(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
16 de junio de 2011 (16.06.2011)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/070208 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01B 31/00 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2010/070809

(22) Fecha de presentación internacional:
7 de diciembre de 2010 (07.12.2010)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 200931135
9 de diciembre de 2009 (09.12.2009) ES

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **RUIZ HITZKY, Eduardo** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Sor Juana Inés de la Cruz, 3, E-28049 Madrid (ES). **MOREIRA MARTINS FERNANDES, Francisco Miguel** [PT/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Sor Juana Inés de la Cruz, 3, E-28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta Ruben Dario 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

(54) **Title**: USE OF FIBROUS CLAYS AS COADJUVANTS TO IMPROVE THE DISPERSION AND COLLOIDAL STABILITY OF FILAMENTOUS CARBON MATERIALS IN HYDROPHILIC MEDIA

(54) **Título** : USO DE ARCILLAS FIBROSAS COMO COADYUVANTES PARA MEJORAR LA DISPERSIÓN Y ESTABILIDAD COLOIDAL DE MATERIALES FILAMENTOSOS DE CARBONO EN MEDIOS HIDROFÍLICOS

(57) **Abstract**: The present invention relates to a stable composition comprising filamentous carbon materials in a polar liquid medium, associated with fibrous clays (sepiolite or palygorskite) acting as coadjuvant in order to obtain the dispersion. The present invention relates to the method for obtaining the composition in the form of a homogeneous dispersion. The present invention furthermore relates to the use of said composition in water treatment, in catalysis and electrocatalysis, in the production of structural polymer composites and those with electrical properties. The present invention relates to the method for obtaining composites and to the use thereof as structural composites.

(57) **Resumen**: La presente invención se refiere a una composición estable que comprende materiales filamentosos de carbono en un medio líquido polar mediante su asociación a arcillas fibrosas (sepiolita o palygorskita) como coadyuvante para lograr dicha dispersión. La presente invención se refiere al procedimiento de obtención de la composición como una dispersión homogénea. La presente invención también hace referencia al uso de dicha composición en el tratamiento de aguas, en catálisis y electrocatálisis, en la fabricación de composites poliméricos estructurales y con propiedades eléctricas; la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de composites y a su uso como composite estructural.

WO 2011/070208 A1

USO DE ARCILLAS FIBROSAS COMO COADYUVANTES PARA MEJORAR LA DISPERSIÓN Y ESTABILIDAD COLOIDAL DE MATERIALES FILAMENTOSOS DE CARBONO EN MEDIOS HIDROFÍLICOS

La presente invención se refiere a una composición estable que comprende materiales filamentosos de carbono de tamaño nanométrico (nanotubos de carbono y nanofibras de carbono) en un medio líquido polar mediante su asociación a arcillas fibrosas (sepiolita o palygorskita) como coadyuvante para lograr dicha dispersión. La presente invención se refiere al procedimiento de obtención de la composición como una dispersión estable y homogénea. La presente invención también hace referencia al uso de dicha composición en el tratamiento de aguas, en catálisis y electrocatálisis, en dispositivos electroquímicos, en la producción de dispersiones acuosas conductoras, en la fabricación de composites poliméricos estructurales y con propiedades eléctricas; la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de composites y a su uso como composite estructural o funcional.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Los nanotubos de carbono son formas alotrópicas del carbono que presentan propiedades ópticas, térmicas, eléctricas y químicas únicas. Estos materiales se pueden dividir en dos categorías fundamentales, por un lado los nanotubos de tipo mono-pared que consisten en láminas de grafito enrolladas sobre un eje formando una estructura tubular y por otra parte los nanotubos de carbono de tipo multi-pared, que consisten en múltiples capas tubulares de grafito organizadas de forma concéntrica. Además, estos materiales presentan propiedades mecánicas extraordinarias, siendo el material conocido con el módulo de elasticidad más elevado, llegando a alcanzar 1 TPa. Sin embargo, desde la publicación de su descubrimiento por

