

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 628 081**

(51) Int. Cl.:

**B82Y 30/00** (2011.01)  
**B82Y 40/00** (2011.01)  
**C09C 1/44** (2006.01)  
**C01B 32/05** (2007.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2009 PCT/FR2009/052409**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2010 WO10066990**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2009 E 09801741 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2370355**

---

(54) Título: **Procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono sobre materiales micrométricos largos y de partículas**

(30) Prioridad:

**08.12.2008 FR 0806869**

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

**01.08.2017**

(73) Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (100.0%)  
3 rue Michel-Ange  
75794 Paris Cedex 16, FR**

(72) Inventor/es:

**BAI, JINBO**

(74) Agente/Representante:

**VIGAND, Philippe**

ES 2 628 081 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 de síntesis de nanotubos de carbono sobre materiales micrométricos largos y de partículas

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono sobre la superficie de un material.

10 Más precisamente, la invención tiene por objeto un procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono (abreviado NTC) sobre la superficie de un material que usa una fuente de carbono constituida por acetileno y xileno, y un catalizador que comprende ferroceno. El procedimiento de la invención presenta, entre otras, la ventaja de permitir efectuar la síntesis de los nanotubos "en continuo" cuando así se desee. Asimismo, el procedimiento de la invención se efectúa a temperaturas menos elevadas que los procedimientos conocidos y sobre materiales sobre los que el crecimiento de nanotubos de carbono es por lo general difícilmente reproducible y/o difícilmente homogéneo en cuanto al diámetro de los NTC y a la densidad (número de NTC por unidad de superficie). Estas ventajas, entre otras, hacen que el procedimiento de la invención sea particularmente interesante especialmente a nivel industrial.

20 La presente invención se refiere igualmente a los materiales que pueden ser obtenidos mediante este procedimiento, así como al uso de los mismos en todos los campos de aplicación conocidos de los nanotubos de carbono, específicamente como refuerzo, por ejemplo, para la preparación de materiales compuestos estructurales y funcionales.

25 En la descripción que sigue continuación, las referencias entre corchetes [ ] remiten a la lista de referencias presentada al final del texto.

Estado de la técnica

30 Los nanotubos de carbono (NTC) suscitan un gran interés en el mundo de la investigación tanto fundamental como aplicada ya que sus propiedades son excepcionales en muchos aspectos. Desde un punto de vista mecánico, los NTC presentan a la vez una excelente rigidez, comparable a la del acero, mientras son extremadamente ligeros (6 veces más ligeros que el acero). Los NTC presentan también una buena conductividad térmica y eléctrica. Según su estructura, los NTC pueden ser conductores o semiconductores.

35 La solicitud de patente de invención FR 2 865 739 describe un procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono sobre la superficie de un material mediante descomposición térmica a una temperatura que varía de 600 a 1100 °C de una mezcla que comprende un compuesto fuente de carbono tal como el acetileno o el xileno y un catalizador tal como el ferroceno, en una corriente de gas inerte e hidrógeno.

40 Los NTC ya se han propuesto como refuerzos en los materiales compuestos.

En el contexto de la invención, por "material compuesto" se entiende un material constituido por al menos dos constituyentes. Uno es "la matriz" que garantiza la cohesión del material compuesto. El otro es "el refuerzo" o "reforzamiento" que garantiza al material compuesto cualidades físicas y mecánicas interesantes.

45 A pesar de las propiedades muy interesantes de los NTC, a día de hoy, su uso para reforzar las estructuras de materiales compuestos se ha mostrado poco satisfactorio. En efecto, no se ha conseguido ninguna mejora, o muy poca, de las propiedades mecánicas del material compuesto como, por ejemplo, la resistencia a la tracción, a la flexión y a la compresión, la rigidez y la vida útil, la reducción del peso específico, y la resistencia a la corrosión. Por otro lado, la mejora de las propiedades de conducción eléctrica y/o térmica ha sido insuficiente. Esto se puede explicar, por ejemplo, por el deterioro de los NTC o de sus propiedades durante la dispersión de los NTC, por la mala dispersión o alineación en la matriz del material compuesto, por la resistencia de contacto elevada entre los NTC y/o entre los NTC y su entorno (matriz, sustratos, etc.), por la adición de tensioactivos/dispersantes, por una interfaz insuficiente entre los NTC y la matriz, o también por el uso de una tasa elevada de NTC.

55 Una alternativa consiste en el uso de refuerzos convencionales como, por ejemplo, las partículas y fibras de carburo de silicio (SiC), de alúmina ( $Al_2O_3$ ), de fibras de carbono, sobre la superficie de los cuales se sintetizan los nanotubos de carbono (NTC). En el contexto de la invención, los términos "sintetizar", "depositar" o también "hacer crecer" se pueden usar para designar el mismo fenómeno, a saber, sintetizar NTC que se depositan directamente sobre la superficie del material/refuerzo.

Hasta ahora, los procedimientos existentes para sintetizar/hacer crecer NTC sobre la superficie de refuerzos no dan una satisfacción completa por al menos una de las siguientes razones:

65 - los procedimientos conocidos no siempre están adaptados al tratamiento de refuerzos de geometría variable (fibra corta, fibra larga o continua, partículas, etc.) en gran cantidad y/o "en continuo" y se necesita

particularmente la interrupción de la producción cuando se desea renovar los refuerzos que se van a tratar (caso de partículas y fibras cortas) y/o conservar la integridad de los refuerzos (caso de fibras largas) lo que hace que su uso industrial sea prohibitivo.

- 5 - los procedimientos existentes no permiten una homogeneidad particularmente en diámetro, en densidad (número de NTC por unidad de superficie) y en configuración de los NTC depositados. Esta homogeneidad puede afectar a la calidad de la interfaz entre los NTC y el refuerzo y, por tanto, a la calidad y las propiedades de los materiales compuestos;
- 10 - las condiciones de operación como, por ejemplo, la temperatura, la naturaleza y/o la cantidad de los precursores químicos usados en determinados procedimientos pueden no ser convenientes para todos los tipos de refuerzos usados conllevando así el deterioro de determinados refuerzos;
- la naturaleza tóxica y/o contaminante de determinados precursores químicos usados puede hacer a veces que no sean industrializables determinados procedimientos;
- los procedimientos no son siempre reproducibles.

15 Existe, por tanto, una necesidad real de un procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono (NTC) sobre la superficie de un material, particularmente un material que se puede usar como refuerzo, por ejemplo, en materiales compuestos, paliando los defectos, inconvenientes y obstáculos de la técnica anterior.

20 Más en particular, existe una necesidad real de un procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono sobre la superficie de un material, concretamente un material que se puede usar como refuerzo, por ejemplo, en materiales compuestos, que sea reproducible, realizable a nivel industrial y económicamente interesante y que evite recurrir a precursores químicos tóxicos y contaminantes.

25 Además, existe una necesidad real de disponer de un procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono sobre la superficie de un material, concretamente un material que se puede usar como refuerzo, por ejemplo, en los materiales compuestos:

- 30 - que pueda ser adecuado para diferentes tipos de geometrías de materiales/refuerzos que se han de tratar (fibras cortas, largas, partículas, etc.);
- que permita una homogeneidad particularmente en diámetro, en densidad y en configuración de los NTC depositados;
- que permita modular los parámetros del procedimiento a fin de adaptar la homogeneidad, el diámetro y la densidad de los NTC a la aplicación prevista;
- que no deteriore el material/refuerzo sobre cuya superficie se van a depositar los NTC.

35 Asimismo, existe una necesidad real de disponer de un procedimiento de síntesis de NTC sobre la superficie de un material:

- 40 - que lleve a un material/refuerzo que comprenda NTC sobre su superficie y que se pueda usar directamente, por ejemplo, para la preparación de materiales compuestos estructurales, o
- que sea compatible con cualquier tratamiento posterior del material/refuerzo sobre cuya superficie se han depositado los NTC, por ejemplo, cuando se desea reforzar la adhesión de los NTC sobre dicho material/refuerzo.

#### 45 Descripción de la invención

50 La presente invención tiene precisamente como objeto responder a esta necesidad proporcionando un procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono (NTC) sobre la superficie de un material, que comprende las etapas siguientes efectuadas en una corriente de gas o gases inertes, opcionalmente en combinación con hidrógeno:

- (i) calentamiento en un recipiente de reacción del material, sobre cuya superficie se van a sintetizar los NTC, a una temperatura que varía de 350 °C a 850 °C, por ejemplo, de 400 °C a 780 °C;
- (ii) introducción en dicho recipiente de una fuente de carbono constituida por acetileno y xileno, y un catalizador que comprende ferroceno;
- (iii) exposición del material calentado a la fuente de carbono y al catalizador que comprende ferroceno durante un periodo suficiente para obtener nanotubos de carbono (NTC) sobre la superficie de dicho material;
- (iv) recuperación, opcionalmente tras enfriamiento, del material que comprende sobre su superficie nanotubos de carbono (NTC), a la salida de la etapa (iii).

60 Por "nanotubo" se entiende, en el contexto de la presente descripción, una estructura tubular a base de carbono, y que posee un diámetro comprendido entre 0,5 y 100 nm. Estos compuestos pertenecen a la familia de los denominados "materiales nanoestructurados" que presentan al menos una dimensión característica del orden de nanómetros. Para más detalles relativos a estos materiales y su modo de síntesis, se puede hacer referencia en particular al artículo "Nanotubes from carbon" de P.M. Ajayan [1].

En el contexto de la presente invención, los términos y expresiones "material", "refuerzo" o "material/refuerzo" se usan indistintamente para designar un material que se puede usar para proporcionar, por ejemplo, a los materiales compuestos propiedades físicas y mecánicas como, por ejemplo, la resistencia a la tracción, a la flexión y a la compresión, rigidez y vida útil, reducción del peso específico, resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica y térmica y protección frente a las ondas electromagnéticas.

5 El procedimiento de la invención presenta la ventaja de que es adecuado para cualquier tipo de material, cualquiera que sea su estructura: fibras cortas, largas o continuas, partículas. En el contexto de la invención, una fibra se denomina "larga o continua" cuando su longitud es igual o superior a 10 cm y una fibra se denomina "corta" cuando su longitud es inferior a 10 cm.

10 El procedimiento puede ser similar cuando se trata de sintetizar NTC sobre la superficie de partículas y de fibras cortas.

15 El procedimiento de la invención es adecuado más particularmente para fibras largas o continuas.

20 El catalizador puede comprender exclusivamente ferroceno. Puede comprender también ferroceno opcionalmente mezclado con otro catalizador seleccionado entre el grupo organometálico que comprende la fatlocianina, el pentacarbonilo de hierro.

25 El recipiente de reacción puede ser cualquier dispositivo que permita una introducción simultánea y controlada de precursores químicos, provisto de al menos un horno con un sistema de circulación de gas y de al menos un caudalímetro de gases y líquidos que permite medir y controlar los caudales de los gases y los líquidos. Ejemplos de dispositivos que pueden ser adecuados para la implementación del procedimiento de la invención se indican en las figuras 1, 2 y 3.

30 El material en la etapa (i) se puede presentar en forma de fibras con un diámetro de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , más particularmente de 4 a 50  $\mu\text{m}$ , o de partículas con un diámetro de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ , más particularmente de 0,4 a 50  $\mu\text{m}$ .

35 En una realización particular de la invención, en la etapa (i), el material se presenta en forma de fibras largas, tal como se han definido previamente, con un diámetro de 4 a 50  $\mu\text{m}$ .

40 El procedimiento de síntesis de los NTC de acuerdo con la invención tiene la ventaja de poder implementarse en continuo. Por "procedimiento de síntesis en continuo", se entiende un procedimiento en el que la introducción de los materiales/refuerzos sobre cuya superficie se han de sintetizar los NTC, no necesita la parada del equipo ni la interrupción de la producción.

45 Un procedimiento en continuo es particularmente interesante en el caso en el que el material que se va a tratar es una fibra larga tal como se ha definido previamente.

50 El material que se va a tratar se selecciona entre aquellos que son capaces de soportar la temperatura de deposición de los NTC.

55 El material en la etapa (i) se selecciona entre el grupo que comprende:

- fibras de carbono, de vidrio, de alúmina, de carburo de silicio (SiC), de roca;
- materiales cerámicos seleccionados entre el grupo que comprende partículas y fibras de nitrógeno de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), carburo de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ), carburo de silicio (SiC), carburo de titanio (TiC), cordierita ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$ ), mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), nitrógeno de aluminio (AlN), nitrógeno de boro (NB), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), boruro de aluminio ( $\text{AlB}_2$ ), óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), óxido magnético de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), sílice pirógena,  $\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{SrCuO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , silicatos de aluminio (arcillas).

60 Los rendimientos mejorados del procedimiento de la invención se pueden explicar por la implementación de la combinación específica: acetileno, xileno y ferroceno. Modificando los parámetros físicos de estos precursores químicos (la temperatura, el caudal de los gases, etc.), se obtiene un procedimiento que puede ser adecuado para el tratamiento de cualquier tipo de refuerzo y que permite también controlar la morfología, particularmente el diámetro, la densidad y la configuración de los NTC depositados.

