

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 948**

51 Int. Cl.:

B01J 19/08 (2006.01)

H01J 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2010 PCT/GB2010/001132**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2010 WO10142953**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2010 E 10732722 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2440323**

54 Título: **Procedimientos y aparato para el procesamiento de partículas con plasma**

30 Prioridad:

09.06.2009 GB 0909999
09.06.2009 GB 0910000

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2020

73 Titular/es:

HAYDALE GRAPHENE INDUSTRIES PLC
(100.0%)
Clos Fferws Parc Hendre, Capel Hendre
Ammanford, Carmarthenshire SA18 3BL, GB

72 Inventor/es:

WALTERS, IAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 754 948 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

Procedimientos y aparato para el procesamiento de partículas con plasma

5 La presente invención tiene que ver con procedimientos y aparatos para el tratamiento con plasma de nanopartículas.

En un aspecto, los procedimientos y aparatos desvelados tienen una aplicación particular para el tratamiento con plasma de nanotubos de carbono y nanoesferas de carbono.

10 Estas partículas presentan dificultades únicas en la manipulación y procesamiento junto con una gran utilidad potencial en aplicaciones de materiales avanzados.

15 Otros aspectos particulares se relacionan con el tratamiento de partículas con plasma como un preliminar a su incorporación a otros productos y materiales, especialmente como cargas, cargas estructurales, componentes funcionales, refuerzos o expansores dispersos en un material aglutinante de matriz.

Antecedentes: NTC

20 Las propiedades extraordinarias de los nanotubos de carbono ("NTC") se conocen desde hace casi 20 años. Muchos de los usos importantes previstos para explotar estas propiedades implican dispersar los NTC en materiales de matriz o aglutinantes. Dado que los NTC son por naturaleza altamente químicamente inertes, tienen poca interacción con otras sustancias como disolventes o moléculas orgánicas. También tienen una relación de aspecto extremadamente alta. Por lo tanto, su tendencia es agruparse y dispersarlos en el material de elección para la aplicación prevista es a menudo un obstáculo insuperable.

30 Se ha propuesto funcionalizar los NTC por tratamiento químico, por ejemplo, hirviendo en ácido, creando una superficie químicamente más activa para permitir la dispersión de los NTC en disolventes u otros materiales. Esto se ha encontrado con una medida de éxito experimental, pero las técnicas para funcionalizar las partículas siguen siendo altamente ineficientes e inconvenientes y son principalmente útiles solo para fines de pequeña escala o de laboratorio.

35 Se ha propuesto el tratamiento con plasma de los NTC como medio para proporcionar actividad química de la superficie de los NTC. El tratamiento con plasma, usando normalmente una descarga de barrera dieléctrica, es, en sí mismo, un procedimiento muy conocido de activar o funcionalizar superficies especialmente de sustratos de plástico en la industria. Sin embargo, no somos conscientes de que se haya proporcionado previamente ningún procedimiento o aparato eficaz, que despliegue el tratamiento con plasma para activar o tratar la superficie de partículas submicrométricas, tales como NTC, en una cantidad prácticamente útil, grado de activación general, uniformidad y reproducibilidad.

40

Antecedentes Procesamiento general de partículas

45 En el campo general del procesamiento de partículas, se han realizado varias propuestas para el tratamiento con plasma de materiales poliméricos, incluidas partículas poliméricas. Estos implican el uso de diversos tipos diferentes de plasma, teniendo en cuenta la naturaleza química y la forma física del material. El documento JP-A-60/00365 describe el polvo de tratamiento de plasma en un plasma a presión atmosférica generado en un espacio laminar entre cilindros metálicos anidados, de modo que el polvo corre a lo largo del espacio a medida que giran en una inclinación. El documento JP-A-2004/261747 gira el polvo en un tambor a través del centro del cual se dirige un haz de electrones para generar plasma en un gas de tratamiento. El tambor está alojado en una cámara de vacío exterior. El documento JP-A-2005/135736 trata las partículas en un tambor giratorio sujeto a un medio de generación de plasma que puede ser un campo eléctrico de HF o un accionamiento de microondas.

50 Este aspecto general de nuestras propuestas se refiere a procedimientos de tratamiento con plasma para partículas en las que el plasma se genera en un tambor giratorio y las partículas se exponen al plasma a medida que el tambor gira.

55

En relación con dichos procedimientos, los inventores abordaron los siguientes problemas.

60 En primer lugar, consideraron la intensidad y la uniformidad del tratamiento. No es difícil garantizar que todas las partículas estén expuestas a algún tratamiento con plasma, pero es relativamente exigente proporcionar un grado de tratamiento suficientemente uniforme para un rendimiento bueno o incluso adecuado en muchas áreas. Si, por ejemplo, las partículas se van a incorporar a una matriz polimérica, la actividad química de la superficie expuesta que contacta con el material de la matriz es crucial para lograr un buen rendimiento del producto. Si un porcentaje significativo de la superficie total de las partículas (considerada en toda la población de partículas) ha sido sobreatado o subtratado, la deficiencia en el rendimiento del producto en relación con una situación ideal en la que toda la superficie ha sido tratada de manera óptima será grande.

65

Los factores prácticos implicados incluyen lograr un grado adecuado de movimiento o agitación de las partículas y también la dificultad de controlar el plasma. Los plasmas de presión atmosférica ampliamente utilizados para la activación de la superficie del polímero en la industria (especialmente, los plasmas de "descarga de barrera dieléctrica") se generan a través de pequeños espacios, en los que el movimiento de partículas libres es imposible, o en zonas cercanas a electrodos afilados (descarga de corona) en los que la región activa también es demasiado pequeña para tratar una masa de partículas. Estos plasmas también tienden a ser intensos ("calientes"), por lo que las desigualdades en el tiempo de tratamiento y la exposición conducirán a grandes no uniformidades en el comportamiento de las partículas después del tratamiento. Los plasmas de baja presión pueden extenderse mejor sobre una región sustancial, pero tienden a ser inestables de acuerdo con la forma y la conductividad del espacio de tratamiento y la estructura circundante, especialmente en condiciones dinámicas (por ejemplo, rotación de un tambor, movimiento de partículas, y si hay flujo de gas), de modo que surgen corrientes o arcos no deseados y áreas libres de plasma y el tratamiento no tiene éxito.