Ijima en 1991, han disminuido considerablemente las expectativas de que, a la vista del modulo de elasticidad y de su razón de aspecto, estos materiales se puedan transformar, en eficaces agentes de refuerzo para preparar composites poliméricos estructurales. Esta falta de expectativa se debe en parte al elevado precio de producción de los nanotubos, así como a la dificultad de manejar mediante disolución o dispersión estos materiales en cualquier medio líquido, lo que constituye un paso fundamental para la aplicación efectiva de estos materiales. Para solventar este problema se han desarrollado distintas técnicas, siendo la estrategia más comúnmente aplicada para dispersar estos materiales en medios líquidos la que se basa en la utilización de un agente tensioactivo o surfactante que actúe como una interfase entre la superficie del nanotubo y el disolvente en el que se pretende dispersar dicho material. Además del inconveniente de introducir profundas alteraciones de la naturaleza superficial de los nanotubos, el empleo de surfactantes no permite normalmente suspender concentraciones superiores al 0.2 % en peso de nanotubos en agua, lo que constituye una desventaja importante a la hora de aplicar este método para preparar suspensiones de nanotubos de carbono. Se han desarrollado otros métodos para tratar de solucionar la utilización de nanotubos de carbono en medios líquidos, entre los que cabe destacar la funcionalización de las paredes de los nanotubos mediante reacción química con formación de enlaces covalentes por tratamiento con compuestos como los iluros de azometino (reacción de Pratto), el ozono o el flúor, entre otros ejemplos. Sin embargo, dichos métodos implican a menudo la destrucción de la estructura química de los nanotubos con evidentes consecuencias en la alteración de sus propiedades, como por ejemplo la conductividad eléctrica y la resistencia mecánica.

Las nanofibras de carbono son materiales de composición química similar a los nanotubos de carbono presentando una morfología tambien filamentosa pero sin embargo distinta de los nanotubos de carbono, pudiendo organizarse en estructuras troncocónicas o laminares apiladas. Presentan

dimensiones mayores a los nanotubos de carbono llegando a alcanzar longitudes superiores a 100 micrómetros y diámetros comprendidos entre 50 y 300 nm. Se caracterizan al igual que los nanotubos de carbono por buena conductividad electrónica y térmica, además de una resistencia mecánica cercana a la de los mismos nanotubos de carbono. Igual que ocurre con los nanotubos de carbono, las nanofibras no producen dispersiones estables en agua y medios de polaridad media o alta.

Una de las técnicas más ampliamente utilizadas para la dispersión de materiales filamentosos de carbono en medios líquidos es la aplicación de ultrasonidos, que permiten deshacer de forma temporal los agregados de nanotubos, denominados haces (*bundles*, en inglés). A pesar de que esta técnica permite disgregar de forma relativamente efectiva los haces de partículas filamentosas de carbono, su aplicación en ausencia de agentes tensioactivos como los previamente referidos, solamente genera dispersiones estables durante la aplicación de la irradiación, decantándose al cabo de poco tiempo.

La preparación de composites con nanotubos de carbono y arcillas de tipo laminar (esmectitas) ha sido objeto de algunas patentes. La solicitud de patente WO2007127906 se basa en el crecimiento de los nanotubos de carbono sobre las láminas estructurales de los silicatos laminares para la posterior preparación de nanocomposites; en otra patente, US20080090951, se describe la preparación del mismo tipo de composites de nanotubos de carbono con silicatos laminares gracias a un sistema micro-fluídico, y otra solicitud de patente, WO2008057623, reporta la molienda termomecánica de polímeros como el NYLON 11, arcillas laminares y nanotubos de carbono para la preparación de composites termoplásticos. Sin embargo no está descrita la preparación de composites formados con nanotubos de carbono preparados en presencia de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas, como la sepiolita y la palygorskita, también conocida como atapulgita.

Recientemente se ha publicado un estudio, Y.F. Lan, J.J. Lin, Journal of Physical Chemistry A, 113, 30 (2009) 8654-8659, en el que arcillas laminares, micas e hidróxidos dobles laminares se han utilizado para estabilizar suspensiones de nanotubos de carbono.

En lo que se refiere al uso conjunto de nanotubos o nanofibras de carbono y arcillas fibrosas no se tiene constancia de cualquier aplicación de estos dos tipos de sólidos particulados, ya sea para preparar dispersiones acuosas estables o bien para la preparación de composites ternarios.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de la composición como una dispersión homogénea. La presente invención también proporciona unos usos de dicha composición en el tratamiento de aguas, en catálisis y electrocatálisis, en la fabricación de composites poliméricos estructurales y con propiedades eléctricas; la presente invención proporciona un procedimiento de obtención de composites y su uso como composite estructural.