65 Algunas de las ventajas inesperadas del procedimiento de la invención, asociadas al uso de acetileno y de xileno como fuente de carbono junto con el ferroceno como catalizador a base de hierro, se pueden resumir de la siguiente manera:

1. El uso simultáneo del acetileno y del xileno como fuente de carbono y la adaptación de su caudal, permite una homogeneidad particularmente en el diámetro y en la configuración de los NTC sintetizados sobre la superficie de los refuerzos y el número de NTC por unidad de superficie. Por configuración de los NT, se entiende la disposición espacial (por ejemplo, el ángulo de crecimiento) de los NTC y/o de la homogeneidad superficial de la

- 5 deposición de los NTC.
- 10 2. El uso de una fuente de carbono constituida por el acetileno en combinación con el xileno permite obtener un crecimiento de los NTC sobre los refuerzos con una mayor homogeneidad en diámetro y en densidad (número de NTC por  $\mu\text{m}^2$ ) que con una fuente de carbono constituida solamente por xileno o por acetileno. Se ha observado, por ejemplo, que las fibras de carbono son tratadas en todo el espesor y la longitud de la hebra, y que las partículas, por ejemplo las partículas cerámicas, cuando están en forma de polvo, son mejor tratadas en la masa de polvo depositada en el reactor. Esta homogeneidad en diámetro y en densidad es muy importante para la calidad y las propiedades de los materiales compuestos que comprenden estos refuerzos. Esta homogeneidad es aún mayor que, por ejemplo, para la combinación de xileno y ferroceno, preconizada por numerosos estudios [2].
- 15 3. La combinación de xileno y de acetileno como fuente de carbono permite también sintetizar los NTC a una temperatura menos elevada que con el xileno solo (por ejemplo a partir de 350 °C en lugar de una temperatura de 750 °C a 810 °C con el xileno), lo que permite, por ejemplo, el injerto de fibras de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ) sin deterioro de las mismas. Por otro lado, se ha observado que cuando la fuente de carbono está constituida por acetileno y xileno, la concentración de benceno y/o de tolueno (tóxicos) emitida es sensiblemente inferior a la de los procedimientos que solo usan xileno. En determinados casos esta emisión puede ser nula.
- 20 4. El uso de ferroceno como catalizador, en asociación con el xileno y el acetileno, presenta la ventaja de reducir el riesgo de deterioro de las propiedades mecánicas de los materiales, específicamente de las fibras de carbono y de vidrio, con relación a los catalizadores a base de níquel preconizados por diferentes estudios de crecimiento de NTC sobre fibra de carbono o de vidrio, y esto a temperaturas de deposición más elevadas y con tiempos de tratamiento más largos. De acuerdo con un estudio reciente, la resistencia mecánica de las fibras tratadas ha caído un 50 % tras el tratamiento de crecimiento de NTC [4].
- 25 5. El uso de ferroceno permite, además, evitar la intervención de compuestos de toxicidad conocida. En efecto, se ha demostrado que las nanopartículas de níquel y de cobalto son catalizadores satisfactorios [3] pero cuya toxicidad no se ha comprobado.
- 30 6. En la etapa (ii), el acetileno se introduce en el recipiente de reacción en forma de gas con una velocidad lineal de  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-1}$  m/s, más en particular de  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $5,0 \times 10^{-3}$  m/s. Por "velocidad lineal" se entiende la distancia recorrida por el acetileno en 1 segundo. La velocidad lineal se determina en función del caudal del acetileno y del volumen del recipiente de reacción. Por ejemplo, para un tubo con un diámetro interior de 45 mm, un caudal de gas de 1 l/min se corresponde con una velocidad lineal de 0,0095 m/s. Esto es cierto para todos los gases usados en el contexto de la presente invención.
- 35 7. El acetileno se introduce en una cantidad superior a 0 y puede llegar hasta un 20 % en volumen del gas total. Se puede introducir también, por ejemplo, en una cantidad que varía de un 0,1 a un 10 % en volumen del gas total.
- 40 8. En la etapa (ii) el xileno se introduce en el recipiente de reacción en forma de líquido, opcionalmente mezclado con el ferroceno.
- 45 9. Cuando el ferroceno se introduce mediante vaporización (Figura 2a), el xileno se introduce solo.
- 50 10. El sistema usado para la introducción del xileno, solo o mezclado con el ferroceno, puede ser cualquier sistema que permite su inyección, por ejemplo, un atomizador, un vaporizador, un nebulizador, un nebulizador de aire.
- 55 11. El caudal de xileno, solo o mezclado con el ferroceno, puede estar comprendido entre 5 y 40 ml/h, por ejemplo entre 10 y 25 ml/h, para un tubo de CVD con un diámetro de aproximadamente 45 mm.
- 60 12. Una ventaja de la introducción independiente del ferroceno y de la fuente de carbono es la posibilidad de elegir el momento de la introducción de uno con respecto al otro y la cantidad relativa del uno respecto al otro.
- 65 13. De acuerdo con una realización particular, el xileno se introduce en forma líquida mezclado con el ferroceno. Esto permite aportar una solución técnica interesante para introducir el ferroceno, disolviéndolo en el xileno líquido, para una síntesis en presencia de acetileno.
14. El contenido de ferroceno en esta mezcla está comprendido entre 0,001 y 0,3 g de ferroceno/ml de xileno, por ejemplo, entre 0,001 y 0,2 g de ferroceno/ml de xileno, más en particular entre 0,01 y 0,1 g de ferroceno/ml de xileno. La mezcla xileno-ferroceno se puede introducir entonces con un caudal de 0,1 a 20 ml/h.
15. Como se ha indicado anteriormente, en la etapa (ii) el ferroceno también se puede introducir solo en el recipiente. En este caso, antes de su introducción, el ferroceno se vaporiza y es el vapor de ferroceno el que se introduce en el recipiente de reacción, mediante el flujo de un gas, por ejemplo argón.
16. En la etapa (iii), el material calentado se expone a la fuente de carbono y al catalizador durante un periodo de 1 a 120 minutos. Este periodo puede ser también de 5 a 90 minutos, por ejemplo de 5 a 30 minutos. El experto en la materia sabrá adaptar este periodo de tiempo en función, por un lado, del tamaño y la densidad de los NTC.

deseados y, por otro, del material y el riesgo de degradación de dicho material durante el tratamiento.

En la etapa (iv), el material obtenido a la salida de la etapa (iii), que comprende NTC sobre su superficie, se puede recuperar sin enfriamiento previo, por ejemplo, a la salida del reactor cuando la síntesis es "en continuo", o se recupera después de un enfriamiento, por ejemplo, a una temperatura de 15 a 35 °C.

Todas las etapas (i) a (iv) se efectúan en una corriente de gas o gases inertes, opcionalmente mezclado o mezclados con hidrógeno en una proporción hidrógeno/gas o gases inertes de 0/100 a 50/50, por ejemplo de 0/100 a 40/60.

Los gases inertes se pueden seleccionar entre el grupo que comprende helio, neón, argón, nitrógeno y criptón.

La implementación de las disposiciones anteriores permite, al controlar el crecimiento de los NTC sobre la superficie del material/refuerzo, mejorar considerablemente las propiedades de interfaz entre los NTC y los refuerzos y las propiedades de los materiales compuestos al proporcionar una buena dispersión de los NTC en la matriz.

A la salida de la etapa (iv) el material que comprende nanotubos de carbono sobre su superficie se puede usar tal cual en las diferentes aplicaciones previstas.

Como alternativa, para aplicaciones que necesitan una unión particularmente fuerte entre los NTC y el material/refuerzo, es posible prever una etapa complementaria en la que o bien se aplica un tratamiento térmico que permite crear nanosoldaduras entre los NTC y el material/refuerzo, o bien se efectúa una deposición de polímero conductor biocompatible sobre el material obtenido en la etapa (iv).

De acuerdo con esta realización, cuando se trata de la deposición de polímero conductor biocompatible sobre fibras largas, la deposición del polímero se efectuará en continuo, por ejemplo en las zonas indicadas en las figuras 2a (18) y 2b (17).

Así, la adhesión de los NTC sobre los materiales/refuerzos se encuentra más reforzada y consolidada. Esta operación de refuerzo contribuye a la seguridad y a la protección de los usuarios y, en consecuencia, se reducen las restricciones asociadas a la higiene y a la seguridad. Permite también evitar el posible desprendimiento de los NTC que se puede producir durante la manipulación, el uso y el transporte de dichos refuerzos para la preparación de los materiales, por ejemplo, materiales compuestos, a gran escala y el uso directo de los mismos.

Asimismo, la deposición de un polímero conductor biocompatible sobre el material obtenido en la etapa (iv), permite obtener un material/refuerzo que puede proporcionar al material final, por ejemplo, el material compuesto, un nivel más elevado de conductividad, por ejemplo, un nivel de conductividad igual o superior a 0,1 S/cm.

Son posibles diversas vías, especialmente para los fabricantes de fibras, para depositar una capa de polímero sobre la superficie de materiales que comprenden NTC sobre su superficie. Una de estas vías es el uso de un agente de encolado convencional, en general epoxi, poliuretano o polivinilpirrolidona (PVP). Un inconveniente de esta vía es que intercala una capa aislante eléctrica entre el refuerzo que comprende NTC sobre su superficie y el entorno en el que se encuentra, por ejemplo, la matriz del material compuesto, lo que aumenta la resistencia a los contactos de refuerzo conllevo así una disminución de la conductividad eléctrica y térmica de los materiales finales.

Una alternativa prometedora para la realización de esta etapa complementaria es, por tanto, la deposición de una capa de un polímero conductor biocompatible sobre el material obtenido en la etapa (iv). El polímero conductor biocompatible puede ser un polímero conductor electrónico (PCE) y/o un polímero conductor térmico (PCT). Esta etapa permite conferir al material obtenido en la etapa (iv) propiedades nuevas y multifuncionales como, por ejemplo, propiedades eléctricas, térmicas, ópticas, electromagnéticas, etc.

Entre las familias de polímeros conductores biocompatibles se pueden citar, por ejemplo, los poliacetilenos, los polipirroles, los politiофenos, las polianilinas y los polivinilos de para-fenileno. El polímero conductor biocompatible, además, se puede funcionalizar para una matriz dada.

La invención se refiere también al material que comprende nanotubos de carbono (NTC) sobre su superficie que puede ser obtenido mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

El material que comprende NTC sobre su superficie que puede ser obtenido mediante un procedimiento de acuerdo con la invención puede estar en forma de fibras cortas (con una longitud inferior a 10 cm), de fibras largas o continuas (con una longitud superior a 10 cm), o en forma de partículas.

El material o refuerzo obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención posee NCT sobre su superficie y esto, junto con una homogeneidad buena y reproducible en cuanto al diámetro y la densidad (expresada particularmente en número de NTC por  $\mu\text{m}^2$ ). Así, el número de NTC por  $\mu\text{m}^2$  sobre la superficie del material/refuerzo de la invención puede estar comprendido entre 5 y 200 por  $\mu\text{m}^2$ , por ejemplo, entre 30 y 60

por  $\mu\text{m}^2$ .

Generalmente, el material de la invención presenta un incremento de masa, debido a la deposición de los NTC, comprendido entre un 0,2 y un 80 % con respecto a la masa del material de partida. Cuando el material de la invención está en forma de fibras, el incremento de masa está comprendido particularmente entre un 0,2 y un 10 %, por ejemplo, entre un 0,5 y un 5 % con respecto a la masa del material de partida. Cuando el material de la invención está en forma de partículas, el incremento de masa está comprendido particularmente entre un 5 y un 50 %, por ejemplo, entre un 10 y un 40 % con respecto a la masa del material de partida.

10 El material de la invención puede presentar también una superficie específica superior a  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ , por ejemplo comprendida entre  $150$  y  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ , por ejemplo entre  $200$  y  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . En el contexto de la presente invención, el término "superficie específica" se refiere a la superficie específica BET, tal como se determina mediante adsorción de nitrógeno, de acuerdo con el método bien conocido denominado de BRUNAUER - EMMET - TELLER que se describe en *The Journal of the American Chemical Society*, volumen 60, página 309 51938 y que se corresponde con la norma internacional ISO 5794/1.

15 La invención engloba también el material que comprende nanotubos de carbono (NTC) sobre su superficie que se puede obtener mediante un procedimiento de acuerdo con la invención, y un polímero conductor biocompatible depositado sobre la superficie de los NTC.

20 Los materiales/refuerzos de acuerdo con la presente invención se pueden usar en todas las aplicaciones en las que se usan tales materiales/refuerzos. Se usan particularmente como refuerzos para la preparación de materiales compuestos, particularmente en campos en los que se buscan sus propiedades eléctricas y/o en campos en los que se buscan sus propiedades mecánicas.

25 Los materiales compuestos que comprenden materiales/refuerzos de la invención se pueden destinar, por ejemplo, a la industria del automóvil, la industria aeronáutica y espacial, a equipos deportivos, o incluso a equipos electrónicos.

30 Se pueden usar igualmente para la preparación de compuestos electroquímicos particularmente el electrodo de gran superficie por su gran resistencia a la corrosión.

35 Pueden permitir la obtención de la estructura particular de materiales de filtración y/o de descontaminación, específicamente de aire, de aguas residuales, de gases a alta temperatura.

40 Debido al carácter biocompatible del carbono, los materiales/refuerzos de la invención se pueden usar en particular para la preparación de biomateriales y de prótesis.

45 Teniendo en cuenta su elevada superficie específica, el material de acuerdo con la invención se usa para la preparación de soportes de catalizador, por ejemplo, para la catálisis heterogénea.

50 Se puede usar, además, para la preparación de tejidos o ropa de alto rendimiento.

55 Finalmente, cuando el material de la invención no está en forma de fibra larga tal como se ha definido previamente, se puede usar como refuerzo para la preparación de pinturas y barnices.

60 Otras ventajas podrán ser evidentes para el experto en la materia tras la lectura de los ejemplos que siguen a continuación, ilustrados mediante las figuras adjuntas, proporcionados a título ilustrativo.

#### Breve descripción de las figuras

65  La figura 1 representa el esquema de un montaje utilizado para la síntesis de nanotubos de carbono sobre refuerzos largos (fibras largas) y partículas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Las diferentes partes del montaje son:

- 55      1 representa la zona de síntesis,
- 55      2 representa la zona de preparación: precalentamiento, descomposición, mezcla y homogeneización de los gases,
- 55      3 representa el tubo de calentamiento que asegura el paso del vapor de ferroceno sin condensación,
- 55      4 representa el recipiente de vaporización del ferroceno,
- 60      5 representa el recipiente que contiene la mezcla de xileno y ferroceno,
- 60      6 representa el recipiente que contiene el xileno,
- 60      7 representa 3 caudalímetros de masa digitales que controlan los caudales del argón, el acetileno y el hidrógeno,
- 65      8 representa un tubo de cuarzo,
- 65      9 representa el horno n.º 1,
- 65      10 representa el horno n.º 2.

□ La figura 2a representa el esquema de un montaje utilizado para la síntesis de nanotubos de carbono en continuo sobre fibras. En este montaje, el ferroceno se usa solo y se vaporiza previamente a su introducción. Las diferentes partes del montaje son:

- 5        1 representa la bobina de fibras comerciales,  
       2 representa la zona de circulación en la que circulan las fibras las cuales pueden efectuar hasta 4 ciclos de ida y vuelta o más,  
       3 representa la esclusa, provista de un tapón y de entradas-salidas previstas para las fibras y la inyección de gas inerte,  
 10        4 representa el horno 1,  
       5 representa la bobina de las fibras tratadas y almacenadas,  
       6 representa el recipiente de confinamiento,  
       7 representa el sistema de rebobinado que permite específicamente enrollar correctamente las fibras en bobinas respetando el paso de bobina,  
 15        8 representa el dispositivo de inyección del ferroceno en fase de vapor en presencia de argón (Ar),  
       9 representa el tubo que permite inyectar el vapor de ferroceno "en continuo" sin condensación,  
       10 representa la zona de tratamiento o de síntesis,  
       11 representa 3 caudalímetros de masa digitales que controlan los caudales de argón (Ar), de hidrógeno (H<sub>2</sub>),  
 20        y de acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>),  
       12 representa el horno 2,  
       13 representa el tapón,  
       14 representa el sistema para la atomización del xileno,  
       15 representa el sistema de bomba de inyección y el depósito de xileno,  
 25        16 representa el reactor de CVD, por ejemplo de tubo de cuarzo,  
       17 representa el líquido atomizado,  
       18 representa la zona para la deposición de un polímero conductor biocompatible en continuo.

