-650, XP025947105, ISSN: 0266-3538, DOI:DOI:10.1016/J. COMPSCITECH. 2008. 12. 012.

Una limitación de la proporción de CNT en películas transparentes eléctricamente conductoras a 1% en masa se menciona por L. Valentini et al. en "Electrodeposited carbon nanotubes as template for preparation of semi-

transparent conductive thin films by in situ polymerization of methyl methacrylate"; CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, tomo. 45, N° 13. 20 de octubre de 2007), páginas 2685-2691, XP022308256, ISSN: 0008-6223.

5 Por lo tanto, es misión de la invención proporcionar elementos que en su mayor parte estén formados por un polímero eléctricamente no conductor, al menos en zonas de la superficie con propiedades eléctricamente conductoras; en donde los elementos puedan ser producidos económicamente de forma poco compleja.

Conforme a la invención, este problema se resuelve con procedimientos que presentan las características de las reivindicaciones 1 ó 2. Ejecuciones y perfeccionamientos ventajosos de la invención se pueden realizar con las características designadas en las reivindicaciones subordinadas.

10 Un elemento producido de acuerdo con la invención está formado con nanotubitos de carbono y un polímero. No son necesarios otras sustancias o materiales. Pueden estar presentes, eventualmente, sin embargo, contactos eléctricos, p. ej., a base de un metal.

15 En este caso, los nanotubitos de carbono están embutidos en el polímero partiendo de una superficie eléctricamente conductora. El polímero está embutido en este caso en una zona de la superficie, partiendo de la superficie que tiene un grosor máximo de 1000 nm, preferiblemente máximo de 500 nm, de manera particularmente preferida, máximo de 200 nm. Los nanotubitos de carbono están contenidos con una proporción de cómo máximo 0,1% en masa. Con ello, se puede conseguir que el elemento sea eléctricamente conductor en la superficie respectiva y al menos en el interior del volumen total no se dé una conductividad eléctrica, dado que allí no está presente o sólo está presente una proporción extremadamente pequeña de nanotubitos de carbono.

20 La proporción de nanotubitos de carbono debería reducirse sucesivamente partiendo de la superficie. Con ello, es posible una distribución graduada de los nanotubitos de carbono en el volumen interno del elemento.

Los elementos producidos de acuerdo con la invención deberían presentar un grosor mínimo de 0,05 mm hasta varios milímetros.

25 Existe la posibilidad de producir los elementos de manera que una superficie sea eléctricamente conductora mediante los nanotubitos de carbono embutidos y una superficie dispuesta de manera enfrentada formada por completo a partir del polímero no sea eléctricamente conductora. Elementos de este tipo pueden utilizarse preferiblemente para muchas aplicaciones como es el caso, por ejemplo, en una pantalla táctil o también CLED's. Son posibles otras aplicaciones como elemento calefactor. Sin embargo, también puede aprovecharse un efecto antiestático de los elementos. En algunas aplicaciones es ventajosa una deformabilidad flexible de los elementos.

30 El elemento puede ser un sustrato ópticamente transparente formado a partir de un polímero, en particular una película o placa.

La producción de elementos de acuerdo con la invención puede tener lugar con procedimientos realizables de manera sencilla y económica, en los que se tengan que realizar pocas etapas de procedimiento.

35 Así, en una primera etapa, se reviste una superficie de un útil de moldeo con nanotubitos de carbono en una distribución preferiblemente homogénea por encima de la superficie. En este caso, pueden emplearse, en principio, todos los tipos conocidos de nanotubitos de carbono.

En una etapa subsiguiente se ha de introducir en el útil de moldeo un polímero suficientemente viscoso o un precursor de polímero.

En una tercera etapa, el polímero o el precursor de polímero debe curarse y en una última etapa se retira del útil de moldeo el elemento formado con el polímero curado y los nanotubitos de carbono.

40 Por lo tanto, ya no está presente un sustrato equiparable al del documento WO 2007/024206. Más bien, éste es reemplazado por completo por el polímero en el material compuesto. Los nanotubitos de carbono se embuten en el polímero sin tener que hacer más. La profundidad de penetración puede verse afectada por el grosor de la capa configurada en la primera etapa de procedimiento con los nanotubitos de carbono.

45 La aplicación de los nanotubitos de carbono puede tener lugar en forma de una dispersión acuosa del útil de moldeo. Después de la aplicación, el líquido puede eliminarse mediante secado. A la dispersión puede añadirse un emulsionante adecuado.