Un primer aspecto de la presente invención, se refiere a una composición estable que comprende materiales filamentosos de carbono en un medio líquido polar mediante su asociación a arcillas fibrosas (sepiolita o palygorskita) como coadyuvante para lograr una dispersión.

Por materiales filamentosos de carbono en la presente invención se entiende aquellos materiales carbonosos de dimensiones micro o nanometricas que poseen forma alargada o de hilo y cuya composición química es mayoritariamente carbono.

Por dispersión en la presente invención se entiende por el fluido en cuya masa está contenido uniformemente un cuerpo en suspensión o en estado coloidal.

En una realización preferida, los materiales filamentosos de carbono son nanotubos de carbono monopared o multipared, nanofibras o combinaciones de los mismos.

Los nanotubos mono-pared tienen la ventaja de poseer propiedades mecánicas como módulos de elasticidad superiores a los demás nanotubos, siendo por tanto un material de elección a la hora de impartir mejoras en las propiedades mecánicas y eléctricas de materiales composites. Los nanotubos multi-pared presentan ventajas frente a los mono-pared ya que su producción industrial se encuentra ya totalmente establecida.

Las nanofibras de carbono presentan ventajas ya que su producción industrial se encuentra muy extendida y su precio de producción es significativamente bajo. Sus principales aplicaciones se refieren a materiales composites estructurales donde las nanofibras se encuentran previamente tejidas como son los materiales preimpregnados.

El uso de arcillas fibrosas en la presente invención supone una ventaja frente al uso descrito en el estado de la técnica de otros compuestos orgánicos como los surfactantes o tensioactivos neutros, catiónicos o aniónicos, ya que las arcillas fibrosas aquí consideradas proporcionan una mayor eficiencia para lograr suspensiones estables de los materiales filamentosos de carbono de manera que se alcanzan concentraciones más elevadas que las logradas con los tensioactivos. Una ventaja adicional de la presente invención es el reemplazamiento de tensioactivos, generalmente de carácter contaminante, por una arcilla de origen natural considerada inerte desde el punto de vista ambiental.

En una realización preferida la arcilla fibrosa se selecciona entre sepiolita o palygorskita.

El uso de sepiolita se considera ventajoso frente a compuestos tensioactivos porque con dicho silicato se logran alcanzar concentraciones más elevadas

de material filamentoso de carbono que empleando los mencionados tensioactivos.

En la presente invención se usa sepiolita de grado reológico, es decir con capacidad de fluir, con la que se obtienen geles muy estables en medios líquidos polares, facilitando la preparación de las dispersiones de materiales filamentosos de carbono objeto de la presente invención. El uso de sepiolita de menor grado de pureza o distinta granulometría implica la previa preparación de un gel o dispersión mediante previa molienda en húmedo y aplicación de ultrasonidos.

El medio líquido se selecciona en una realización preferida de la lista que comprende agua, alcoholes, compuestos carbonílicos, nitrilos, cloruros de alquilo, éteres, amidas o cualquiera de sus combinaciones.

Y en otra realización preferida se le adiciona un aditivo que se selecciona de la lista que comprende un polímero hidrosoluble, un monómero polimerizable, una emulsión acuosa de un compuesto o sólidos inorgánicos particulados, o cualquiera de sus combinaciones.

El polímero hidrosoluble, en una realización más preferida se selecciona de la lista que comprende alcohol polivinílico, alginato, gelatina, polietilenglicol, quitosano, poliacrilamida.

El monómero polimerizable en otra realización aún más preferida es acrilamida.

En otra realización más preferida el compuesto de la emulsión es una resina epoxi.

En otra realización más preferida el sólido inorgánico particulado se selecciona de la lista que comprende: óxido metálico, silicato laminar, partículas de sílice o cualquiera de sus combinaciones.

La ventaja que presenta la utilización del medio acuoso en estas dispersiones es la de evitar procesos que incluyan disolvente tóxicos y/o contaminantes como la dimetilformamida, el tolueno u otros disolventes orgánicos comúnmente utilizados para producir dispersiones del material filamentoso de carbono

En una realización preferida las cantidades relativas en peso de nanotubos de carbono frente al peso de la arcilla fibrosa se encuentran entre 1:20 y 10:1.

En una realización más preferida la cantidad relativa en peso del material filamentoso de carbono frente al peso de la arcilla fibrosa es de 1:5.