□ La figura 2b representa el esquema de un montaje utilizado para la síntesis de nanotubos de carbono en continuo sobre fibras. En este montaje, el ferroceno se usa mezclado con el xileno. La mezcla ferroceno-xileno se introduce mediante un sistema de inyección. Las diferentes partes del montaje son:

- 30        1 representa la bobina de fibras comerciales,  
       2 representa la zona de circulación en la que circulan las fibras las cuales pueden efectuar hasta 4 ciclos de ida y vuelta o más,  
 35        3 representa la esclusa, provista de un tapón y de entradas-salidas previstas para las fibras y la inyección de gas inerte,  
       4 representa el horno 1,  
       5 representa la bobina de las fibras tratadas y almacenadas,  
       6 representa el recipiente de confinamiento,  
 40        7 representa el sistema de rebobinado que permite específicamente enrollar correctamente las fibras en bobinas respetando el paso de bobina,  
       8 representa la zona de inyección de hidrógeno y de argón,  
       9 representa la zona de inyección de acetileno y de argón,  
       10 representa la zona de tratamiento o de síntesis,  
 45        11 representa la bomba de inyección y el depósito de la mezcla líquida xileno-ferroceno,  
       12 representa el horno 2,  
       13 representa el tapón,  
       14 representa el reactor de CVD, por ejemplo de tubo de cuarzo,  
       15 representa el dispositivo de atomización de la mezcla líquida xileno-ferroceno,  
 50        16 representa el líquido atomizado,  
       17 representa la zona para la deposición de un polímero conductor biocompatible en continuo.

□ La figura 3 representa el esquema de un montaje utilizado para la síntesis de nanotubos de carbono sobre la superficie de partículas. Las diferentes partes del montaje son:

- 55        1 representa las partículas,  
       2 representa el horno,  
       3 representa el dispositivo de inyección mediante un sistema compuesto por 2 tubos de acero inoxidable con un diámetro interno de 0,5 mm, uno para el líquido y el otro para el gas,  
 60        4 representa la zona de inyección de hidrógeno y de argón,  
       5 representa la zona de inyección de acetileno y de argón,  
       6 representa la bomba de inyección y el depósito de la mezcla líquida xileno -ferroceno,  
       7 representa el reactor de CVD, por ejemplo de tubo de cuarzo,  
       8 representa los tapones,  
 65        9 representa la salida del gas usado,  
       10 representa el líquido atomizado,

11 representa el horno n.º 2.

- La figura 4 representa la masa de ferroceno en forma de vapor (M expresada en gramos), en función de la temperatura de la cámara de vaporización (T expresada en grados kelvin).
- 5
- Las figuras 5a, 5b, 5d, y 5e representan las fotografías de microscopía electrónica de barrido de las partículas de dióxido de titanio del ejemplo 1, tras la deposición de los NTC sobre su superficie mediante el procedimiento de la invención, con baja y alta resolución, respectivamente.
- 10
- La figura 5c es una representación de la evolución del diámetro y de la longitud de los NTC en función de la temperatura de síntesis. D, expresado en nm se corresponde con el diámetro de los NTC; L, expresada en  $\mu\text{m}$ , se corresponde con la longitud de los NTC; T, expresada en  $^{\circ}\text{C}$ , se corresponde con la temperatura de la síntesis por deposición química en fase de vapor (CVD en inglés). Los círculos representan el diámetro de los NTC y los triángulos la longitud de los NTC.
- 15
- Las figuras 6a y 6b representan las fotografías de microscopía electrónica de barrido de las partículas de dióxido de titanio del ejemplo 2, tras la deposición de los NTC sobre su superficie mediante el procedimiento de la invención, con baja y alta resolución, respectivamente.
- 20
- Las figuras 7a y 7b representan las fotografías de microscopía electrónica de barrido de las fibras de carbono del ejemplo 3, tras la deposición de los NTC sobre su superficie mediante el procedimiento de la invención, con baja y alta resolución, respectivamente.
- 25
- Las figuras 8a y 8b representan las fotografías de microscopía electrónica de barrido de las fibras de vidrio del ejemplo 4, tras la deposición de los NTC sobre su superficie mediante el procedimiento de la invención, con densidad de los NTC alta y baja, respectivamente.
- 30
- La figura 9 representa el montaje que permite medir la resistencia superficial de la pintura conductora del ejemplo 5. Este montaje consiste en dos electrodos de cobre separados 2,6 cm entre sí que forman un cuadrado de 2,6 cm de lado. Estos dos electrodos están conectados a un dispositivo Keithley 2400 que sirve simultáneamente de generador de tensión y de amperímetro. La muestra de pintura se deposita sobre una placa de vidrio.
- 35
- La figura 10 representa la resistencia superficial de una pintura medida en función de la proporción de NTC. Los cuadrados representan una pintura conductora de acuerdo con el ejemplo 5 y los rombos se corresponden con una pintura que comprende NTC solamente. En la figura, la parte I representa la zona "pintura aislante"; la parte II representa la zona "pintura antiestática con una resistencia  $R < 100 \text{ M}\square/2^2$ "; la parte III representa la zona "pintura conductora con una resistencia  $R < 50 \text{ k}\square/2^2$ ";
- 40
- La figura 11 representa una capa de material compuesto unidireccional T700 /M21 (las fibras de carbono son fibras Toray T700 GC y la matriz es una resina epoxi M21, proporcionadas ambas por la empresa Hexcel).
- 45
- La figura 12 representa la conductividad térmica del material compuesto obtenido en el ejemplo 7 medida en función de la cantidad del refuerzo (partículas de alúmina recubiertas con NTC) presente en dicho material. En las ordenadas se representa la conductividad térmica expresada en W/mk y en abscisas la cantidad del refuerzo expresada en porcentaje en peso con respecto al peso del material compuesto.

## Ejemplos

- 50 Montajes utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención

Los montajes (figuras 1 a 3) se efectúan de modo que controlen las inyecciones simultáneas de los precursores químicos y los caudales de gas en un reactor del tipo tubo de cuarzo, cuyo calentamiento es proporcionado por un horno térmico de resistencia comercializado por la empresa Carbolite equipado con un programador de temperatura.

- 55 Los caudales de gas (acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), argón (Ar), hidrógeno ( $\text{H}_2$ )) son medidos y controlados por caudalímetros de masa digitales comercializados por las empresas Bronkhorst France y SERV INSTRUMENTATION.

- 60 Los caudales de los precursores líquidos (xileno, mezcla xileno-ferroceno) son controlados con un mecanismo de tipo bomba de inyección médica (comercializado por la empresa Razel o por Fisher Bioblock Scientific) o un mezclador equipado con un caudalímetro de líquidos (comercializado por las empresas Bronkhorst France y SERV INSTRUMENTATION).

- 65 El ferroceno se puede inyectar disuelto en el xileno o bien directamente vaporizado e inyectado por convección mediante un gas portador neutro como, por ejemplo, el argón, gracias a un dispositivo adaptado. En los ejemplos, cuando el ferroceno se vaporiza directamente, la vaporización se efectúa en una cámara de vaporización de vidrio

(matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml comercializado por Fisher Bioblock calentado), la temperatura de vaporización es de 350 °C; el gas portador es argón con un caudal de 0,1 a 0,4 l/min.

5 De modo más general, para la vaporización del ferroceno, un dispositivo externo al reactor o recipiente de reacción permite calentar el ferroceno a fin de vaporizarlo. El vapor se inyecta entonces mediante convección: un flujo de gas neutro barre la cámara de vaporización.

10 Para una temperatura dada, la cantidad de ferroceno vaporizado es proporcional al caudal del gas neutro. Teniendo en cuenta la presión de vapor del ferroceno en la cámara de vaporización (P expresada en mm de Hg), la cantidad de ferroceno se puede calcular mediante la relación (1):

$$(1) \quad \text{Log } P \text{ (mm Hg)} = 7,615 - 2470 / T \text{ (K)}$$

15 La figura 4 representa la masa de ferroceno en forma de vapor (M expresada en gramos), en función de la temperatura de la cámara de vaporización (T expresada en grados kelvin).

Con un montaje de acuerdo con la figura 1, es posible adaptar los parámetros de la síntesis para cada tipo de refuerzos: refuerzos largos, cortos, partículas.

20 La síntesis de NTC sobre refuerzos se ha estudiado de acuerdo con el procedimiento de la invención con el acetileno ( $C_2H_2$ ) y el xileno como precursor de carbono y el ferroceno como catalizador. Se ha obtenido una mejora del procedimiento en términos de:

- reproducibilidad de los resultados obtenidos;
- homogeneidad del diámetro y de la densidad de los NTC depositados (número por unidad de superficie que en este caso es  $\mu m^2$ );
- disminución de la temperatura de síntesis a una temperatura de 350 a 780 °C (en lugar de una temperatura de 650 °C a 850 °C de los procedimientos convencionales en los que interviene o bien acetileno o bien xileno);
- disminución de los productos secundarios peligrosos (poco o nada de benceno y de tolueno que son producidos por el procedimiento que usa solo xileno).

#### Procedimiento de síntesis de NTC "en continuo" sobre fibras

35 Los montajes utilizados para la síntesis de nanotubos "en continuo" sobre fibras se esquematizan en las figuras 2a y 2b.

40 El procedimiento efectúa la síntesis de NTC (nanotubos de carbono) mediante el método de deposición química en fase de vapor (CVD) en un reactor colocado en un horno llevado a una temperatura que varía de 350 °C a 780 °C, en el que se inyectan "en continuo" el gas acetileno ( $C_2H_2$ ) y el xileno como fuente de carbono, y el ferroceno como catalizador.

45 Las fibras se introducen por un orificio de entrada situado en un extremo del reactor, se tratan en la zona de síntesis y después se almacenan en el exterior del reactor, gracias a mecanismos que manejan la circulación de las mismas "en continuo".

50 Un mecanismo interno original, que comprende juegos de poleas, permite hacer circular las fibras maximizando la cantidad de fibras tratadas simultáneamente y prolongando el tiempo de estancia de las fibras en el horno.

55 Un sistema automatizado permite asegurar una velocidad de desplazamiento continua de las fibras en la zona de tratamiento (depósito del catalizador y síntesis de nanotubos de carbono). Este sistema está compuesto por motores eléctricos controlados con tarjetas electrónicas. Un programa permite adaptar la velocidad de desplazamiento para obtener una deposición satisfactoria y un almacenado sobre los diferentes rodillos.

60 Los caudales de gas son controlados por caudalímetros de masa comerciales, mientras que el ferroceno se inyecta "en continuo" mediante un sistema original cuyo fin es controlar precisamente la cantidad de ferroceno en fase gaseosa inyectada "en continuo". La alimentación de ferroceno se puede efectuar también mediante inyección de una solución ferroceno-xileno.

#### Procedimiento para la síntesis de NTC sobre partículas

65 El montaje para el procedimiento de síntesis de NTC sobre partículas se esquematiza en la figura 3.

El polvo de partículas que se va a tratar se introduce en el horno. Un mecanismo lleva a cabo la mezcla o, alternativamente, otro sistema realiza la circulación de las placas que contienen polvos para obtener un tratamiento homogéneo.

Un montaje adaptado permite inyectar simultáneamente la mezcla líquida xileno-ferroceno disuelta y el acetileno. El caudal de líquido se controla con un mecanismo (de tipo bomba de inyección médica o caudalímetro de masa de líquidos), el caudal de acetileno se controla mediante un caudalímetro de masa digital comercializado por las empresas Bronkhorst France y SERV INSTRUMENTATION.

5 Los caudales de gas son controlados por caudalímetros de masa comerciales, mientras que el ferroceno se inyecta "en continuo" mediante un sistema original cuyo fin es controlar precisamente la cantidad de ferroceno en fase gaseosa inyectada "en continuo".

10 Ejemplo 1: Procedimiento para la síntesis de NTC sobre partículas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

El montaje utilizado es el de la figura 3.

15 La síntesis de NTC se efectúa sobre las partículas de alúmina, comercializadas por la empresa Performance Ceramics. Dichas partículas se depositan sobre una placa de cuarzo.

a) Las condiciones de operación son las siguientes:

20 - diámetro interior del tubo de cuarzo usado = 45 mm  
 - temperatura del horno 1 = 780 °C  
 - temperatura del horno 2 = 250 a 260 °C  
 - caudal de gas =  $\text{H}_2$  0,08 l/min, Ar 0,72 l/min,  $\text{C}_2\text{H}_2$  0,06 l/min,  
 - duración de la síntesis = 20 min  
 - concentración de ferroceno en xileno: 0,01 g/ml y caudal de líquido a 12 ml/h

25 La figura 5a representa una fotografía de microscopía electrónica de barrido de las partículas de alúmina después de la deposición de los NTC sobre su superficie a 780 °C.

(b) Las condiciones de operación son las siguientes:

30 - diámetro interior del tubo de cuarzo usado = 45 mm  
 - temperatura del horno 1 = 550 °C  
 - temperatura del horno 2 = 250 a 260 °C  
 - caudal de gas =  $\text{H}_2$  0,1 l/min, Ar 0,88 l/min,  $\text{C}_2\text{H}_2$  0,02 l/min  
 - duración de la síntesis = 15 min  
 - concentración de ferroceno en xileno: 0,05 g/ml y caudal de líquido a 12 ml/h.

35 La figura 5b representa una fotografía de microscopía electrónica de barrido de las partículas de alúmina después de la deposición de los NTC sobre su superficie a 550 °C.

40 (c) Las condiciones de operación son las siguientes:

45 - diámetro interior del tubo de cuarzo usado = 45 mm  
 - temperatura del horno 1 = 550 °C  
 - temperatura del horno 2 = 250 a 260 °C  
 - caudal de gas =  $\text{H}_2$  0 l/min, Ar 0,99 l/min,  $\text{C}_2\text{H}_2$  0,01 l/min  
 - duración de la síntesis = 15 min  
 - concentración de ferroceno en xileno: 0,05 g/ml y caudal de líquido a 12 ml/h

50 La figura 5d representa una fotografía de microscopía electrónica de barrido de las partículas de alúmina después de la deposición de los NTC sobre su superficie a 550 °C.