15 Primer aspecto: Nanopartículas

En un aspecto, los inventores propusieron nuevos procedimientos y aparatos para tratar partículas tales como NTC, tal como se define en las reivindicaciones 1 a 13.

20 Las partículas, tales como NTC u otras nanopartículas ("partículas" en adelante) se colocan en un vaso, el vaso se cierra y las partículas se someten después a tratamiento con plasma generando plasma dentro del vaso.

El tratamiento con plasma implica colocar electrodos en posiciones opuestas en relación con un espacio interior del vaso y generar plasma entre los electrodos en una región dentro del vaso.

25 Un electrodo se extiende hacia un espacio interior del recipiente para ser rodeado por el espacio, es decir, como un electrodo central o axial, y otro electrodo es un electrodo externo o circundante. La pared exterior del recipiente es, deseablemente, cilíndrica, o circular en sección transversal. Puede ser o comprender el contraelectrodo. El recipiente tiene la forma de un tambor.

30 En una realización particularmente preferida, un interior, por ejemplo, electrodo axial es, o comprende, o está posicionado en una porción reentrante o formación de receptáculo de la pared del recipiente. Por ejemplo, una porción reentrante de la pared del vaso puede extenderse axialmente, como una formación hueca, a través del medio del espacio del vaso. Puede ser (o comprender) una porción de la pared de vaso dieléctrico, o una porción de pared de vaso conductor. Para generar plasma, un electrodo central conectado a un controlador eléctrico puede conectarse o insertarse en este electrodo reentrante central o cubierta de electrodo del vaso. Se coloca un contraelectrodo alrededor, fuera o alrededor de la pared del vaso. La aplicación de un campo eléctrico entre los electrodos genera plasma en el vaso.

40 El tratamiento con plasma se realiza mediante plasma de baja presión del tipo de "descarga luminiscente", usualmente utilizando CC o RF de baja frecuencia (menos de 100 kHz).

La presión en el vaso para el tratamiento es inferior a 1000 Pa, más preferentemente inferior a 500 Pa, inferior a 300 Pa y, lo más preferentemente, inferior a 200 Pa o inferior a 100 Pa.

45 Para generar plasma de baja presión o luminiscente el interior del vaso debe ser evacuado. Se puede proporcionar un puerto de evacuación para este propósito, y en el presente procedimiento está conectado a un medio de evacuación a través de un filtro adecuado para retener las partículas. El filtro debe seleccionarse en cuanto a su tamaño de poro para retener las partículas en cuestión, y en cuanto a su material para resistir las condiciones de procesamiento y evitar la contaminación química o física indeseable del producto, dependiendo del uso previsto del mismo. Para la retención de partículas, los filtros HEPA, cerámicos, de vidrio o sinterizados pueden ser adecuados dependiendo del tamaño de las partículas. El puerto de evacuación puede estar en una pared principal del vaso o en una tapa o cubierta.

55 Durante el tratamiento con plasma, el vaso se agita o gira para provocar un movimiento relativo de las partículas en el interior. Preferentemente, esto incluye el movimiento de las partículas que caen a través del espacio del vaso, a través de la zona de plasma. En una realización preferida, el vaso gira alrededor de un eje, p. un eje de una porción de pared de electrodo reentrante como se ha mencionado anteriormente. Las paredes de los vasos pueden tener deflectores, paletas u otras formaciones de retención de partículas que recogen las partículas a medida que el vaso gira y luego las dejan caer a través de una región central donde se forma el plasma. Estas formaciones pueden ser integrales o fijas a la pared del vaso. Deseablemente son de material no conductor (dieléctrico).

60 En un sistema de tratamiento de plasma a baja presión, la aplicación de vacío se combina con una alimentación de gas para la formación de plasma, de modo que la atmósfera de tratamiento se pueda controlar y, si es necesario, eliminar el gas de tratamiento contaminado o gastado durante el proceso. Nuevamente, esta alimentación de gas puede ser a través de un filtro de retención de partículas incorporado en la pared del vaso. Un lugar adecuado para un filtro de alimentación de gas es un electrodo reentrante o una porción de cubierta de electrodo como se ha

mencionado anteriormente.

Por razones prácticas de fabricación, la porción de electrodo de proyección interna mencionada anteriormente, o la porción de cubierta de electrodo en la que se inserta un electrodo externo, puede insertarse de manera desmontable en el cuerpo del vaso. Esto puede ser por medio de una rosca de tornillo, junta de conexión a tierra, ajuste de enchufe u otra unión sellada adecuada. La junta debe poder evitar el escape de partículas. Esta porción de electrodo o porción de cubierta de electrodo puede ser generalmente tubular. Puede estar en voladizo o puede tender un puente entre paredes opuestas. Cuando está en voladizo, se puede colocar un filtro de entrada de gas en un extremo distal del mismo.

El vaso puede estar provisto de una tapa o cierre sellable extraíble o que se pueda abrir, p. para cubrir una abertura principal a través de la cual las partículas pueden cargarse y / o descargarse desde el interior del vaso. La pared del vaso, por ejemplo, la tapa puede incorporar un puerto para la aplicación de vacío, por ejemplo, incluyendo un filtro como se ha mencionado anteriormente. La pared del vaso, por ejemplo, la tapa puede incorporar un puerto para la inyección de reactivo o gas para el tratamiento químico.

La tapa, el cierre o la pared del vaso pueden incluir un puerto para la inyección de líquido. Inyectar o verter líquido después del tratamiento de partículas es un aspecto preferido de las presentes propuestas. Después del tratamiento con plasma, las partículas son muy difíciles de manejar. Las partículas no tratadas son difíciles de dispersar para usos técnicos, pero relativamente fáciles de manejar porque se agrupan. Después del tratamiento, las partículas son mucho más fáciles de dispersar para aplicaciones técnicas, pero muy difíciles de manejar porque tienden a separarse, a menudo con una carga estática similar. Constituyen un riesgo para la salud.

Al tratar las partículas mientras están confinadas dentro de un vaso, el manejo es más fácil y se reduce el riesgo para la salud. Al mezclar las partículas en el mismo vaso con un vehículo líquido, vehículo, aglutinante o disolvente después del tratamiento, introducir el líquido a través de un puerto como se mencionó, las dificultades de manejo pueden reducirse nuevamente porque las partículas tratadas se dispersan en el líquido introducido y posteriormente pueden manejarse en dispersión líquida.