En una realización preferida las cantidades relativas en peso del material filamentoso de carbono frente al peso del medio líquido se encuentra entre 1:100.000 y 1:50.

En una realización más preferida la cantidad relativa en peso del material filamentoso de carbono frente al peso del medio líquido es de 1:1000.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al uso de la composición según se describe anteriormente, para la adsorción de contaminantes.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de la composición como catalizador, así como aquellos procesos químicos en los que se requiera potenciar la reactividad de los nanotubos o nanofibras de carbono en medio hidrofílico o polar. El uso de esta composición, como dispersión, para efectuar reacciones químicas que impliquen a los nanotubos o nanofibras de carbono, presenta ventajas frente a las dispersiones logradas mediante otros procedimientos, ya que al alcanzarse una mayor concentración del material filamentoso de carbono dispersado, se consigue un considerable aumento de la cantidad de los mismos que reaccionan, y por otro lado permite mantener los nanotubos o nanofibras en

dispersión acuosa sin la interferencia de otras especies como pueden ser los tensioactivos, eliminando el efecto que estos pudiesen aportar en el comportamiento químico del material filamentoso de carbono.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de la composición según se describe anteriormente, que comprende las etapas:

a. Adición de los componentes que comprende nanotubos y/o nanofibras de carbono, arcillas fibrosas y un medio líquido polar según se describe anteriormente,

b. homogenización y estabilización de la composición obtenida en la etapa (a) por irradiación con ultrasonidos.

En una realización preferida la arcilla se disgrega previamente a la etapa (a) en medio acuoso mediante la aplicación de cizalla.

La irradiación ultrasónica de la etapa (b) se efectúa preferiblemente de forma pulsada. Siendo más preferiblemente la cantidad de ultrasonidos irradiada que se encuentra en un intervalo entre 50 y 1000 J por gramo de dispersión. Y aún más preferiblemente la irradiación de ultrasonidos que se realiza de forma cíclica en pulsos de 5 a 20 segundos de irradiación, seguidos de 5 a 20 segundos de reposo.

Este procedimiento da lugar a una dispersión o suspensión coloidal estable y homogénea.

En una realización preferida se efectúa además una etapa que comprende la eliminación del medio líquido de la composición según se describe anteriormente. Dicha eliminación se lleva a cabo en una realización más preferida por evaporación en condiciones suaves, esto es a temperatura que se encuentra entre los 5 ºC y los 20 ºC y a presión entre 0,8 y 1.2 bares.

En otra realización más preferida la eliminación del medio líquido se realiza por filtración.

En otra realización más preferida la eliminación del medio líquido se realiza por centrifugación.

En otra realización más preferida la eliminación del medio líquido se realiza por evaporación forzada a presión reducida y a una temperatura superior a 25 ºC.

En otra realización más preferida la eliminación del medio líquido se realiza por secado supercrítico.

En otra realización más preferida la eliminación del medio líquido se realiza por liofilización en un intervalo de temperaturas entre -196 y -100 ºC.

Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a un producto obtenible según el procedimiento que se describe anteriormente. Dicho producto es un composite o material compuesto, que presenta la ventaja de mantener el alto grado de homogeneidad que el material filamentoso de carbono mantiene en la dispersión de la invención tras la eliminación del medio líquido.

En un sexto aspecto, la presente invención se refiere al uso del producto descrito anteriormente, como composite estructural, sensor, soporte de enzimas, soporte de especies biológicas, membranas, filtros, apantallante de radiación electromagnética, conductor eléctrico, conductor térmico y en circuitos electrónicos.

Estos composites obtenidos por el procedimiento descrito en la presente invención presentan la ventaja de poseer mejores propiedades mecánicas, frente a los demás composites producidos con material filamentoso de carbono de forma convencional, ya que poseen una gran homogeneidad y una buena dispersión de dicho material, pudiendo de esta forma alcanzar una interacción más efectiva del material filamentoso de carbono con el

medio polimérico. Además, presentan la ventaja en algunos casos de producir efectos sinérgicos de la arcilla con el material filamentoso de carbono mejorando aún más las propiedades mecánicas del material.

Preferiblemente el uso del composite es para actuar como soporte estructural en los sectores de la construcción, transporte, embalaje y materiales de protección personal.