(d) Las condiciones de operación son las siguientes:

55 - diámetro interior del tubo de cuarzo usado = 95 mm  
 - temperatura del horno 1 = 650 °C,  
 - temperatura del horno 2 = 250 a 260 °C  
 - caudal de gas =  $\text{H}_2$  0,1 l/min, Ar 0,88 l/min,  $\text{C}_2\text{H}_2$  0,02 l/min  
 - duración de la síntesis = 30 min  
 - concentración de ferroceno en xileno: 0,025 g/ml y caudal de líquido a 12 ml/h

60 La figura 5e representa una fotografía de microscopía electrónica de barrido de las partículas de alúmina después de la deposición de los NTC sobre su superficie a 650 °C.

Ejemplo 2: Procedimiento para la síntesis de NTC sobre partículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

El montaje utilizado es el de la figura 3.

- 5 La síntesis de los NTC se efectúa sobre las partículas de dióxido de titanio (Tiona 595) comercializadas por la empresa Millenium del grupo Cristal. Dichas partículas se depositan sobre una placa de cuarzo.

Las condiciones de operación son las siguientes:

- 10 - diámetro interior del tubo de cuarzo usado = 45 mm  
- temperatura del horno 1 = 700 °C,  
- temperatura del horno 2 = 250 a 260 °C  
- caudal de gas = H<sub>2</sub> 0,1 l/min, Ar 0,85 l/min, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0,05 l/min,  
- duración de la síntesis = 25 min  
15 - concentración de ferroceno en xileno: 0,05 g/ml y caudal de líquido a 12 ml/h

Las figuras 6a y 6b (de mayor resolución) representan fotografías de microscopía electrónica de barrido de partículas de dióxido de titanio después de la deposición de los NTC sobre su superficie a 700 °C.

- 20 Ejemplo 3: Procedimiento para la síntesis de NTC sobre fibras de carbono

La síntesis se efectúa "en continuo" sobre las fibras de carbono (Toray T700) utilizando el montaje de la figura 2b colocadas en el horno y mantenidas mediante el mecanismo de desplazamiento.

- 25 Las condiciones de operación son las siguientes:

- diámetro interior del tubo de cuarzo usado = 50 mm  
- acetileno = 0,1 l/min  
- hidrógeno = 0,1 l/min  
30 - argón = 1,0 l/min  
- temperatura del horno 1 = 650 °C  
- temperatura del horno 2 = 250 a 260 °C  
- duración de la síntesis = 20 min  
- velocidad de desplazamiento de la fibra = 0,15 m/min  
35 - concentración de ferroceno en xileno: 0,05 g/ml y caudal de líquido a 12 ml/h

La figura 7a representa la fotografía de las fibras de carbono por microscopía electrónica de barrido después de la deposición de los NTC sobre su superficie mediante el procedimiento de la invención.

- 40 La figura 7b representa la fotografía de las mismas fibras de carbono después de la deposición de los NTC con mayor resolución.

Las fibras ópticas obtenidas poseen sobre su superficie un número de NTC por  $\square\text{m}\square$  superior a 50 por  $\square\text{m}\square$ , un diámetro medio de 25 nm y una longitud de 10 a 20  $\square\text{m}$ .

- 45 Ejemplo 4: Procedimiento para la síntesis de NTC sobre fibras de vidrio

- La síntesis se efectúa "en continuo" sobre las fibras de vidrio, comercializadas por la empresa Sinoma Science & Technology Co., Ltd., utilizando el montaje de la figura 2b colocadas en el horno y mantenidas mediante el mecanismo de desplazamiento.

Las condiciones de operación son las siguientes:

- diámetro interior del tubo de cuarzo usado = 50 mm  
55 - acetileno = 0,05 l/min  
- hidrógeno = 0,1 l/min  
- argón = 0,9 l/min  
- temperatura del horno 1 = 650 °C  
- temperatura del horno 2 = 250 a 260 °C  
60 - duración de la síntesis = 20 min  
- concentración de ferroceno en xileno: 0,05 g/ml y caudal de líquido a 12 ml/h

- 65 La figura 8a representa la fotografía de las fibras de vidrio por microscopía electrónica de barrido después de la deposición de los NTC sobre su superficie mediante el procedimiento de la invención. Los NTC aparecen muy densos y alineados. La figura 8b representa la fotografía de las fibras de vidrio después de la deposición de los NTC, con mayor resolución, mediante el procedimiento de la invención.

Estos diferentes ejemplos muestran que el procedimiento de acuerdo con la invención ofrece posibilidades de adaptaciones y aporta un interés industrial:

- 5 1. Permite un tratamiento más fiable y más homogéneo sobre los refuerzos de partículas y las fibras largas.  
 2. Hace posible el tratamiento de las fibras, sin daño. Hace posible el control de la estructura de la capa de nanotubos y ofrece, así, soluciones para modificar el reparto de diámetros, la densidad y la configuración de los nanotubos sobre los refuerzos micrométricos según la aplicación prevista.

10 Ejemplo 5: Materiales compuestos: aplicación de pintura conductora de electricidad

15 El fin de este ejemplo es hacer conductora una pintura incorporando un material de acuerdo con la invención que comprende nanotubos de carbono en superficie.

Este tipo de pintura puede ser interesante en numerosos campos industriales como, por ejemplo, en aeronáutica, multimedia, medicina, automóvil, militar, marítimo, etc. En el aire, el avión se carga de electricidad estática que es necesario evacuar de la cola del avión, al igual que un rayo cuando lo alcanza. Esta evacuación está actualmente asegurada por un cableado de cobre de un cierto peso económicamente perjudicial. La sustitución de este cableado por una pintura conductora permitiría reducir considerablemente el coste económico.

20 Las condiciones de operación son las siguientes:

25 La pintura preparada en este ejemplo es una pintura de poliuretano que comprende un sistema de poliuretano, una base de poliol de resina acrílica (proporcionada por la empresa MAPAERO), un endurecedor de isocianato RHODOCOATX EZ D 401 (proporcionado por la empresa MAPAERO), y un material de refuerzo de acuerdo con la invención.

30 El material usado como refuerzo en este ejemplo es el preparado de acuerdo con el procedimiento d) del ejemplo 1. El material tiene un diámetro de 10 nm, una longitud de 60 a 70  $\mu\text{m}$  y un incremento de masa del 47 % con respecto a la masa total del material resultante (alúmina + NTC).

35 La composición de la pintura conductora preparada es la siguiente:

- Base de poliol: 70 g
- Endurecedor RHODOCOAT X EZ D 401: 16,1 g
- Diluyente (agua): 7 g
- Refuerzo de acuerdo con la invención: 1,7 g

40 La pintura se prepara mediante mezcla simple de los componentes indicados anteriormente a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C).

45 Mediciones de las resistencias superficiales:

50 La resistencia superficial es la medida de la resistencia inherente de la superficie de un material al flujo de corriente.

55 La resistencia superficial se ha medido mediante el montaje de la figura 9. El montaje consiste en dos electrodos de cobre separados 2,6 cm entre sí y que forman un cuadrado de 2,6 cm de lado. Estos dos electrodos están conectados a un dispositivo Keithley 2400 que sirve simultáneamente de generador de tensión y de amperímetro. Se aplica una tensión de 210 V.

60 Se obtiene así una medición de la resistencia superficial  $R_s$ .

65 Resultados

50 La figura 10 muestra y compara la resistencia eléctrica superficial de una pintura conductora de acuerdo con el ejemplo con una pintura a base de un refuerzo constituido por nanotubos de carbono.

55 La pintura de poliuretano formulada mejora en un factor de 10 la conductividad superficial de la pintura con respecto a una pintura que contiene solo nanotubos como refuerzo. El umbral de conductividad se alcanza desde el 0,5 % en masa de NTC en la pintura final.

60 Ejemplo 6: Materiales compuestos: aplicación en materiales estructurales

65 Un material compuesto estructural está constituido generalmente por un refuerzo y una matriz. El refuerzo, la mayoría de las veces en forma de fibras o filamentos, proporciona lo esencial de las propiedades mecánicas.

65 En este ejemplo, el refuerzo usado es una fibra de carbono que comprende NTC sobre su superficie. La síntesis en continuo de los NTC sobre las fibras de carbono se esquematiza en la figura 2. A partir de una bobina de fibras de

carbono vírgenes, la síntesis de los NTC (nanotubos de carbono) se efectúa mediante el método de deposición química en fase de vapor (CVD) en un reactor colocado en un horno llevado a una temperatura de 650 °C, en el que se inyectan "en continuo" el gas acetileno ( $C_2H_2$ ) y el xileno como fuente de carbono, y el ferroceno como catalizador. Las condiciones de operación son las siguientes:

- 5
- acetileno = 0,1 l/min
  - hidrógeno = 0,1 l/min
  - argón = 1,0 l/min
  - temperatura del horno 1 = 650 °C
- 10
- duración de la síntesis = 9 h
  - velocidad de desplazamiento de la fibra = 0,15 m/min
  - concentración de ferroceno en xileno: 0,05 g/ml y caudal de líquido a 12 ml/h.

15

Las fibras pasan al reactor mediante un sistema de poleas, después se enrollan sobre un tambor, de 23 cm de diámetro y 25 cm de longitud, es decir una capa unidireccional (todas las fibras están en el mismo sentido) de 25 cm de ancho por 72 cm de largo, una vez desenrollada. El tambor puede estar recubierto por una hoja de resina epoxi M21 comercializada por la empresa Hexcel.

20

Un sistema motorizado permite entonces fabricar placas preimpregnadas de 720 mm x 250 mm de material compuesto (figura 11), ensamblando, según las secuencias de apilamiento previstas, las capas así fabricadas. La cocción del material compuesto se ha efectuado de acuerdo con el mismo ciclo que para los materiales compuestos sin nanotubos, establecido por la empresa Hexcel para este tipo de material compuesto.

### Resultados

25

Las mediciones de conductividad se han efectuado con el mismo montaje (figura 9) que el usado en el ejemplo anterior. Las mediciones de conductividad efectuadas sobre placas de 8 capas se resumen en la tabla siguiente:

Conductividades (S/m)	Hebras de fibras		Placas de materiales compuestos		
	<i>Dirección fibras</i>	<i>espesor</i>	<i>Dirección fibras</i>	<i>Dirección capas</i>	<i>espesor</i>
Referencia	2,7 E+03	5,66 E+04	2,50 E+03	1,70 E+03	1,07
Híbrido FC/NTC	1,5 E+04	2,1 E+01	5,00 E+04	2,50 E+04	9,06

30

Para las placas de materiales compuestos, "dirección capas" significa la dirección a lo ancho de la placa y "dirección fibras" significa la dirección a lo largo de la placa (72 cm).

La caracterización mecánica para las 2 placas da un módulo de Young  $d = 100$  GPa.

35

Los materiales compuestos que comprenden fibras de carbono recubiertas de NTC mejoran claramente la conductividad del material compuesto sin modificar sensiblemente sus propiedades mecánicas. La fracción másica de las fibras es de aproximadamente el 60 %, la de los NTC es de aproximadamente el 1 %, con respecto a la masa total del material compuesto.

40

Las resinas epoxi que comprenden fibras de carbono recubiertas de NTC poseen buenas características mecánicas. Se usan generalmente para la realización de piezas estructurales y de aeronáutica.

Ejemplo 7: Materiales compuestos: aplicación en materiales de interfaz térmica

45

En este ejemplo se prepara un material compuesto. El material usado como refuerzo en este ejemplo es el preparado de acuerdo con el procedimiento d) del ejemplo 1. La matriz es una resina epoxi (Resina Resoltech 1800, endurecedor Resoltech D1084, comercializados por la empresa Resoltech, Francia).

50

El refuerzo se añade a la resina 1800 en presencia de un endurecedor D1084. La proporción de resina:endurecedor es de 100:33. El conjunto se mezcla manualmente a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C).

La conductividad térmica del material compuesto obtenido se mide en función de la cantidad del refuerzo (alúmina-NTC) presente en dicho material (figura 12).

55

La medición térmica se efectúa en muestras que tienen una superficie de 1  $cm^2$  y un espesor de aproximadamente 1 mm. La caracterización térmica se efectúa con un aparato de flash LFA447 (de la empresa Netzsch-Geratebau, Alemania). El pulso de luz es producido por una lámpara de flash de xenón de alto rendimiento colocada en el interior del espejo parabólico. Las mediciones de conductividad térmica se repiten 3 veces en la misma muestra llegando a la conclusión de una excelente reproducibilidad de las mediciones.

Lista de referencias

- [1] P.M. Ajayan, *Chem. Rev.*, vol. 99, págs.1787, 1999, "Nanotubes from carbon".
- 5 [2] Z-G. Zhao, L-J. Ci, H-M. Cheng, J-B. Bai, *Carbon* 43 (2005) 651-673; X. Gao, L. Liu, Q. Guo, J. Shi, G. Zhai, *Materials Letters* 59 (2005) 3062 - 3065; N. Sonoyama, M. Ohshita, N. Akio, H. Nishikawa, H. Yanase, J. Hayashi, T. Chiba, *Carbon* 44 (2006) 1754-1761.
- 10 [3] Q-J. Gong, H-J. Li, X. Wang, Q-G. Fu, Z-W. Wang, K-Z. Li, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2986-2989.
- [4] H. Qian, A. Bismarck, E.S. Greenhalgh, G. Kalinka, M. S. P. Shaffer, *Chem. Mater.*, 20 (2008), 1862-1869.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono sobre la superficie de un material, que comprende las etapas siguientes efectuadas en una corriente de gas o gases inertes, opcionalmente mezclados con hidrógeno:
- 5 (i) calentamiento del material en un recipiente de reacción, sobre cuya superficie se van a sintetizar los nanotubos de carbono, a una temperatura que varía de 350 °C a 850 °C;
- 10 (ii) introducción en dicho recipiente de una fuente de carbono constituida por acetileno y xileno, y un catalizador que comprende ferroceno;
- (iii) exposición del material calentado a la fuente de carbono y al catalizador que comprende ferroceno durante un periodo suficiente para obtener nanotubos de carbono sobre la superficie de dicho material;
- 15 (iv) recuperación, opcionalmente tras enfriamiento, del material que comprende sobre su superficie nanotubos de carbono, a la salida de la etapa (iii),
- en el que en la etapa (ii):
- el acetileno se introduce en el recipiente de reacción en forma de gas en una cantidad superior a 0 y que puede llegar hasta un 20 % en volumen del gas total, y el xileno se introduce en el recipiente de reacción en forma de líquido mezclado con el ferroceno, en el que el contenido de ferroceno en la mezcla está comprendido entre 0,001 y 0,3 g de ferroceno/ml de xileno.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de la etapa (i) se presenta en forma de fibras con un diámetro de 1 a 100 µm, o de partículas con un diámetro de 0,1 a 100 µm.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material se presenta en forma de fibras largas con un diámetro de 4 a 50 µm.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, siendo el procedimiento de síntesis en continuo.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material se selecciona entre el grupo que comprende:
- fibras de carbono, de vidrio, de alúmina, de carburo de silicio (SiC), de roca;
- 35 - materiales cerámicos seleccionados entre el grupo que comprende partículas y fibras de nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), carburo de boro (B<sub>4</sub>C), carburo de silicio (SiC), carburo de titanio (TiC), cordierita (Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), mullita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), nitruro de aluminio (AlN), nitruro de boro (NB), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), boruro de aluminio (AlB<sub>2</sub>), óxido de magnesio (MgO), óxido de zinc (ZnO), óxido magnético de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), zirconia (ZrO<sub>2</sub>), sílice (SiO<sub>2</sub>), sílice pirógena, CaO, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>SrCuO<sub>4</sub>, Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, silicatos de aluminio (arcillas).
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa (i) el material se calienta a una temperatura que varía de 400 °C a 780 °C.
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa (ii), el acetileno se introduce en el recipiente de reacción en forma de gas con una velocidad lineal de 5,0 x 10<sup>-6</sup> a 1,0 x 10<sup>-1</sup> m/s.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa (iii), el material se expone a la fuente de carbono y al catalizador durante un periodo de 1 a 120 minutos.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la etapa (iv), el material obtenido en la etapa (iii) que comprende nanotubos de carbono sobre su superficie, se recupera sin enfriamiento previo, o se recupera después de un enfriamiento a una temperatura de 15 a 35 °C.
- 55 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las etapas (i) a (iv) se efectúan en una corriente de gas o gases inertes, opcionalmente mezclados o mezclados con hidrógeno en una proporción hidrógeno/gas o gases inertes de 0/100 a 50/50.
- 60 11. Material que comprende nanotubos de carbono sobre su superficie que puede ser obtenido mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el número de NTC sobre la superficie del material está comprendido entre 5 y 200 por µm<sup>2</sup>.
12. Material de acuerdo con la reivindicación 11, que tiene un incremento de masa comprendido entre un 0,2 y un 80 % con respecto a la masa del material de partida.
- 65 13. Material de acuerdo con las reivindicaciones 11 a 12 que presenta una superficie específica comprendida entre 150 y 2000 m<sup>2</sup>/g.