Una aplicación beneficiosa del procedimiento es para la activación superficial de partículas hechas por o para ser utilizadas por una organización o en un sitio sin instalaciones de tratamiento con plasma adecuadas. Habiendo obtenido o hecho las partículas deseadas, pueden cargarlas directamente en un vaso del tipo descrito. Otra organización o sitio que tenga una máquina generadora de plasma puede cargar el vaso en la máquina, aplicar evacuación y alimentación de gas según corresponda, colocar el electrodo, los electrodos u otros medios de generación de campo de plasma apropiados en relación con el vaso, aplicar tratamiento con plasma, y devolver las partículas tratadas a la primera organización o sitio sin que las partículas tengan que salir del vaso. Se puede introducir un vehículo o matriz líquido en el vaso antes o después de esto.

Se puede insertar o conectar un electrodo o suministro eléctrico del aparato de tratamiento con plasma a un electrodo reentrante o a la formación de la cubierta del electrodo del vaso. Si la formación reentrante es conductora, constituye un electrodo cuando el electrodo del sistema está conectado a ella. Si la formación reentrante del vaso comprende o constituye una cubierta de electrodo de material dieléctrico, por ejemplo, vidrio, el electrodo del sistema insertado debe encajar estrechamente dentro de él para evitar la generación de plasma no deseado en espacios entre estos componentes. Por tanto, es deseable un electrodo del sistema en forma de varilla o tubo, que encaja en una cubierta tubular alargada.

Un contraelectrodo externo o puede ser un tambor o alojamiento conductor externo. Puede estar o incorporarse a una pared externa del vaso de tratamiento en sí, por ejemplo, una pared de tambor. O bien, puede ser un tambor de tratamiento giratorio separado para un aparato de plasma, dentro del cual el vaso de tratamiento que contiene las partículas puede ser soportado para girar con el tambor.

Las partículas tratadas tienen una amplia gama de usos. En una realización preferida, las partículas, tratadas por los presentes procedimientos, se incorporan en una matriz polimérica. Esta matriz polimérica puede ser, o puede formar la base de, un componente funcional especializado, como un componente plástico conductor, o un componente o material orgánico electrofuncional, como un elemento o capa fotovoltaica.

Una aplicación para partículas que se han activado de acuerdo con el presente procedimiento es en una tinta, pintura o material de recubrimiento. Se puede preparar una mezcla maestra de un líquido correspondiente directamente en el vaso de tratamiento que contiene las partículas activadas.

Un líquido introducido en el vaso para la dispersión de las partículas puede ser una composición polimérica curable, o un componente o precursor de la misma.

Como las partículas tienden a transportar la misma carga eléctrica, naturalmente tienden a dispersarse por sí mismas en una matriz, vehículo o portador de líquido o líquido.

Una alternativa al uso de líquido es almacenar las partículas a baja temperatura, por ejemplo en nitrógeno líquido, para minimizar la reacción química con las partículas activadas. Esto puede hacerse en el mismo vaso.

Segundo aspecto: Tratamiento general de partículas

5 Nuestras siguientes propuestas se pueden usar en combinación con cualquier propuesta descrita en el primer aspecto anterior donde sea consistente.

10 En una primera propuesta en el presente documento, un tambor de tratamiento de plasma tiene un electrodo central (axial), preferentemente de forma alargada, por lo que el plasma se genera en una zona de plasma que se extiende a lo largo y, preferentemente, sobre sustancialmente toda la longitud del electrodo. Deseablemente, también se genera plasma sustancialmente en todo el contorno (circunferencialmente) del electrodo, o alrededor de al menos la mitad de su circunferencia.

15 Un contraelectrodo correspondiente se forma en el exterior, como parte o adyacente al interior de la pared exterior del tambor.

20 Se forma plasma de descarga a baja presión, del tipo de "descarga luminiscente" que usa CC o RF de baja frecuencia (menos de 100 kHz). La cámara de tratamiento funciona a una presión inferior a 1000 Pa, más preferentemente inferior a 500 Pa, inferior a 300 Pa y, lo más preferentemente, inferior a 200 Pa o inferior a 100 Pa.

25 La pared del tambor puede tener formaciones elevadoras, como paletas, paletas, deflectores, huecos, cucharones o similares, que están conformados y dimensionados de manera que, a medida que el tambor gira a una velocidad de operación predeterminada, con una masa de partículas para el tratamiento contenido en la cámara de tratamiento, las partículas son levantadas por las formaciones de la pared del tambor desde una región inferior de la cámara y liberadas para caer selectivamente a lo largo de un camino que pasa a través de la zona de plasma adyacente al electrodo axial.

30 El tamaño de la carga de partículas en el tambor no es crucial. Normalmente ocupa menos del 25 % y, preferentemente, menos del 15 % del volumen disponible en la cámara de tratamiento (evaluado con las partículas en un lecho suelto, por ejemplo, inmediatamente después de la carga o después de que cesa la rotación).

35 Por experimentación, los inventores han descubierto que, con esta configuración, en la que el plasma en un tambor giratorio se localiza a lo largo de una región generalmente axial, y la pared del tambor se forma y el tambor gira de tal manera que las partículas caen preferentemente a través de esa región, en conjunto con el uso de un plasma de descarga a baja presión, se puede lograr una mejor uniformidad y control del grado de tratamiento de partículas. Esto se refleja en un rendimiento mejorado de la población resultante de partículas.

40 Una propuesta en el presente documento, que también se puede usar en combinación con la primera propuesta anterior, se refiere a una manera de alimentar gas a una cámara de tratamiento para la formación de plasma de descarga de baja presión adyacente a un electrodo alargado. Se desea proporcionar condiciones en las que la cámara de tratamiento se someta a una evacuación de gas continua, y preferentemente continua, por ejemplo, a una bomba de vacío a través de un filtro adecuado para retener partículas en la cámara y proteger la bomba. Esto puede tener la función importante, especialmente cuando se tratan materiales previamente compuestos, de eliminar progresivamente de la cámara de tratamiento los productos de degradación química y volatilización, que de otra manera tienden a acumularse en el producto o en los componentes del aparato. Se necesita una alimentación de gas limpio para compensar el gas evacuado en esta operación de lavado. Para muchos propósitos, incluida la activación de partículas en la superficie, la naturaleza específica del gas no es crítica siempre que pueda sostener plasma. Para el tratamiento de partículas poliméricas, los gases que contienen oxígeno y especialmente el aire son adecuados y económicos.