Este material presenta además la ventaja de que, debido a su gran homogeneidad, es posible controlar de forma eficaz la conductividad eléctrica y térmica del composite, aparte de que se puede reducir el límite de percolación de la red de material filamentoso de carbono.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y gráficos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. La figura (a) es una dispersión de 1% de nanotubos de carbono multi-pared al cabo de 6 meses de su preparación tal como se describe en la presente invención en presencia de 5% de sepiolita y la figura (b) es igual que la (a) pero en ausencia de sepiolita.

Fig. 2. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido del residuo seco de una dispersión de nanotubos de carbono y sepiolita, preparada tal como se describe en la presente invención.

Fig. 3. Composites compuestos por alginato y nanotubos de carbono multi-pared en ausencia (a) y presencia (b) de sepiolita.

Fig. 4. Disolución de alginato al 1% (A), dispersión de 10 % de sepiolita en disolución de alginato (B), dispersión de 2 % de nanotubos de carbono en disolución de alginato (C) y dispersión de 10 % de sepiolita y 2 % de nanotubos de carbono en disolución de alginato (D) tras un mes de reposo.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad de los productos de la presente invención, tanto de la dispersión como del composite de nanotubos o nanofibras de carbono en un medio líquido polar con arcillas fibrosas.

Ejemplo 1. Dispersión de 1% de nanotubos de carbono y de 5% de sepiolita en agua por irradiación ultrasónica

Se añaden a un vaso de precipitados 0,5 gramos de sepiolita suministrada por la empresa TOLSA S.A. con el nombre comercial Pangel® y 0,1 gramos de nanotubos de carbono multi-pared crecidos por el método CVD con un diámetro promedio de 10 nm y una longitud promedio de 1 a 2 µm suministrados por la empresa Dropsens S.L. Posteriormente se añaden 10 ml de agua ultrapura o destilada y se irradia la mezcla con 1000 J en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 10 segundos de reposo. Para la irradiación se utilizó un equipo de ultrasonidos SONICS Vibracell VCX750 provisto de una punta Al-V-Ti de 13 mm de diámetro, que opera a una frecuencia de resonancia de 20 kHz.

La dispersión obtenida se presenta en forma de gel consistente y espeso de color negro, que se mantiene estable por tiempo superior a seis meses (Figura 1). La misma dispersión obtenida en ausencia de sepiolita, preparada a efectos comparativos, se separa espontáneamente en el transcurso de unas pocas horas generando una fase transparente sin presencia aparente de nanotubos, con una fase rica en nanotubos que decanta depositándose en el fondo del recipiente.

La observación por microscopía electrónica de barrido del residuo seco de una fracción de esta dispersión de nanotubos y arcilla después de diluida en 1000 volúmenes de agua, presenta una imagen donde se aprecia una asociación de los nanotubos de carbono con las fibras de sepiolita indicando que existe una interacción fuerte entre ambos componentes (Figura 2)

Ejemplo 2. Dispersión de 1% de nanotubos de carbono y de 5% de palygorskita en agua por irradiación ultrasónica

Se añaden a un vaso de precipitados 0,5 gramos de arcilla fibrosa palygorskita de grado reológico suministrada por la empresa TOLSA S.A. y 0,1 gramos de nanotubos de carbono multi-pared descritos en el ejemplo 1. Posteriormente se añaden 10 ml de agua ultrapura o destilada al mismo vaso y se irradia la mezcla con 1000 J en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 10 segundos de reposo. Para la irradiación se utilizó el equipo de ultrasonidos descrito en el ejemplo 1.

La dispersión obtenida se presenta como un gel de color negro y se mantiene estable por un tiempo mínimo de seis meses. La misma dispersión obtenida en ausencia de fibras de palygorskita, preparada a efectos comparativos, se separa en un periodo de horas en una fase totalmente transparente sin presencia de nanotubos y una fase rica en nanotubos que decanta depositándose en el fondo del recipiente.

Ejemplo 3. Dispersión de 0,1% de nanotubos de carbono y de 0,5% de sepiolita en agua por irradiación ultrasónica

Se añaden a un vaso de precipitados 0,5 gramos de arcilla fibrosa sepiolita suministrada por la empresa TOLSA S.A. con el nombre comercial Pangel® y 0,1 gramos de nanotubos de carbono multi-pared descritos en el ejemplo 1. Posteriormente se añaden 100 ml de agua ultrapura o destilada al mismo vaso y se irradia la mezcla con 10.000 J en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 10 segundos de reposo. Para la irradiación se utilizó el equipo de ultrasonidos descrito en el ejemplo 1.