14. Uso de un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, como refuerzo para la preparación de materiales compuestos estructurales y funcionales.
- 5      15. Uso de un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, como refuerzo para la preparación de pinturas y barnices.

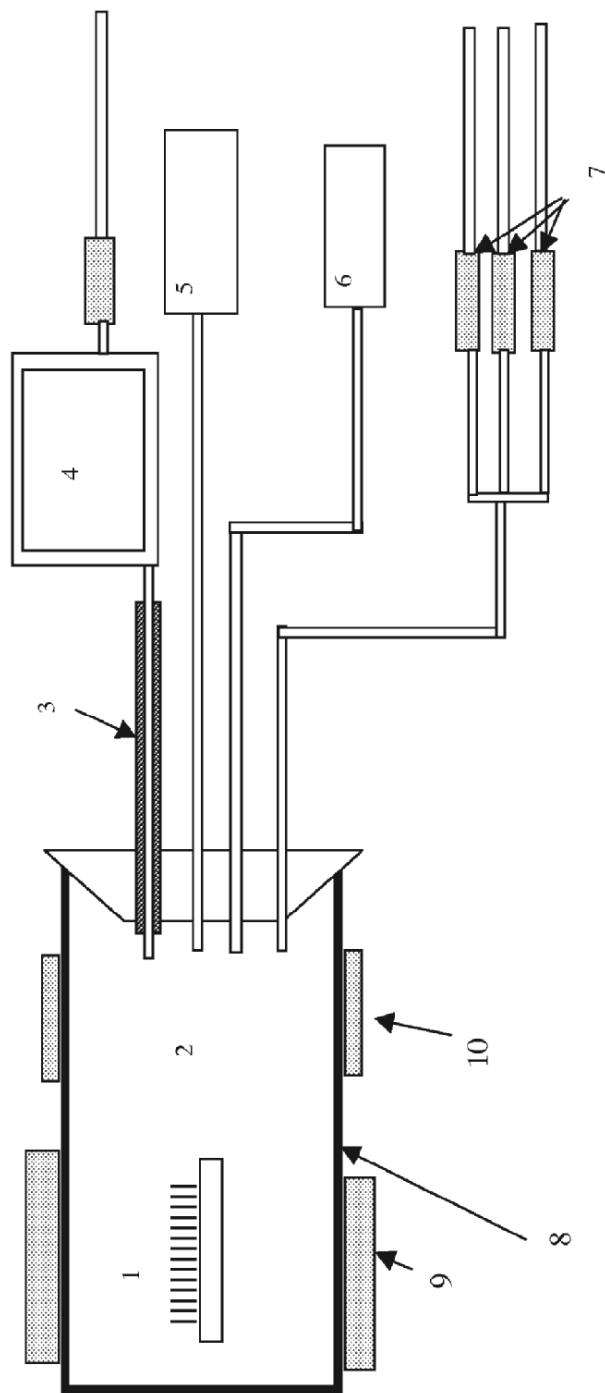


Figura 1