Según nuestra propuesta, se inyecta gas fresco en la cámara a través de una estructura o distribuidor de inyección de gas en el electrodo en el eje de la cámara.

55 Está deseablemente dispuesto que el electrodo axial sea extraíble, por ejemplo, desmontable de una abertura en una pared extrema del tambor de tratamiento, para facilitar la limpieza y el procesamiento.

60 Una propuesta adicional en el presente documento, nuevamente combinable con otras propuestas en el presente documento, se refiere al tamaño del electrodo axial (generalmente un cátodo). Debido a la geometría convergente, el campo generador de plasma está en su punto más intenso más cercano al centro. La intensidad plasmática excesiva puede crear problemas, especialmente si hay contaminación. Lo que se propone es un electrodo central, por ejemplo, un cátodo cuyo diámetro externo es una proporción sustancial de la dimensión interna de la cámara de tratamiento. Por lo tanto, la dimensión radial (o transversal máxima) del electrodo central puede ser al menos 5 %, al menos 10 %, al menos 15 %, al menos 20 % o al menos 25 % de la dimensión correspondiente de la cámara de tratamiento. Normalmente este es un diámetro de tambor. Al presentar una superficie del cátodo que está separada del centro geométrico del centro de tratamiento, la intensidad del campo es menor, y el plasma puede ser

correspondientemente menor, y también se puede proporcionar una región más grande de plasma para entrar en contacto con las partículas.

5 El tamaño del tambor de tratamiento no está particularmente limitado. Los inventores prevén que puede ser desde 1 litro hasta 2000 litros de capacidad.

10 Si bien se usa un electrodo central en la presente invención, también es posible llevar a cabo un tratamiento con plasma en un tambor giratorio del tipo descrito, pero creando la región de plasma axial o central por otros medios, p. por un magnetrón y una guía de ondas.

15 Con respecto al tamaño de partícula, los procedimientos descritos en el presente documento son particularmente beneficiosos con partículas cuyo tamaño máximo es 1 mm o menor, más preferentemente 0,5 mm o menor, aún más preferentemente 0,2 mm o menor. Con estas pequeñas partículas, el beneficio relativo máximo se logra mediante un tratamiento efectivo con plasma. El material puede ser, por ejemplo, caucho o polímero o nanopartículas, tales como nanotubos de carbono. El "tamaño máximo" puede tomarse como una referencia a la capacidad de pasar a través de un tamiz correspondiente, ya que las partículas se clasifican comúnmente por tamaños de tamiz estándar.

20 El tiempo de tratamiento no está particularmente limitado, y puede determinarse y optimizarse fácilmente mediante pruebas de acuerdo con los materiales involucrados, las condiciones del plasma y el uso final previsto. En muchos casos, será efectivo un tiempo de tratamiento (es decir, para el funcionamiento del tambor con el plasma activo y las partículas que se mueven en él) de 30 a 500 segundos.

Breve descripción de las figuras

25 Las propuestas actuales se explican ahora más detalladamente con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

30 la figura 1 es una vista en perspectiva de un vaso de tratamiento que incorpora la invención, para NTC;
 la figura 2 es una vista esquemática de una formación de electrodo central en una versión;
 la figura 3 es una vista esquemática de una formación de electrodo central en otra versión;
 la figura 4 es una vista esquemática del extremo del vaso de tratamiento que funciona en un aparato generador de plasma.
 la figura 5 es una vista lateral de lo mismo;
 la figura 6 es una vista esquemática en perspectiva que muestra una segunda realización del aparato de
 35 tratamiento;
 la figura 7 es una vista final esquemática que muestra el movimiento de partículas durante el tratamiento;
 la figura 8 muestra la forma de un electrodo base;
 la figura 9 es una vista en perspectiva de una realización adicional del tambor de tratamiento, y
 la figura 10 es una sección transversal axial de la misma.

40 Descripción detallada

Con referencia a la figura 1, un vaso o un tambor de vidrio generalmente cilíndricos 4 tiene una pared extrema trasera de vidrio integral 43 y una abertura frontal 41. Es adecuado el vidrio de cuarzo o borosilicato. Las formaciones de costillas que se extienden axialmente 44 se distribuyen circunferencialmente y se proyectan hacia el interior desde las superficies interiores de la pared del tambor 42. Pueden formarse integralmente con el vidrio de la
 45 pared, o pueden ser componentes plásticos unidos.

La pared posterior 43 tiene una porción entrante central o receptáculo 431 que forma un soporte de localización aislante para una formación de electrodo que se extiende axialmente hacia adelante a través del interior del tambor. Esta formación puede ser un inserto de electrodo metálico fijo, como se ilustra a modo de ejemplo en la figura 2. La realización de la figura 2 es un electrodo tubular con un puerto de alimentación de gas a través de un disco de filtro fino 32 que cierra su extremo frontal (libre), por ejemplo, sujetado por una tapa de anillo de tornillo 33. Su extremo trasero abierto está unido de forma sellada, o más preferentemente conectado de forma sellada pero extraíble (por ejemplo, mediante una rosca o un tapón cónico como se muestra), en una abertura central de la toma de vidrio 431.
 50

Como alternativa, la formación del electrodo interior puede ser o comprender una cubierta de electrodo dieléctrico, p. una extensión delantera tubular integral 3' de la propia pared de vidrio como se muestra en la figura 3, que tiene un filtro de partículas finas 32', por ejemplo, de vidrio sinterizado o cerámica en su extremo frontal. Una alternativa tiene un elemento de cubierta de electrodo dieléctrico tubular discreto fijado o unido, como el electrodo de la figura 2.
 55

Una ventaja de los electrodos extraíbles / cubiertas de electrodos es la facilidad de limpieza, reemplazo o sustitución con diferentes, por ejemplo, de diferente tamaño, material, tipo de filtro, etc.
 60

Se proporciona una tapa de sellado de plástico 5 para el extremo frontal abierto del vaso de tratamiento de vidrio. Esta tapa tiene un faldón de sellado periférico 53 para enchufar firmemente en la abertura del tambor 41, un puerto de filtro 52 que incorpora un elemento de filtro HEPA, para igualar la presión con un sistema de vacío, y un puerto de
 65

inyección de fluido 51 que tiene una cubierta de sellado, para la introducción de líquido.