50 Durante la aplicación del polímero o del precursor de polímero sobre la superficie de un útil de moldeo puede mantenerse una viscosidad adecuada mediante el empleo del polímero en forma disuelta, como masa fundida o en forma disuelta o bien no polimerizada o polimerizada en parte. El curado o bien la consolidación pueden alcanzarse en este caso mediante evaporación de un disolvente o mediante una incorporación de energía, p. ej., un calentamiento o irradiación mediante radiación electromagnética adecuada.

Polímeros empleados en la invención se eligen de PMMA, PET, PC, PS y otros polímeros del grupo de los poliésteres, poliolefinas, poliuretanos, poliacrilatos, polimetacrilatos, así como copolímeros y combinaciones de estos polímeros.

5 En la etapa de procedimiento, la carga del precursor de polímero en un útil de moldeo, puede trabajarse a presión elevada. En este caso, puede ejercerse una fuerza de compresión.

La carga del polímero o del precursor de polímero en un útil de moldeo puede llevarse a cabo análogamente a la colada por inyección de material sintético.

Si el polímero se emplea como masa fundida para la aplicación o la carga, debería elegirse un polímero termoplástico. Para el curado se requiere entonces únicamente un enfriamiento.

10 También puede emplearse un precursor de polímero para la producción de los elementos. En este caso, es favorable cargar en un útil de moldeo el monómero líquido polimerizable y un iniciador. Un sustrato temporal provisto de antemano con una capa de nanotubitos de carbono puede formar una pared del útil de moldeo. Después, puede llevarse a cabo una polimerización térmica o iniciada por radiación que conduce al curado.

15 Después del curado, el elemento puede ser desprendido o desmoldeado del sustrato temporal. Sorprendentemente, en este caso permanecen en el elemento los nanotubitos de carbono y forman una zona de la superficie eléctricamente conductora en la que los nanotubitos de carbono están embutidos en la matriz polimérica y están rodeados por ésta al menos en parte.

20 La producción de un elemento puede tener también lugar, sin embargo, en una alternativa de que sobre al menos una superficie de un sustrato polimérico se aplican nanotubitos de carbono, preferiblemente en una dispersión. En el caso de una dispersión en la que está contenido un tensioactivo, éste debería ser retirado después de la aplicación. Esto puede alcanzarse mediante lavado con un disolvente adecuado para el tensioactivo, por ejemplo con etanol. A continuación, debería llevarse a cabo un secado.

25 El sustrato secado con los nanotubitos de carbono adheridos a la superficie se reduce en su viscosidad, al menos en la zona próxima a la superficie, mediante un calentamiento junto a la superficie revestida, de modo que se reblandece en esta zona. Al mismo tiempo o a continuación de lo anterior, deben ejercerse fuerzas de compresión con el fin de embutir los nanotubitos de carbono en la zona próxima a la superficie del sustrato. Mediante el enfriamiento, los nanotubitos de carbono están fijados entonces de manera duradera en la superficie del polímero. Las fuerzas de compresión pueden aplicarse con una prensa o con al menos un rodillo. La prensa o el o los rodillos pueden ser caldeables en este caso. Un calentamiento puede alcanzarse, sin embargo, también mediante una irradiación adecuada. Un sustrato revestido, configurado en forma de una película o de una placa, puede moverse también a través de dos rodillos de compresión.

30

Este procedimiento es equiparable a la laminación.

35 Por sí solo o adicionalmente al calentamiento, la viscosidad puede reducirse en la superficie en la zona próxima a la superficie mediante la aplicación de un disolvente adecuado para el polímero respectivo y esta zona puede reblandecerse lo suficientemente. Un disolvente puede, por ejemplo, pulverizarse sobre la superficie respectiva en una cantidad suficiente para ello. Los nanotubitos de carbono pueden haber sido ya aplicados sobre la superficie.

Así, como disolventes, p. ej., para PMMA como polímero pueden emplearse acetona, tolueno, tetrahidrofurano u otros disolventes adecuados para PMMA.

40 La embutición de los nanotubitos de carbono puede alcanzarse o al menos sustentarse también en esta forma mediante fuerzas de compresión ejercidas. El disolvente empleado puede evaporarse después de la embutición.