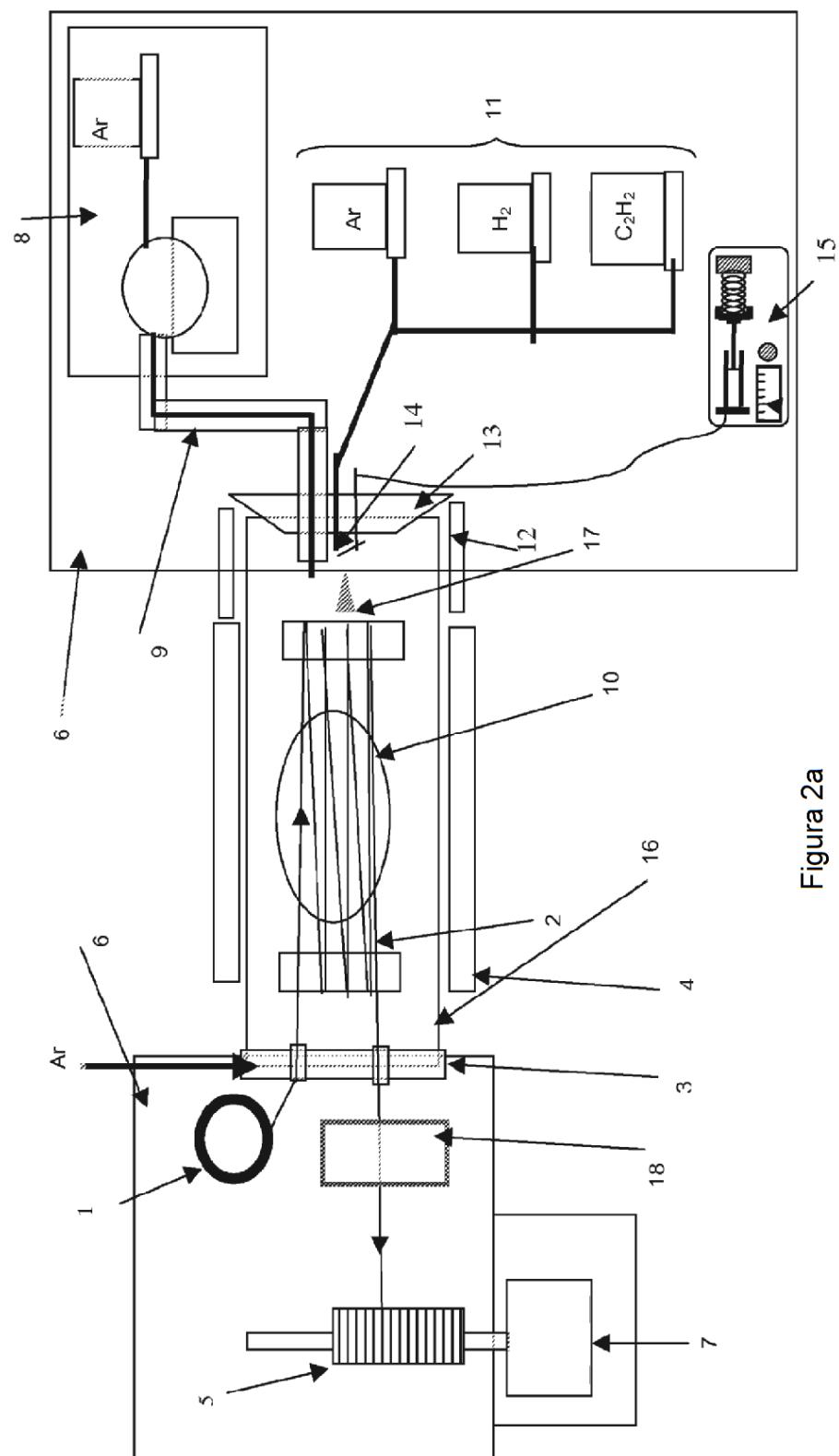


Figura 2a

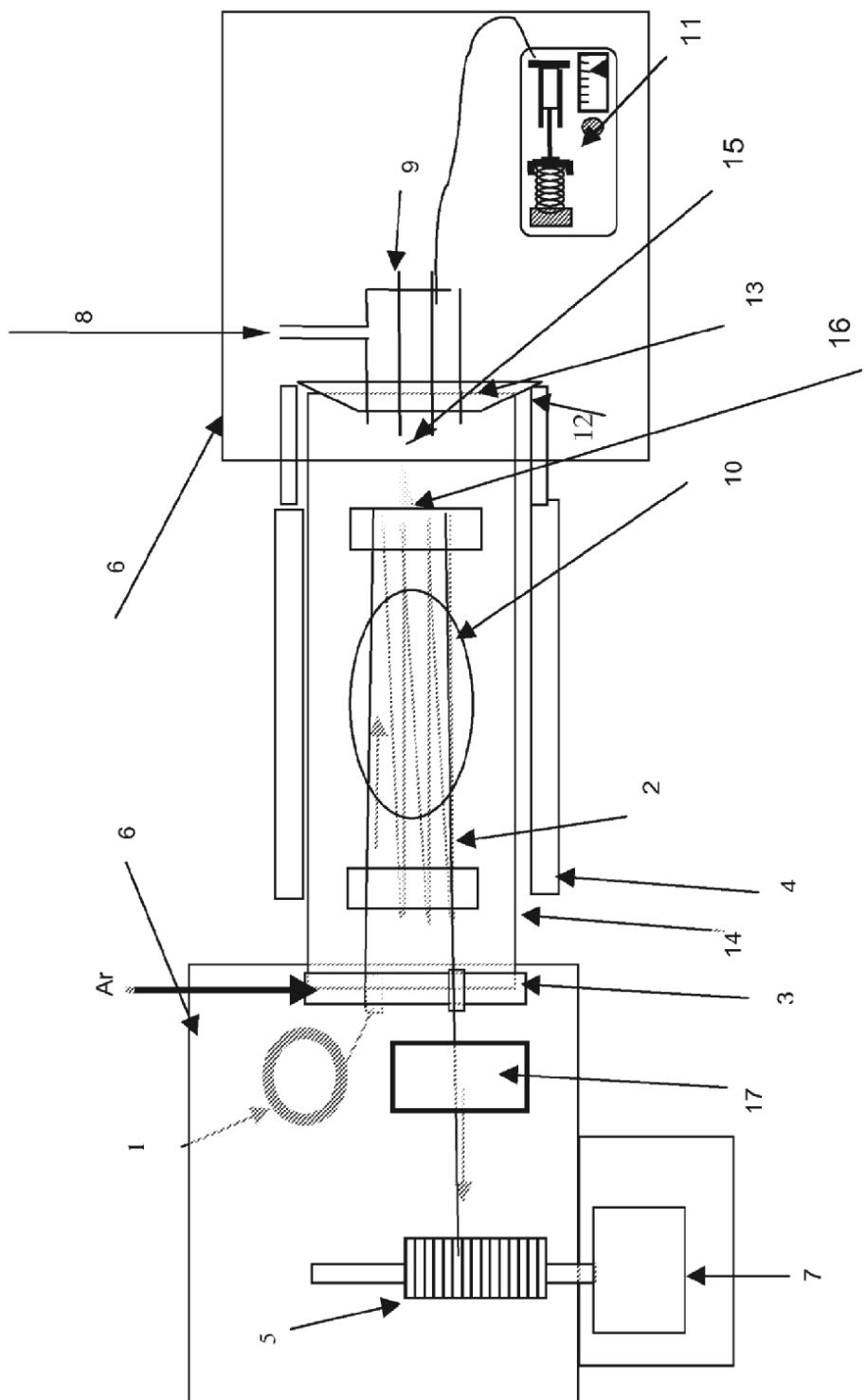


Figura 2b

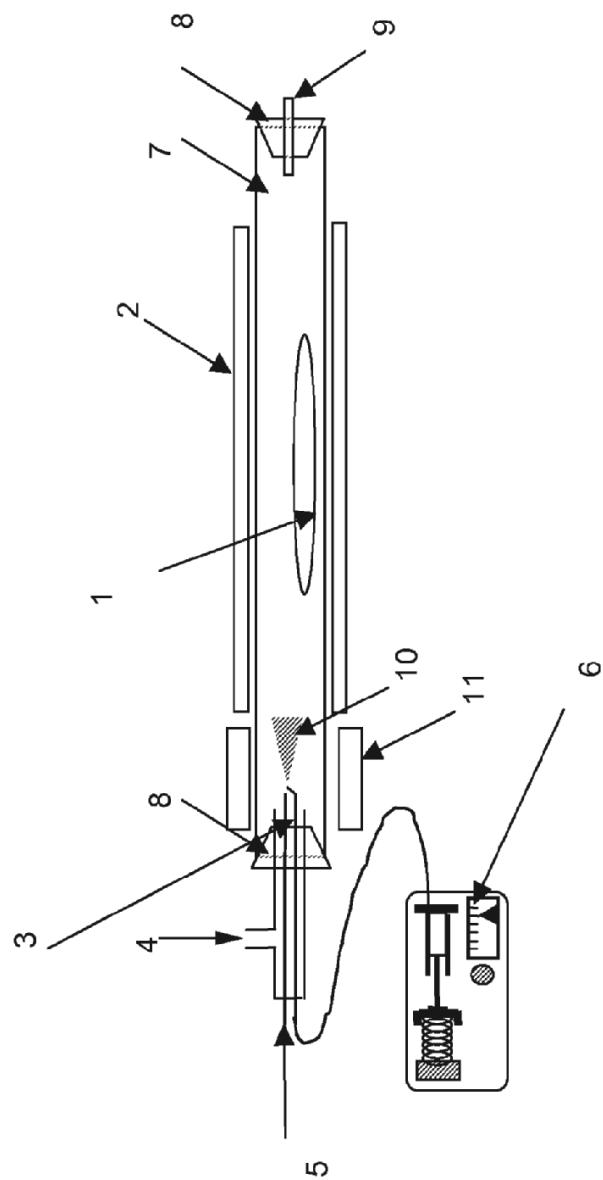


Figura 3

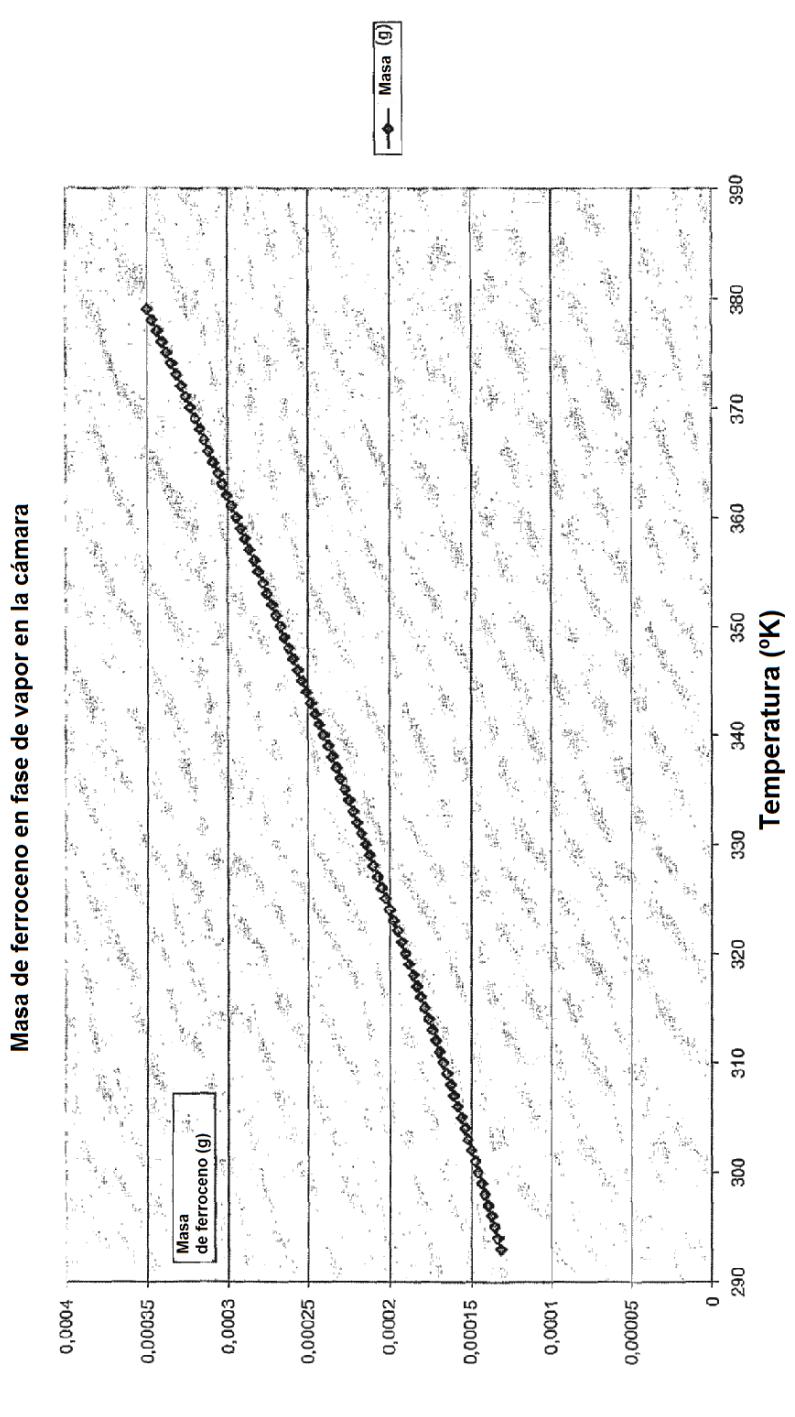


Figura 4

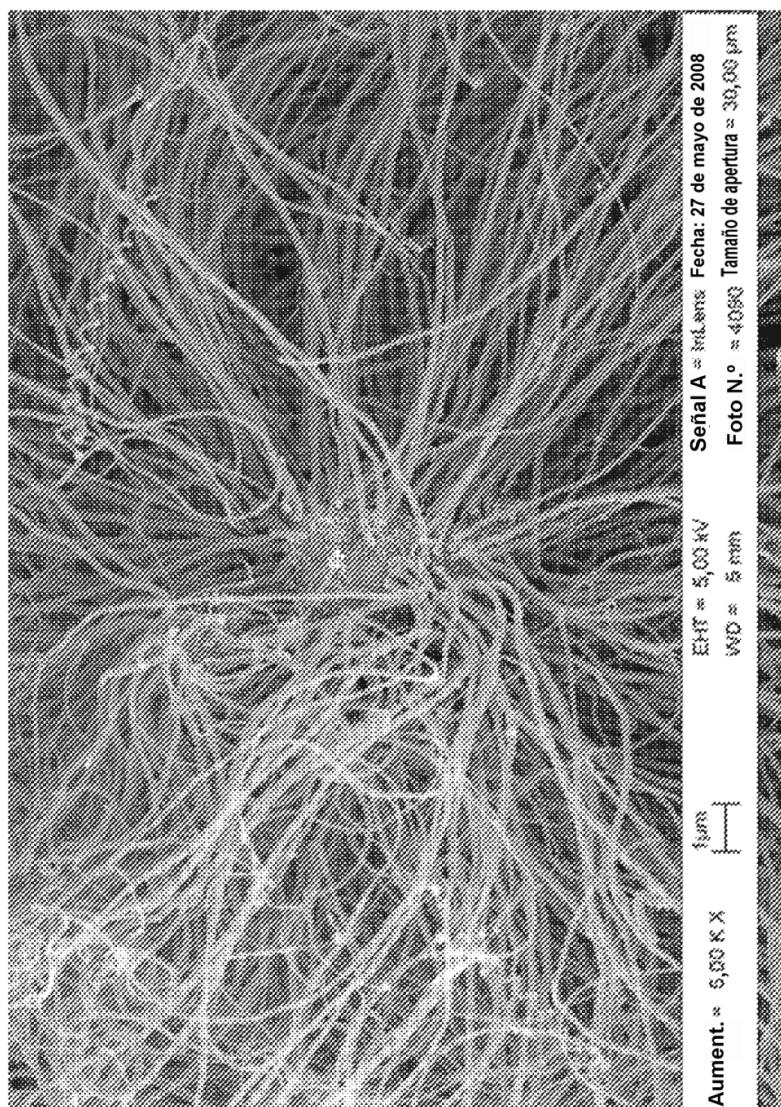


Figura 5a

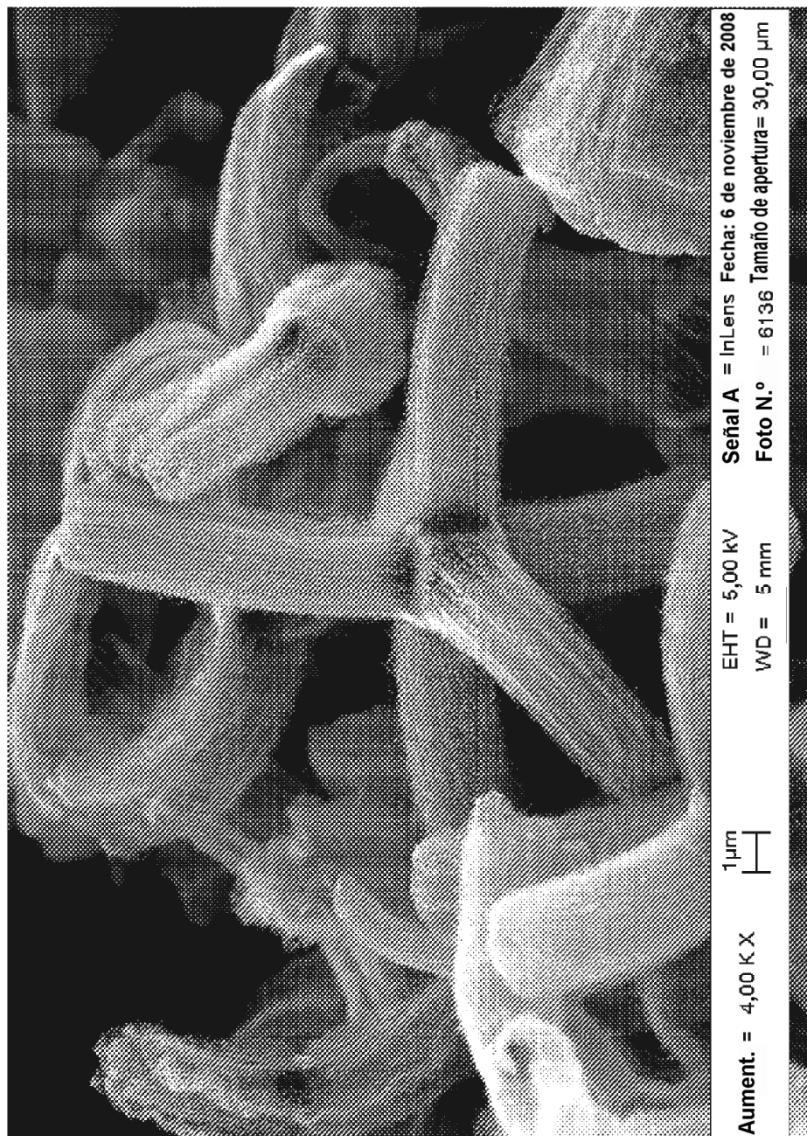


Figura 5b