5 En uso, se carga una carga de partículas tales como NTC en el vaso 4. La tapa 5 se sella. El filtro HEPA 52 es lo suficientemente fino como para que las partículas no puedan escapar y, en cualquier caso, puede cubrirse con un sello como precaución contra daños. El vaso cargado de partículas se envía para tratamiento de plasma. Esto se hace usando un aparato generador de plasma que tiene una cámara de tratamiento con generación de vacío, alimentación de gas formador de plasma, medios para rotar el vaso y controlador del electrodo del sistema para generar un campo eléctrico adecuado para la generación de plasma, por ejemplo, energía RF.

10 En el caso de la figura 2, cuando el electrodo 3 está integrado, es necesario conectarlo mediante un conector adecuado, por ejemplo, un elemento roscado 6 con un conducto de alimentación de gas 70, al controlador eléctrico. Por supuesto, este conector podría extenderse alternativamente hacia adentro o hacia el interior del electrodo tubular 3. Sin embargo, el conector está en cualquier caso conectado de forma desmontable o liberable.

15 En el caso como en la Figura 3, cuando el tambor comprende una cubierta de electrodo dieléctrico 3', se inserta un electrodo alargado 7 del aparato generador de plasma, que se ajusta estrechamente para evitar el espacio intermedio (el ligero espacio libre en el dibujo es solo para indicar las partes discretas).

20 Se proporciona un canal central de alimentación de gas 70 dentro del conector 6 o electrodo 7, para alimentar gas al interior del vaso a través del filtro 32,32' en el extremo frontal del electrodo.

25 Las figuras 4 y 5 muestran esquemáticamente un aparato de tratamiento con plasma: un recipiente de soporte 8 está montado de forma giratoria en un alojamiento sellable fijo 9. Cualquiera de estos o parte de los mismos puede comprender el contraelectrodo. El contraelectrodo debe estar conformado y colocado en relación con el electrodo axial para permitir que se forme plasma luminiscente estable sustancialmente a lo largo del electrodo axial dentro de la cámara de tratamiento. El vaso de tratamiento de partículas 4 se carga en el recipiente de soporte 8 a través de una escotilla frontal 81, y se mantiene axialmente en posición colocando almohadillas 82, y mediante la conexión del electrodo axial en su extremo trasero.

30 El alojamiento 9 se evacua a través de un puerto de evacuación V, y el vacío se aplica a través del sistema a través del puerto de vacío del recipiente 83 y el puerto de filtro frontal 52 del vaso de tratamiento. El gas se alimenta axialmente a través del filtro 32,32' en la formación del electrodo. La aplicación de RF u otra potencia adecuada de acuerdo con los principios conocidos crea plasma en el vaso 4, especialmente en la región adyacente a la formación del electrodo axial 3. A medida que el tambor gira (figura 4), las paletas internas 44 llevan las nanopartículas hacia arriba y las arrojan hacia abajo, selectivamente a través de esta zona rica en plasma.

35 Por lo general, un breve tratamiento con plasma es suficiente para lograr el efecto deseado, por ejemplo, de 5 a 100 segundos. La atmósfera de tratamiento se puede elegir libremente siempre que sostenga el plasma. Una atmósfera que contiene oxígeno es un ejemplo, y es efectiva para producir grupos funcionales que contienen oxígeno en las partículas, activándolos de este modo.

40 Por lo tanto, el vaso de tratamiento 4 se puede conectar a un aparato de plasma y operar para activar el plasma de los NTC sin necesidad de abrirlo. Después del tratamiento, el puerto de introducción de líquido 51 puede usarse para la inyección de un líquido adecuado para dispersar y / o transportar las partículas. Esto podría ser, por ejemplo, un vehículo disolvente, agua o material polimérico.

45 Las partículas, por ejemplo, los NTC pueden prepararse inicialmente por cualquier procedimiento conocido. Pueden ser nanotubos de pared múltiple. [Aunque a veces se describe como "submicrónico" en tamaño, se entiende que los tubos pueden tener una relación de aspecto muy alta y en realidad pueden ser más largos que un micrómetro.]

50 Los NTC fabricados normalmente contienen una proporción significativa de carbono amorfo y contaminantes, por ejemplo, síntesis de residuos de catalizadores. Algunos de estos están débilmente adheridos a los NTC. Los residuos o fragmentos finos de carbono no NTC sueltos también pueden constituir una proporción significativa del material. Los inventores han descubierto que su tratamiento es eficaz en la reducción de estos, así como en la funcionalización de las superficies de los NTC. Los NTC son vulnerables al plasma en una atmósfera que contiene oxígeno y pueden dañarse estructuralmente si se crean demasiados defectos funcionales. Sin embargo, la relativa uniformidad y capacidad de control de la exposición que se puede lograr con los procedimientos y aparatos actuales permite determinar una intensidad / período de tratamiento que limpiará y concentrará los NTC (concentrar mediante la conversión de los residuos adherentes y acompañantes mencionados en productos gaseosos, por ejemplo, óxidos) y permitir la funcionalización en un grado deseado, evitando en general dañar los NTC.

Segunda realización: tratamiento general de partículas

65 Con referencia a la figura 6, se indica un alojamiento conductor externo 101 en forma de una caja con una pared frontal 111 que se puede abrir y una ventana de visualización central 110. En sí mismo, este es un tipo conocido de aparato de tratamiento de plasma. Tiene un conector 1121 a una fuente de vacío y un conector 1122 a un medidor

ES 2 754 948 T3

de presión. También tiene una fuente de energía de RF 1124 conectada entre el alojamiento conductor externo 101 y un electrodo axial central 103 que se tratará a continuación.

5 El tambor de tratamiento 104 está montado axialmente horizontalmente en el alojamiento 101, que el controlador 105 puede hacer girar sobre un intervalo de velocidades seleccionables. Tiene una pared frontal plana o tapa 141, una pared exterior cilíndrica o pared de tambor 142 y una pared posterior plana 143. La pared posterior 143 tiene una abertura central 1430 a través de la cual el electrodo central 103, montado de manera fija en una pared posterior 113 de la vivienda, se proyecta en la cámara de tratamiento dentro del tambor. El electrodo 103 extiende la mayor parte de la longitud del tambor.