La porción de nanotubitos de carbono necesaria para la conductividad eléctrica es muy pequeña. La transparencia óptica se reduce, por consiguiente, sólo ligeramente. Las propiedades mecánicas, químicas y térmicas del material base polimérico no se modifican o sólo lo hacen muy ligeramente.

45 Mediante la transición graduada de la proporción de nanotubitos de carbono partiendo de la superficie respectiva al interior del elemento, se modifica el índice de refracción óptico asimismo de manera correspondiente, de modo que no se manifiesta difracción de radiación electromagnética alguna en una superficie límite tal como en el estado de la técnica.

Para la producción pueden utilizarse tecnologías en sí conocidas tal como se emplean en el tratamiento de polímeros. No es necesario una depresión o incluso condiciones de vacío.

50 En lo que sigue se ha de explicar con mayor detalle la invención con ayuda de ejemplos.

Ejemplo 1:

Con 12 mg de nanotubitos de carbono y 12 g de disolución acuosa de ácido dodecilsulfónico sódico se preparó una dispersión. La proporción de ácido se encontraba en este caso en 1% en masa.

La dispersión fue solicitada con ondas ultrasónicas para una mejor distribución de los nanotubitos de carbono. Los componentes no dispersables o insolubles se separaron por centrifugación.

- 5 La dispersión con nanotubitos de carbono se pulverizó sobre una superficie de un sustrato de vidrio temporal en forma de una lámina de vidrio, y se secó.

10 El sustrato temporal, revestido de esta manera, se montó mediante un espaciador (junta polimérica) y otra lámina de vidrio no revestida para formar una cámara de polimerización. La superficie revestida del sustrato temporal miraba hacia su interior. Debido al espaciador, en el interior de la cámara de polimerización se encontraba una cavidad que ha de ser rellena de un polímero.

Para ello, 5 g de metacrilato de metilo (MMA) se mezclaron con 1,5 g de monoacrilato de butanodiol (BDMA), 1,5 g de triacrilato de trimetilpropano (TMPTA) y 0,08 g de óxido de 2,4,6-trimetilbencilfosfina (TPO). Esta mezcla monomérica se cargó entonces en el interior de la cámara de polimerización hasta rellenar por completo la cavidad. El curado tuvo lugar a lo largo de un espacio de tiempo de 25 min. En este caso, se empleó radiación UV.

- 15 A continuación de ello, la cámara de polimerización se desmontó y, con ello, se desmoldeó el elemento acabado.

El elemento tenía un grosor de total de 1,58 mm y una superficie de 1848 mm². En la zona eléctricamente conductora por medio de los nanotubitos de carbono se alcanzó una resistencia eléctrica de 10 kOhm. En el caso de una longitud de onda de radiación electromagnética de 600 nm se alcanzó una transparencia óptica del 75%.

Ejemplo 2:

- 20 Se preparó una dispersión acuosa en la que estaban contenidos 0,1% en masa de nanotubitos de carbono, 1% en masa de dodecylbencenosulfonato de sodio como tensioactivo y se dispersó mediante ultrasonidos a 20 kHz a lo largo de un espacio de tiempo de aprox. 0,5 horas. A continuación, la dispersión se centrifugó con 2600 g a lo largo de un espacio de tiempo de 12 min.

25 El 80% superior de la dispersión obtenida después de la centrifugación se empleó para la aplicación en un útil de moldeo que es adecuado para la colada por inyección de material sintético, con una tobera de aire comprimido a una presión de 4 bares y con un caudal de 0,1 ml/min.

La superficie revestida de esta manera se lavó con etanol con el fin de separar el tensioactivo. A continuación, tuvo lugar un secado para la separación de los residuos de líquido.

- 30 El útil de moldeo se cerró entonces y se inyectó un polímero presente en forma de una masa fundida. En este caso, se mantuvo un tiempo de mantenimiento y curado de 20 s hasta el desmoldeo.

El elemento a producir tenía en este caso las medidas 150 mm * 150 mm * 5 mm. Se emplearon dos polímeros, a saber, poliamida 11 y policarbonato para la producción de un elemento de acuerdo con la invención bajo condiciones por lo demás iguales.

- 35 El elemento producido a partir de policarbonato de acuerdo con la invención tenía una transparencia óptica a una longitud de onda de 600 nm de 74,2%. La transparencia de un elemento sin nanotubitos de carbono embutidos se encontraba, a diferencia de ello, en 81,6%.