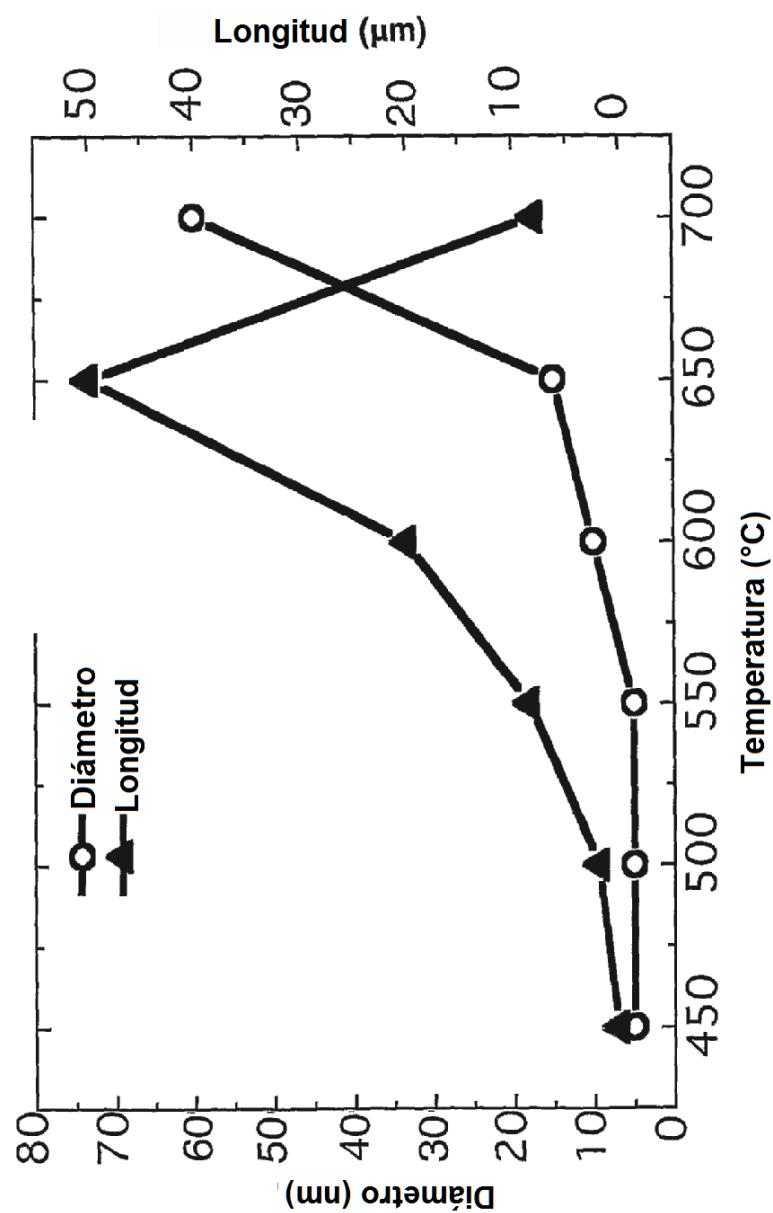


Figura 5c

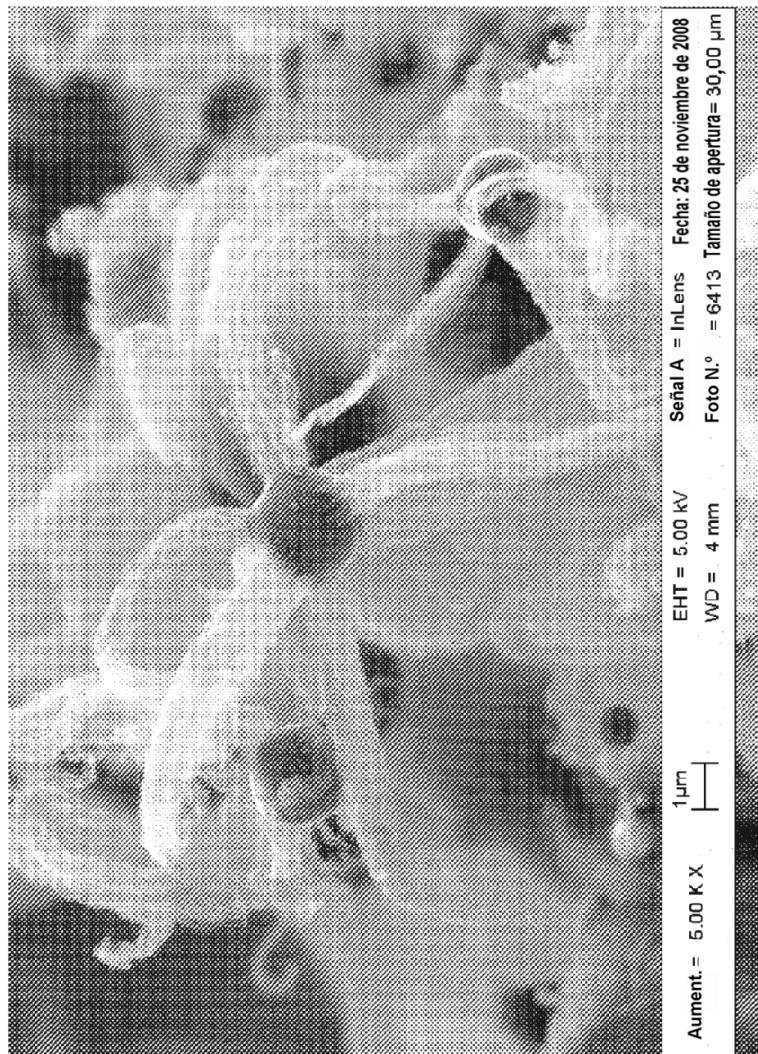


Figura 5d

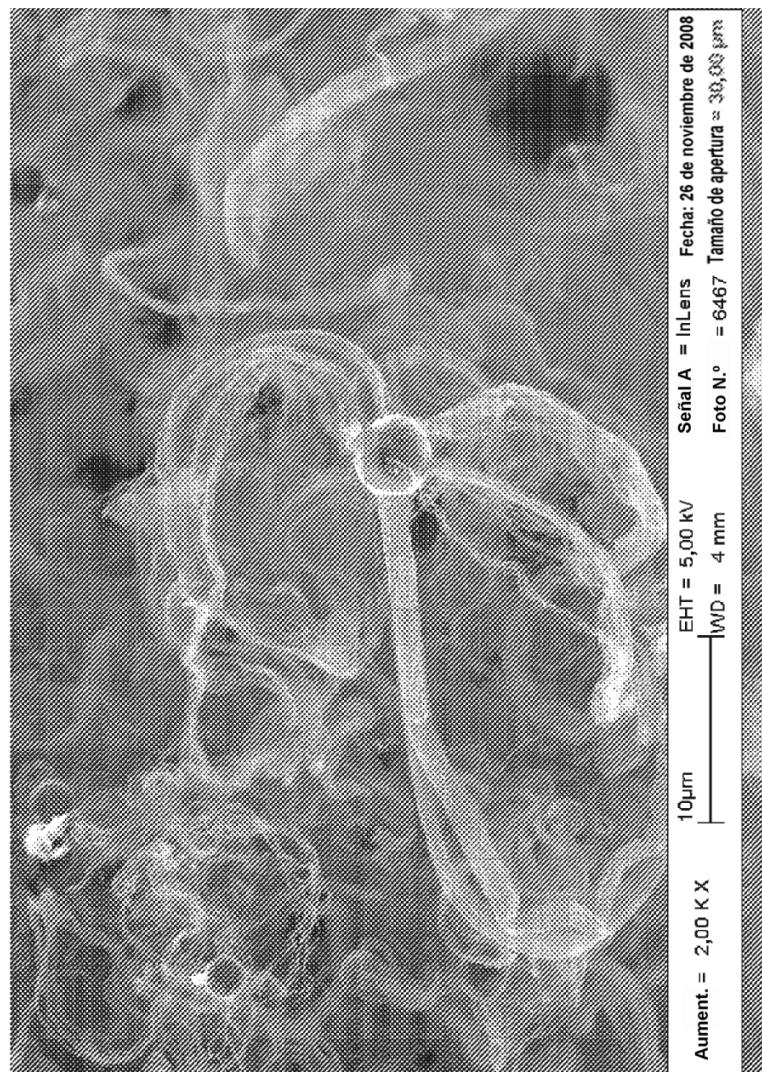


Figura 5e

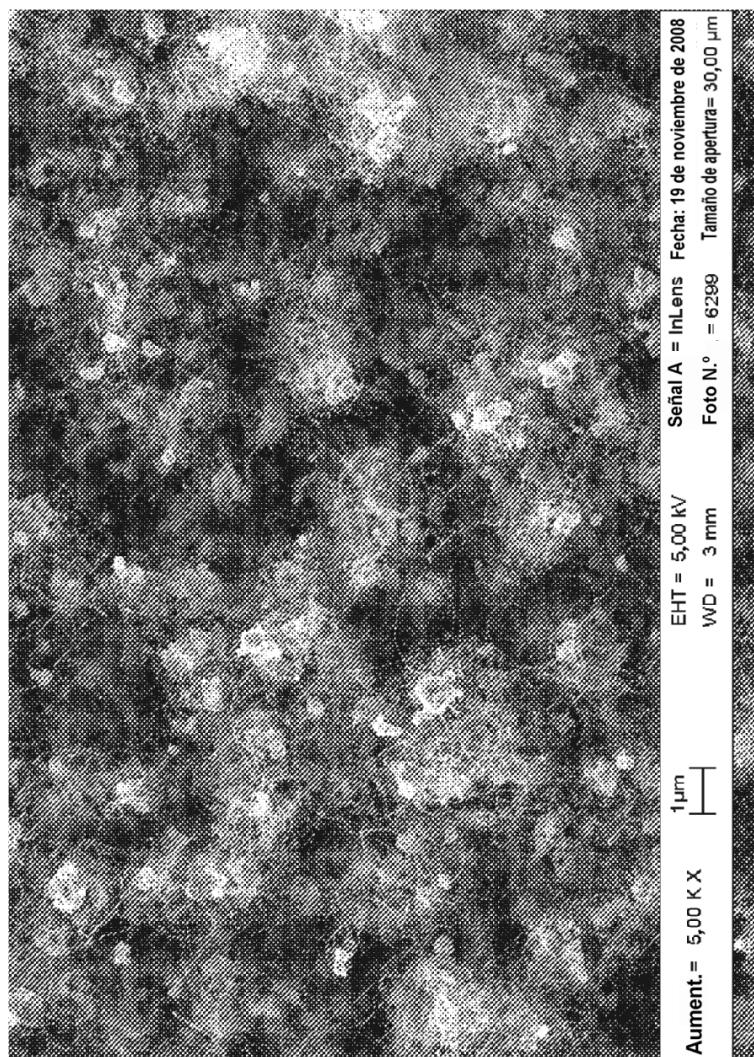


Figura 6a

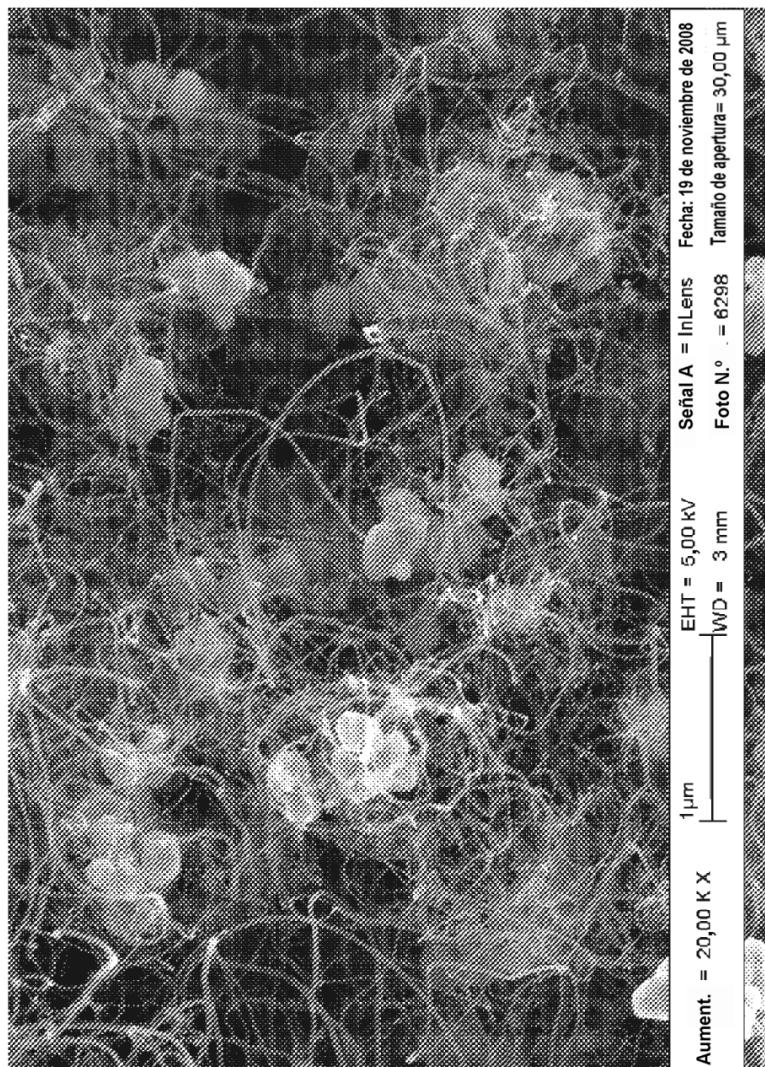


Figura 6b

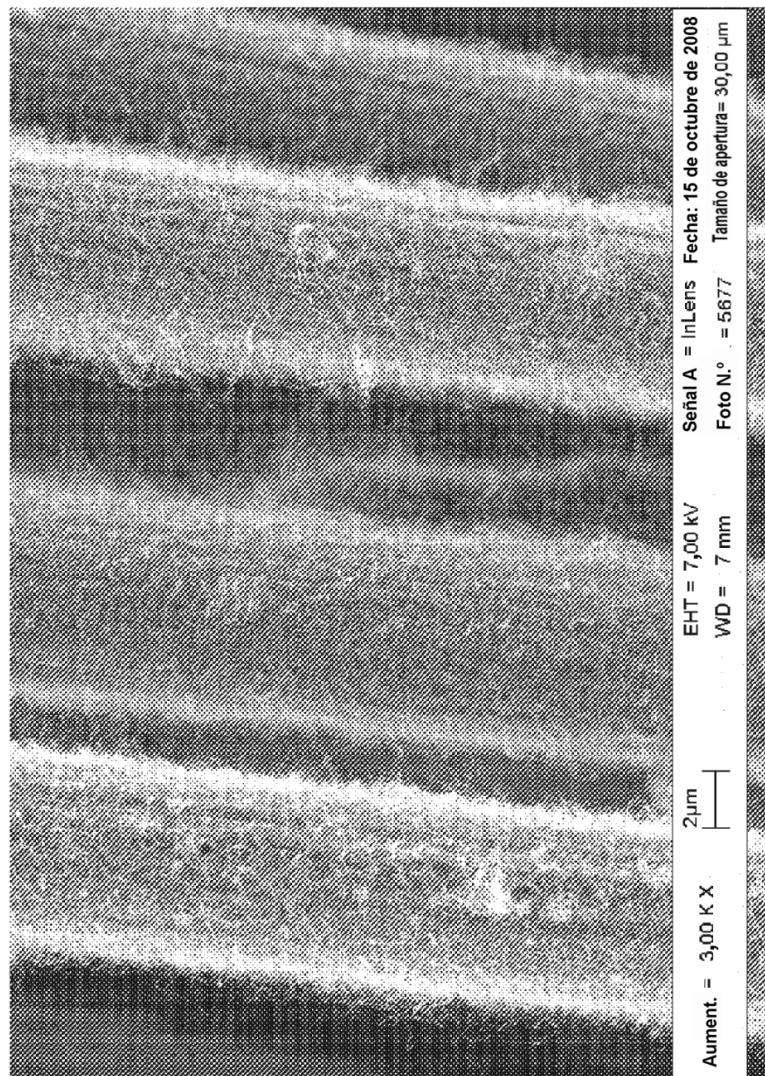


Figura 7a

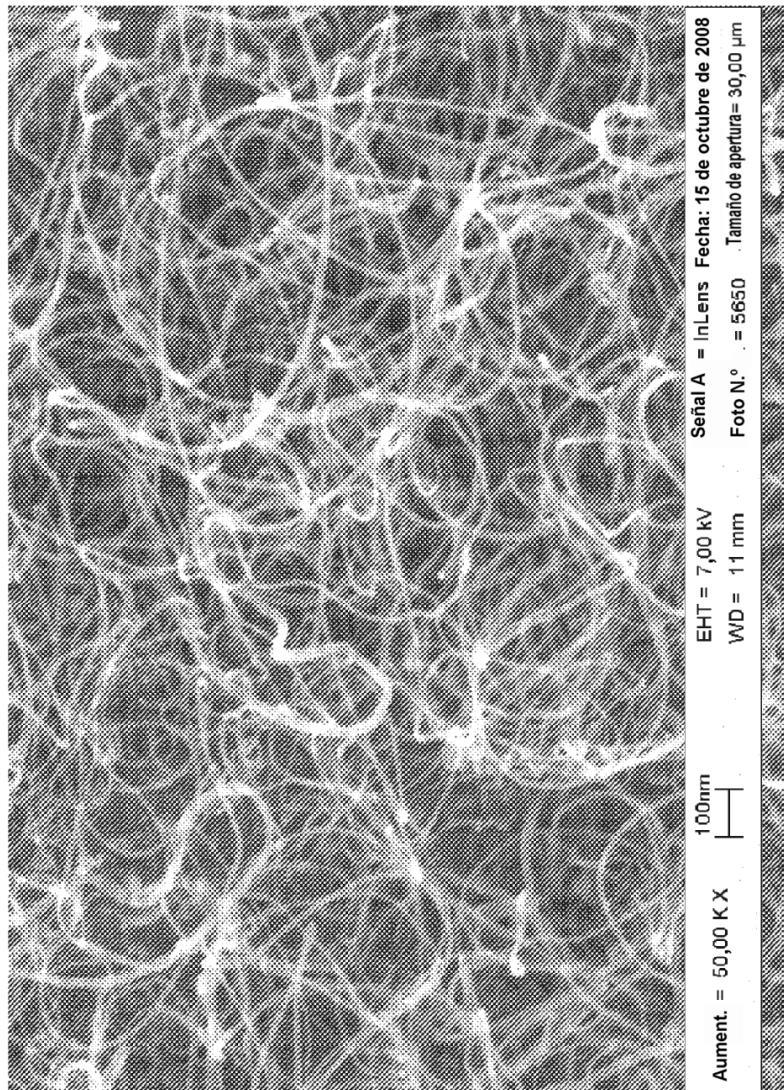