10 La pared exterior del tambor lleva un conjunto de álabes 144 que se proyectan radialmente hacia adentro; véase también la figura 7.

15 El tamaño del aparato no está particularmente restringido. En el trabajo de los inventores a pequeña escala, se ha usado un tambor de aproximadamente 250 mm de diámetro, pero se pueden usar tamaños mucho más grandes.

20 El campo generador de plasma se puede aplicar entre el alojamiento y el electrodo central 3 como se muestra. La tensión no es crucial, por ejemplo, de 200 a 250V. En su lugar, el contraelectrodo puede ser proporcionado por el tambor 104, por ejemplo, por una pared metálica cilíndrica 142 del tambor de la misma o por una estructura metálica fijada a la misma, ya sea fuera o dentro de la pared del tambor.

25 Se deben tomar medidas adecuadas para inhibir la formación de arcos entre los puntos de aproximación más cercana del electrodo axial 103 y la pared del tambor o la pared del alojamiento con carga opuesta. La pared del tambor puede tener un puerto de equalización de presión con una estructura de retención de partículas, como un filtro, para que el gas pueda entrar y salir del tambor.

30 El interior del tambor tiene un conjunto de paletas o deflectores 144 que se extienden longitudinalmente espaciados equidistantemente alrededor de su periferia interior. Deseablemente, son de material no conductor para inhibir el arco eléctrico o la transmisión de plasma entre el electrodo 103 y los bordes de los deflectores 144.

35 Una característica adicional es una alimentación de gas adecuado al interior del tambor de tratamiento 4 para formar plasma. Esta alimentación de gas 123 se indica esquemáticamente en la figura 1 e implica la alimentación de gas a lo largo del electrodo central 3, que generalmente es tubular. El gas se alimenta a una velocidad controlada. El sistema de vacío 121 se aplica de forma continua, regular o dependiente de la presión durante el funcionamiento. Estos flujos se equilibran para mantener una condición predeterminada de formación de plasma a baja presión en la cámara, con el escape de gas contaminado o gastado del espacio de tratamiento, siendo reemplazado el gas de escape por un flujo de gas limpio y fresco para mantener condiciones de operación adecuadas. Las presiones de operación adecuadas se han mencionado anteriormente.

40 En funcionamiento, la potencia de RF se aplica entre el alojamiento conductor 1 (o la pared del tambor, si este es el contraelectrodo) y el electrodo central 103. Los principios de plasmas de gas a presión baja son bien conocidos. Se puede formar una región luminiscente deseable muy adyacente a lo largo del electrodo, como se indica en 106, en la figura 7.

45 La operación básica se muestra esquemáticamente en la figura 7. Una parte 107' de una carga de partículas 107 que descansa en el tambor de tratamiento 104 se transporta alrededor de cada deflector que pasa 144. La velocidad de rotación se establece mediante pruebas de rutina, junto con un adecuado alcance y forma de los deflectores, de modo que los deflectores transportan las partículas hacia arriba y luego las arrojan o las dejan caer a través de la región central adyacente al electrodo 3, es decir, selectivamente a través de la región luminiscente activa 106 del plasma. Se ha descubierto que es valioso para lograr un tratamiento eficiente y efectivo de todas las partículas. Si el tambor gira a una velocidad aleatoria, o sin deflectores, todavía hay activación superficial de partículas por plasma, pero es lento y más variable entre la población de partículas.

50 La figura 8 muestra un electrodo central en una forma simple, un tubo de acero 1103 montado de forma fija con respecto al alojamiento 101. El gas puede alimentarse a lo largo de dicho tubo y emerger en la punta. O bien, se pueden proporcionar aberturas espaciadas a lo largo / alrededor del tubo para que el gas impregne todo a lo largo / alrededor de su longitud.

55 En una prueba básica, operamos el sistema con un cátodo central simple 1103 como se muestra, 6,5 mm de diámetro, un tambor de 250 mm de diámetro, potencia de RF a 40 kHz, presión de funcionamiento de 0,4 mbar, aire de gas de proceso alimentado a través del cátodo tubular. Se cargó un kilo de partículas de caucho reciclado (caucho de neumático molido), tamaño de partícula máximo de aproximadamente 0,4 mm. Se formó una zona de plasma luminiscente relativamente uniforme alrededor y a lo largo del electrodo 3. El tambor se hizo girar a una velocidad tal que el caucho desmenuzado cayó selectivamente a través de la zona luminiscente. Después de 60 aproximadamente dos minutos de tratamiento, las partículas se vaciaron del tambor y se descubrió que se dispersaban excelentemente en agua, lo que indica un alto nivel de activación de la superficie.

5 Para la inyección de gas de proceso, la cámara de tratamiento puede estar provista de más de un punto de inyección de gas (por ejemplo, diferentes puntos en el alojamiento o el tambor y / o diferentes opciones para inyectar gas en o a lo largo del electrodo central). El punto apropiado se puede seleccionar para producir un tratamiento efectivo de acuerdo con el material a tratar

La velocidad de rotación del tambor de tratamiento es deseablemente ajustable, para disponer que las partículas caigan selectivamente a través de la región de plasma luminiscente.

10 El tambor puede formarse de varias maneras. Una posibilidad es una pared conductora del tambor que forma un contraelectrodo para la formación de plasma. Las placas frontal y posterior pueden ser dieléctricas. Otra posibilidad es un tambor totalmente dieléctrico, con una estructura de contraelectrodo separada u otra estructura energizante de plasma. Esta estructura puede ser un alojamiento externo.

15 El vidrio es un material dieléctrico adecuado y fácilmente disponible para formar cualquiera de los deflectores, las placas finales del tambor y la pared del tambor. También se pueden usar plásticos o materiales cerámicos

Tercera realización

20 Las figuras 9 y 10 muestran un tratamiento adicional adecuado para el tratamiento de nanopartículas, tales como NTC. Tiene una pared cilíndrica de tambor 2004 de metal, por ejemplo, acero o aluminio, para actuar como contraelectrodo. Debe montarse para rotación en una cámara de vacío, por ejemplo, sobre rodillos de soporte.