La dispersión obtenida presenta color negro y se mantiene estable por un tiempo mínimo de seis meses. La misma dispersión obtenida en ausencia de fibras de arcilla sepiolita, preparada a efectos comparativos, se separa en un periodo de horas en una fase totalmente transparente sin presencia aparente de nanotubos y una fase rica en nanotubos que decanta depositándose en el fondo del recipiente.

Ejemplo 4. Dispersión de 0,1% de nanotubos de carbono y de 0,5% de sepiolita en alcohol isopropílico por irradiación ultrasónica

Se añaden a un vaso de precipitados 0,05 gramos de arcilla fibrosa sepiolita suministrada por la empresa TOLSA S.A. con el nombre comercial Pangel® y 0,01 gramos de nanotubos de carbono multi-pared crecidos por el método CVD con un diámetro promedio de 10 nm y una longitud promedio de 1 a 2 µm suministrados por la empresa Dropsens S.L. Posteriormente se añaden 10 ml de alcohol isopropílico al mismo vaso y se irradia la mezcla con 1.000 J en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 10 segundos de reposo. Para la irradiación se utilizó el equipo de ultrasonidos descrito en el ejemplo 1.

La dispersión obtenida presenta color negro y se mantiene estable por un tiempo mínimo de seis meses. La misma dispersión obtenida en ausencia de fibras de arcilla sepiolita, preparada a efectos comparativos, se separa en un periodo de horas en una fase totalmente transparente sin presencia de nanotubos y una fase rica en nanotubos que decanta depositándose en el fondo del recipiente.

Ejemplo 5. Dispersión de 0,2% de nanotubos de carbono y de 1% de sepiolita de granulometría 15/30 en agua por irradiación ultrasónica

Se disgrega manualmente 1 gramo de sepiolita comercial de granulometría 15/30 suministrada por TOLSA S.A. en un mortero de ágata, en presencia de 10 ml de agua durante 10 minutos. Posteriormente se diluye el producto obtenido en 90 ml de agua ultrapura y se irradia ultrasonicamente la mezcla.

Después de reposar durante 48 horas se recogen 10 ml de la fracción superior del gel formado y se añaden 0,02 gramos de nanotubos de carbono multi-pared descritos en el ejemplo 1. A continuación, se irradia dicha mezcla con ultrasonidos con una energía total de 1000 J en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 10 segundos de reposo. Para la irradiación se utilizó el equipo descrito en el ejemplo 1.

La dispersión obtenida se presenta como un gel espeso de color negro que se mantiene estable por un tiempo superior a dos meses.

Ejemplo 6. Composite formado por nanotubos de carbono y sepiolita en una matriz polimérica de alginato

En un vaso de precipitados se añaden 0,2 gramos de sepiolita suministrada por la empresa TOLSA S.A. con el nombre comercial de Pangel® y 0,04 gramos de nanotubos de carbono multi-pared descritos en el ejemplo 1. Se incorporan 100 ml de una disolución acuosa de alginato suministrado por la casa Sigma-Aldrich al 1% en peso. Se irradia la mezcla con 10000 J en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 10 segundos de reposo. Para la irradiación se utilizó el equipo de ultrasonidos descrito en el ejemplo 1. Además se aplica el mismo procedimiento a otras tres dispersiones conteniendo: 1) alginato, 2) alginato con nanotubos de carbono, y 3) alginato con sepiolita. Posteriormente se elimina el disolvente de todas las mezclas en moldes de metacrilato por evaporación obteniéndose láminas composites con aproximadamente 50 µm de espesor (Figura 3).

La dispersión preparada con nanotubos de carbono y sepiolita en disolución acuosa de alginato presenta gran homogeneidad después de 2 meses mientras la dispersión de nanotubos de carbono en disolución de alginato precipita en pocas horas (Figura 4).

El composite obtenido por evaporación del agua de una disolución acuosa de alginato en presencia de nanotubos de carbono y sepiolita presenta un módulo de elasticidad en tracción de 4,2 GPa, mientras el composite de

nanotubos de carbono preparado sin sepiolita presenta un módulo de elasticidad en tracción de 3,5 GPa; el composite obtenido solamente con sepiolita presenta un módulo de elasticidad en tracción de 3,6 GPa y el alginato no reforzado presenta módulo de elasticidad en tracción de 3,0 GPa, mostrando que el composite de la invención presenta propiedades mecánicas mejoradas frente a los otros composites.