Figura 7b

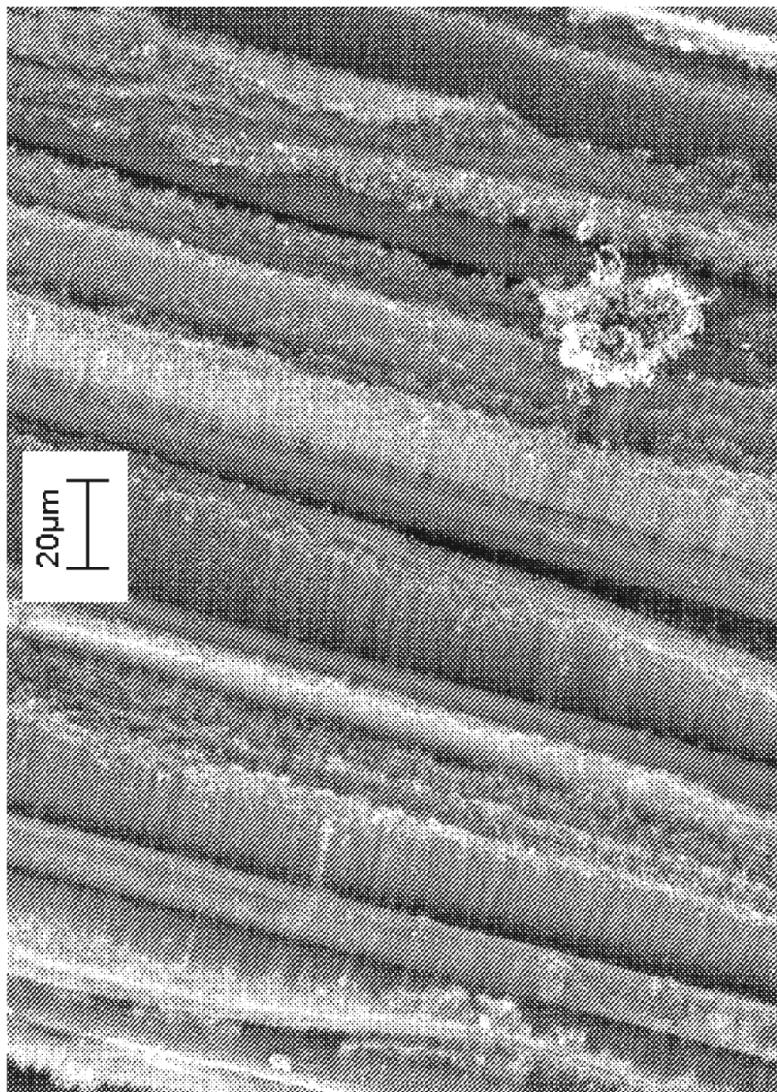


Figura 8a

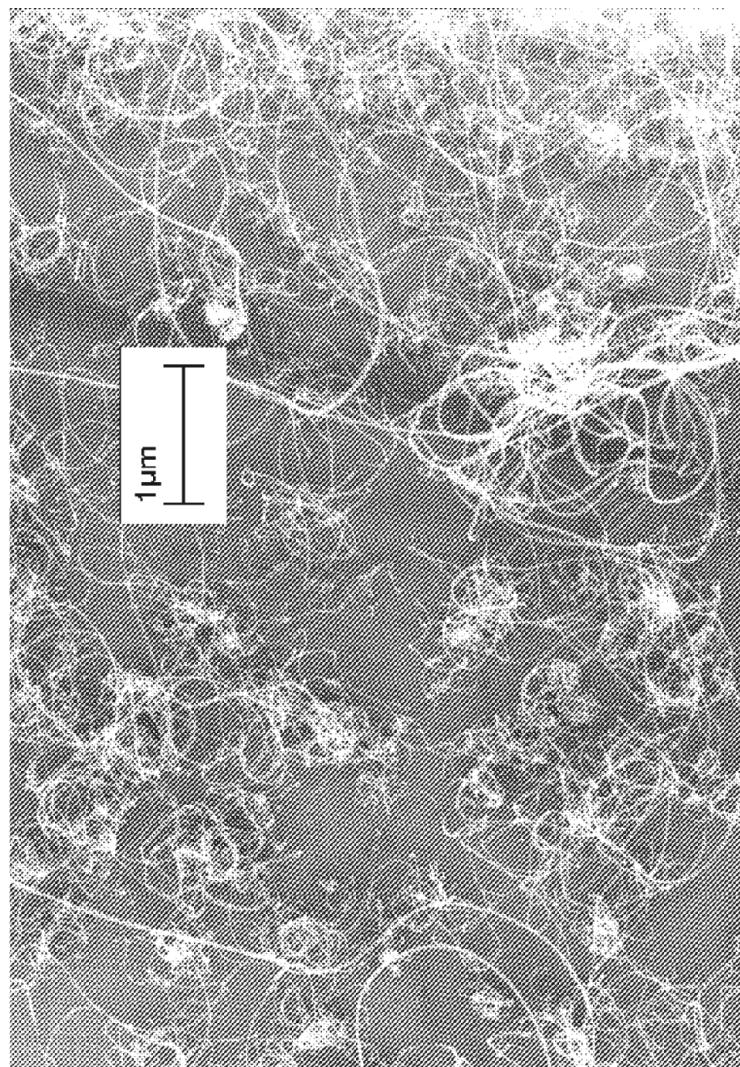


Figura 8b

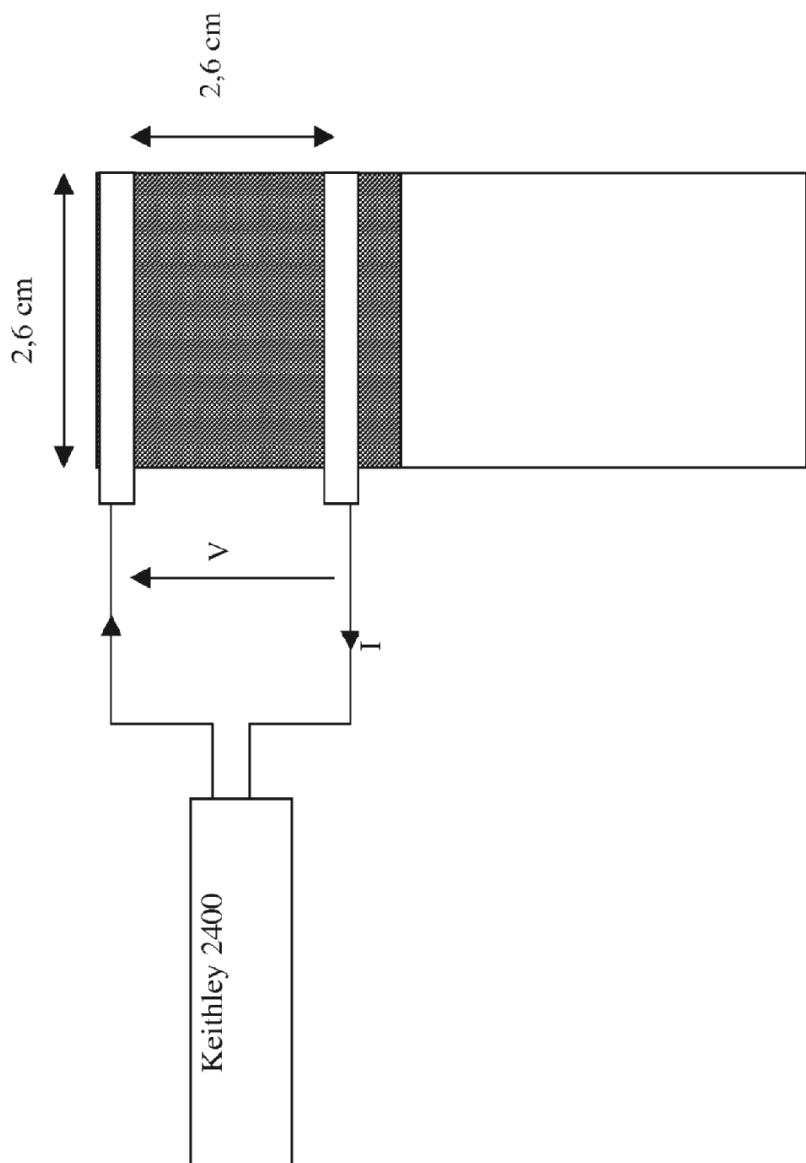


Figura 9

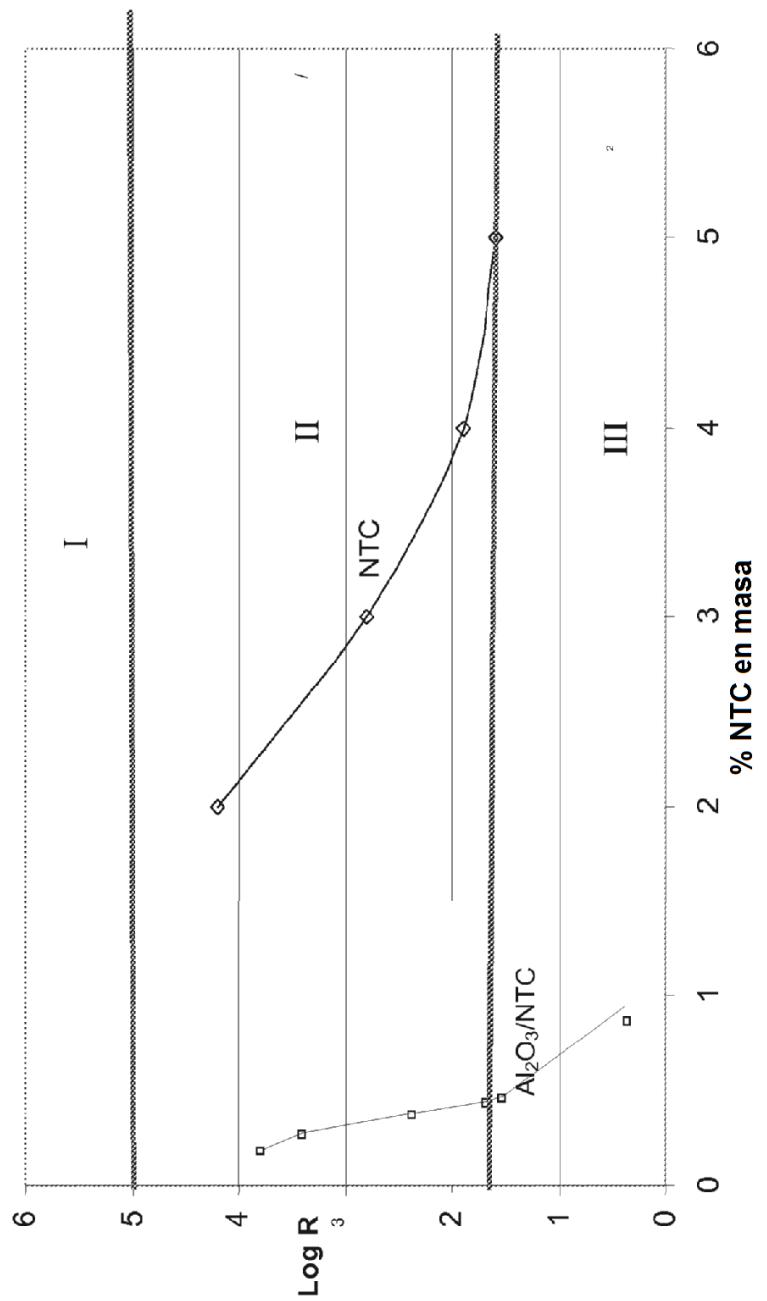


Figura 10

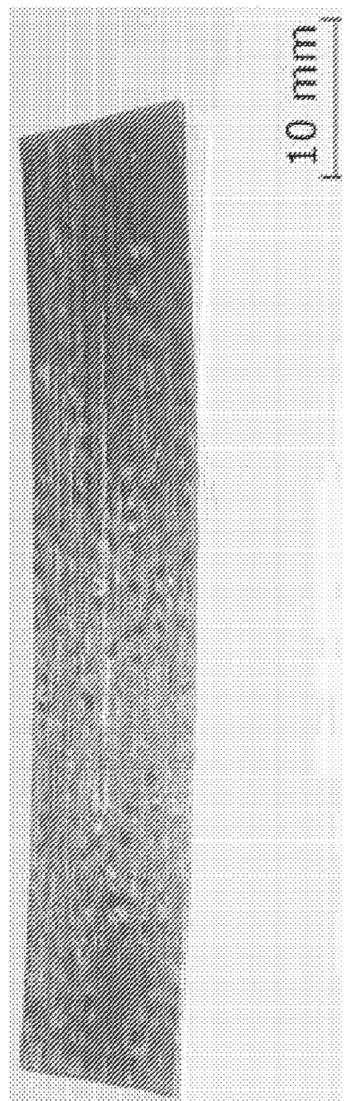


Figura 11

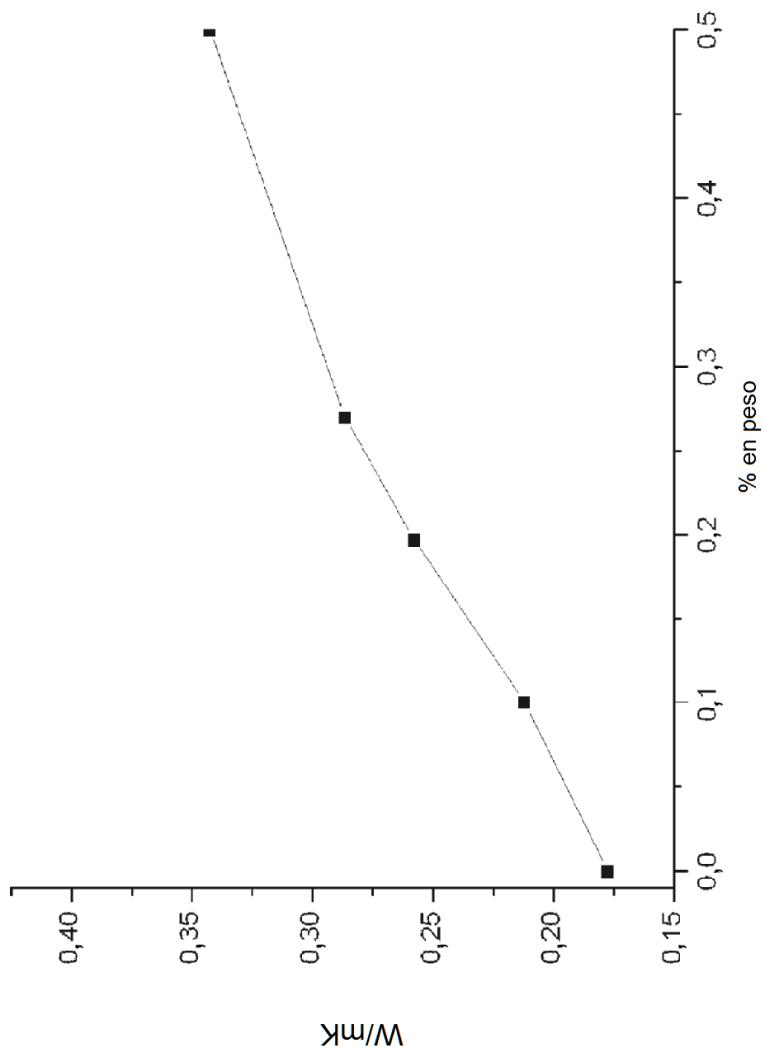


Figura 12