25 Las paredes finales son aislantes. Una pared posterior es de vidrio o plástico inerte, por ejemplo, PTFE, y comprende las capas internas y externas 2432, 2431 entre las cuales se sujeta una capa de filtro (no mostrada). Este módulo de filtro de pared final tiene ventanas grandes 2111 que ocupan más de la mitad de su área, de modo que la velocidad de flujo de gas a través del filtro es baja. Se encuentra que esto mejora la estabilidad del plasma, es decir, inhibe el arco eléctrico. El centro de la pared del extremo trasero tiene un soporte para el electrodo axial, no mostrado. El electrodo es un electrodo tubular de metal a lo largo del cual se alimenta el gas de proceso en uso.

30 Puede estar alojado en una funda.

35 Un conjunto de ocho paletas elevadoras no conductoras (plásticas) 244 está montado alrededor del interior del tambor metálico. La pared del extremo frontal tiene una pared o tapa de sellado aislante simple sujeta por un collarín apretado que opcionalmente, al igual que el módulo en el extremo posterior, puede enroscarse en el extremo del tambor metálico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para tratar partículas, específicamente nanotubos de carbono u otras nanopartículas, usando plasma de descarga luminiscente, en un aparato, que comprende un recipiente de tratamiento (4) en forma de tambor giratorio, un electrodo central (3) en el tambor y un contraelectrodo situado radialmente hacia afuera con relación al electrodo central (3), comprendiendo el procedimiento:
- 10 - poner las partículas en el vaso;
 - reducir la presión en el vaso a 1000 Pa o menos;
 - alimentar gas para formar el plasma en el vaso a través de dicho electrodo central;
 - aplicar un campo eléctrico entre el electrodo axial central y el contraelectrodo para generar plasma de descarga luminiscente entre los electrodos en una región dentro del vaso, y
 - agitar o rotar el vaso para provocar un movimiento relativo de las partículas para tratar las partículas con el plasma de descarga luminiscente.
- 15 2. Un procedimiento de la reivindicación 1, que comprende girar el vaso.
- 20 3. Un procedimiento de la reivindicación 2, que comprende girar el vaso a una velocidad por la cual las partículas caen repetidamente a través del espacio del vaso en una zona de plasma en la región central a lo largo del electrodo axial.
- 25 4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que, durante el tratamiento, se alimenta gas al vaso y se evacua el gas del vaso a través de un puerto de evacuación, que tiene un elemento de filtro para retener las partículas en el vaso.
- 30 5. Un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas se alimenta al vaso a través de un elemento de filtro para retener las partículas en el vaso.
- 35 6. Un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas alimentado es gas que contiene oxígeno.
- 40 7. Un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las paredes del vaso tienen formaciones que retienen partículas (44), que recogen las partículas mientras que el vaso rota.
- 45 8. Un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el vaso de tratamiento tiene una pared externa conductora, que comprende o que constituye el contraelectrodo, y paredes terminales aislantes.
- 50 9. Un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión en el vaso se reduce a menos de 200 Pa.
- 55 10. Un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, después del tratamiento con plasma, se añade a las partículas un fluido, tal como un disolvente, una composición de polímero curable, o un componente o precursor de una composición de polímero curable, y las partículas tratadas se dispersan en el fluido.
11. Aparato para tratar partículas en un procedimiento tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende dicho vaso de tratamiento (4), dichos electrodos, medios para aplicar un campo eléctrico entre ellos, medios para girar el tambor a velocidad controlable y medios para evacuar el interior del tambor a través de un puerto de evacuación controlado por filtro del tambor.
12. Un procedimiento, que comprende tratar nanopartículas de carbono, mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, e incorporar las nanopartículas tratadas en una matriz polimérica, una tinta, una pintura o una composición de revestimiento.
13. Un procedimiento de la reivindicación 12, en el que la matriz polimérica se usa para un componente plástico conductor, o para un elemento o una capa fotovoltaicas.