El elemento producido a partir de poliamida de acuerdo con la invención tenía una transparencia óptica a una longitud de onda de 600 nm de 79,1%. La transparencia de un elemento sin nanotubitos de carbono embutidos se encontraba, a diferencia de ello, en 84,4%. La transparencia se redujo, por lo tanto, sólo ligeramente.

- 40 Los elementos alcanzaban una resistencia de la superficie eléctrica de 12,3 kΩ para policarbonato y de 28,8 kΩ para poliamida, medido con el método de los cuatro puntos.

Ejemplo 3:

Se preparó y aplicó una dispersión tal como en el Ejemplo 2.

- 45 Se revistió de manera correspondiente una película a base de poli(tereftalato de etileno) con glicol (PET-G) con un grosor de 500 μm y una superficie de 250 mm * 200 mm.

El tensioactivo y el agua se separaron asimismo como en el Ejemplo 2.

La película seca se condujo entre dos rodillos de presión caldeados, y con ello los nanotubitos de carbono se comprimieron por las fuerzas de compresión actuantes en el polímero reblandecido mediante calentamiento, de modo que estaban embutidos en la zona próxima a la superficie.

En este caso, se mantuvo una temperatura de 120°C en los rodillos de compresión.

La película de PET modificada con los nanotubitos de carbono tenía una transparencia óptica de 79,8% a una longitud de onda de 600 nm. Una película de PET exenta de nanotubitos de carbono tenía, en comparación, una transparencia de 85,5%.

- 5 La película obtenida conforme a la invención tenía una resistencia eléctrica de la superficie de 110 kΩ.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un elemento que es eléctricamente conductor en al menos una superficie y que está formado con nanotubitos de carbono y un polímero, caracterizado por que en una etapa de procedimiento
- 5 (i) una superficie de un útil de moldeo se reviste con nanotubitos de carbono;
en una etapa subsiguiente
- (ii) se carga en el útil de moldeo un polímero lo suficientemente viscoso o un precursor de polímero en forma disuelta, en forma de una masa fundida o en forma parcialmente polimerizada como monómero, eligiéndose el polímero de PMMA, PET, PC; PS, polímeros del grupo de los poliésteres, poliolefinas, poliuretanos, poliacrilatos y PMA, así como copolímeros o combinaciones de los mismos;
- 10 en la etapa
- (iii) el polímero o el precursor de polímero se cura y
en la etapa
- (iv) el elemento formado con el polímero curado y los nanotubitos de carbono se desmoldea del útil de moldeo; en el que
- 15 nanotubitos de carbono se embuten en el polímero del elemento con una proporción de como máximo 0,1% en masa.
2. Procedimiento para la producción de un elemento que es eléctricamente conductor en al menos una superficie y que está formado con nanotubitos de carbono y un polímero, caracterizado por que sobre al menos una superficie de un sustrato polimérico se aplican nanotubitos de carbono, después se reduce la viscosidad del sustrato polimérico, al menos en la zona próxima a la superficie, al calentar la superficie revestida con nanotubitos de carbono y/o disolver con un disolvente para el polímero una zona próxima a la superficie y, en este caso, al mismo tiempo o subsiguientemente, los nanotubitos de carbono se embuten en la zona próxima a la superficie ejerciendo fuerzas de compresión con una proporción de como máximo 0,1% en masa; en el que el polímero se elige de PMMA, PET, PC; PS, polímeros del grupo de los poliésteres, poliolefinas, poliuretanos, poliacrilatos y PMA. así como copolímeros o combinaciones de los mismos.
- 20 25
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los nanotubitos de carbono se aplican sobre la superficie del útil de moldeo en forma de una dispersión acuosa y, a continuación, se secan.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 3, caracterizado por que se reviste con nanotubitos de carbono una superficie de un sustrato temporal que forma una pared de un útil de moldeo.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que el disolvente en la etapa (iii) se evapora y el monómero se cura o polimeriza mediante la incorporación de energía.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 3 a 6, caracterizado por que en la etapa (ii) el polímero, el precursor de polímero o el monómero se inyecta en el útil de moldeo a presión elevada.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que los nanotubitos de carbono de un sustrato polimérico revestido con nanotubitos de carbono se embuten en una prensa o con al menos un rodillo que ejerce fuerzas de compresión sobre la superficie del sustrato en la zona próxima a la superficie del sustrato.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción de nanotubitos de carbono se reduce sucesivamente partiendo de la superficie.