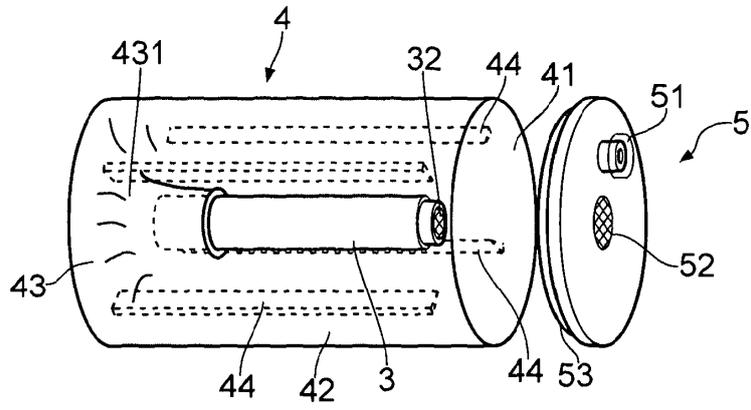


FIG. 1

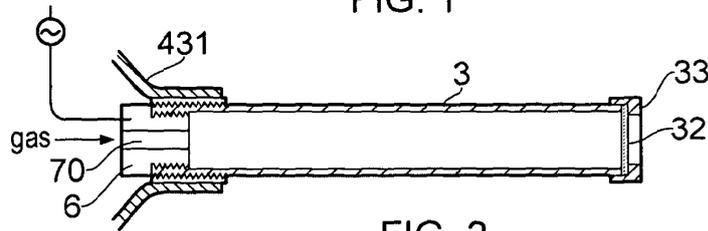


FIG. 2

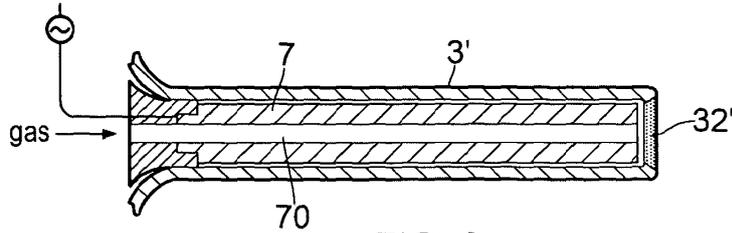


FIG. 3

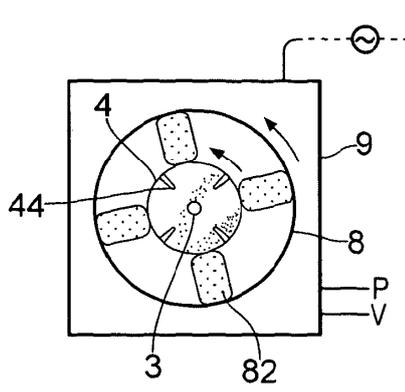


FIG. 4

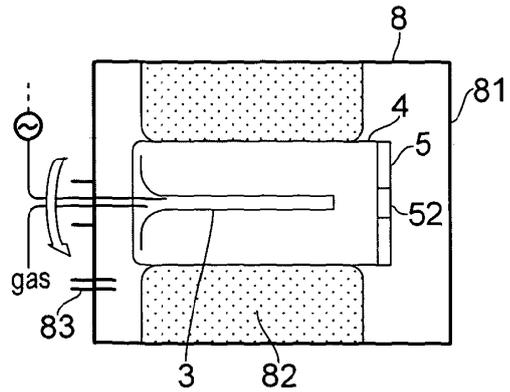


FIG. 5

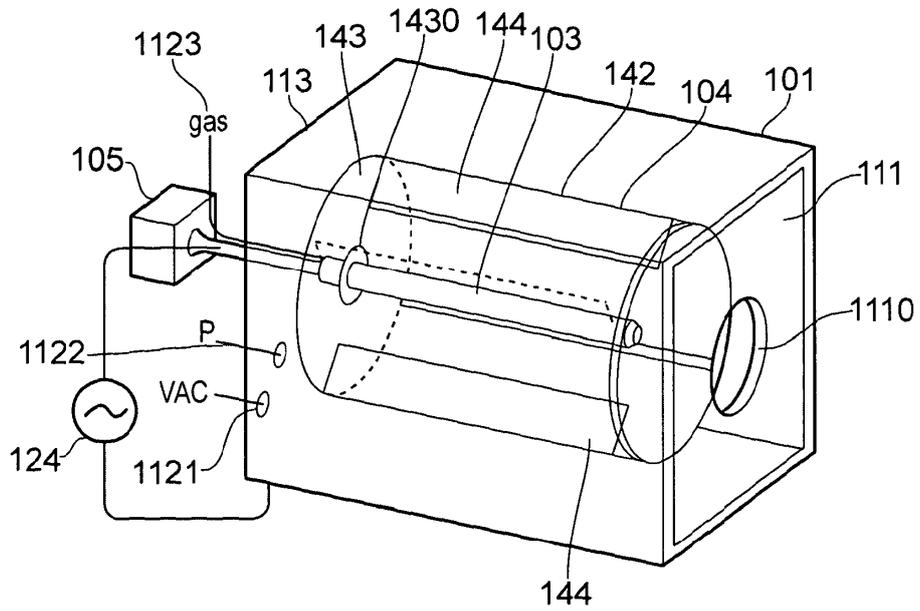


FIG. 6

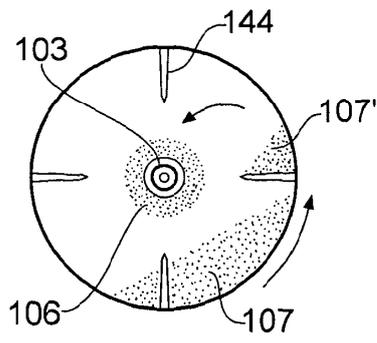


FIG. 7



FIG. 8

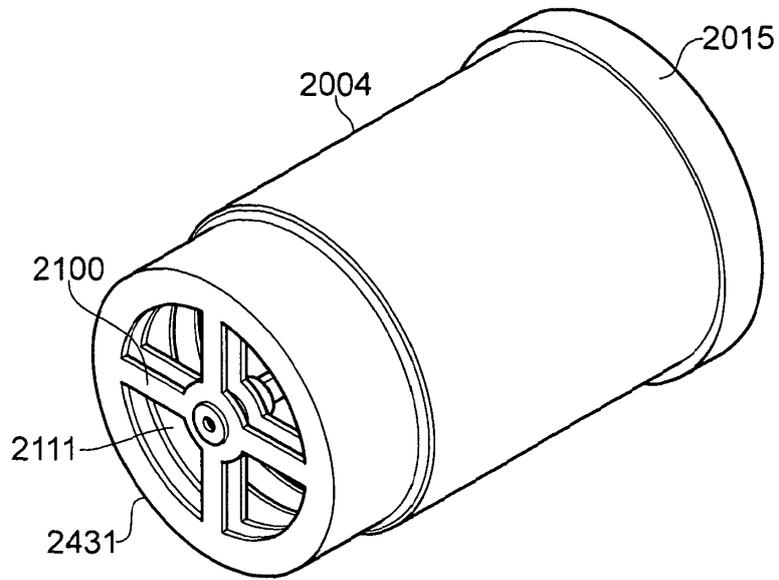


FIG. 9

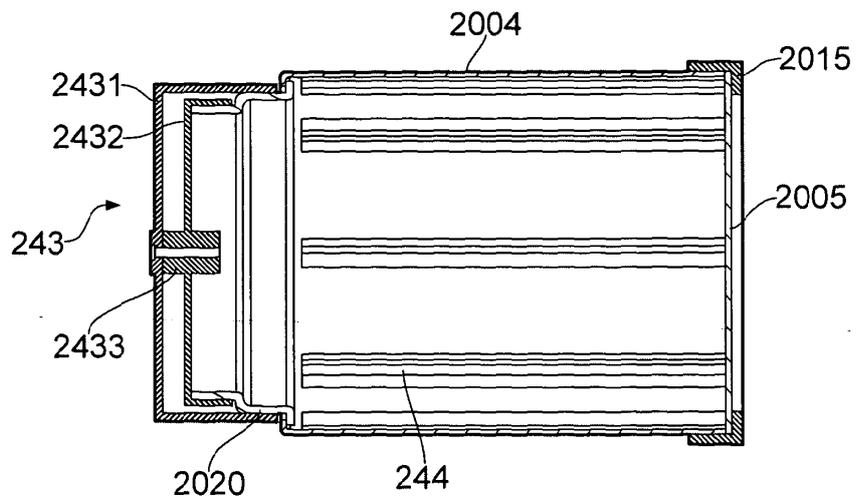


FIG. 10