Ejemplo 7. Composite formado por nanotubos de carbono y sepiolita en matriz de resina epoxi

Se emulsionan 10 gramos de resina epoxi, bisfenol A diglicidil éter, en 10 ml de agua ultrapura bajo agitación ultrasónica pulsada hasta un total de 4000 J. A dicha emulsión se añaden 0,01 gramos de nanotubos de carbono multi-pared descritos en el ejemplo 1, así como 0,05 gramos de sepiolita Pangel® y se irradia ultrasonicamente hasta completar 5000 J. Posteriormente se congela la dispersión de nanotubos y arcilla en la emulsión de resina en agua a -196 ºC y se liofiliza durante 48 h. A la dispersión de nanotubos y arcilla en la resina epoxi que se obtiene tras la liofilización se añade una cantidad estequiométrica de agente de curado Jeffamine® 230 y se procede al proceso de curado del composite, tratándole durante 12 horas a 60 y a 120 ºC durante dos horas más. El composite termoestable obtenido presenta color negro, aspecto homogéneo y módulo de flexión de 1,4 GPa, un 20% más alto que el módulo de la resina epoxi sometida al mismo tratamiento pero sin nanotubos de carbono o sepiolita.

Ejemplo 8. Dispersión de 0,25% de nanofibras de carbono y de 1,25% de sepiolita en agua por irradiación ultrasónica y preparación de un film autosoportado.

Se añaden a un vaso de precipitados 0,05 gramos de arcilla fibrosa sepiolita suministrada por la empresa TOLSA S.A. con el nombre comercial Pangel® y 0,01 gramos de nanofibras de carbono. Posteriormente se añaden 20 ml

de agua ultrapurificada al mismo vaso y se irradia la mezcla con 5.000 J en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 10 segundos de reposo.

Para la irradiación se utilizó el equipo de ultrasonidos descrito en el ejemplo 1.

La dispersión obtenida presenta color negro y aspecto homogéneo. La misma dispersión obtenida en ausencia de fibras de arcilla sepiolita, preparada a efectos comparativos, se separa en un periodo de varias horas generando una fase totalmente transparente sin presencia de material carbonoso y una fase rica en nanofibras que decanta depositándose en el fondo del recipiente.

La filtración del material descrito preparado en presencia de fibras de sepiolita, bajo vacío y en una membrana con diámetro de poro de 0,025 micrómetros, origina un film autosoportado compuesto por nanofibras de carbono y sepiolita. El mismo procedimiento aplicado a la dispersión de nanofibras de carbono sin la presencia de sepiolita no permite la preparación de un film autosoportado.

Ejemplo 9. Dispersión de 0,25% de nanofibras de carbono, 0.025% de nanotubos de carbono y de 1,25% de sepiolita en agua por irradiación ultrasónica y preparación de un film autosoportado.

Se añaden a un vaso de precipitados 0,05 gramos de arcilla fibrosa sepiolita suministrada por la empresa TOLSA S.A. con el nombre comercial Pangel® y 0,01 gramos de nanofibras de carbono y 0.001 gramos de nanotubos de carbono multipared suministrados por la empresa Dropsens SA. Posteriormente se añaden 20 ml de agua ultrapurificada al mismo vaso y se irradia la mezcla con 5.000 J en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 10 segundos de reposo.

Para la irradiación se utilizó el equipo de ultrasonidos descrito en el ejemplo 1.

La filtración del material descrito, bajo vacío y en una membrana con diámetro de poro de 0,025 micrómetros, origina un film autosoportado compuesto por nanofibras de carbono y sepiolita. El film preparado presenta conductividad eléctrica de 0,64 $S.cm^{-1}$.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende materiales filamentosos de carbono, arcillas fibrosas y un medio líquido polar.

2. Composición según la reivindicación 1, donde los materiales filamentosos de carbono se seleccionan entre nanotubos monopared o multipared, nanofibras o combinaciones de los mismos.

3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la arcilla fibrosa se selecciona entre sepiolita o palygorskita.

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el medio líquido se selecciona de la lista que comprende agua, alcohol, compuesto carbonílico, nitrilo, cloruro de alquilo, éter, amida y cualquiera de sus combinaciones.

5. Composición según la reivindicación 4, donde el medio líquido además comprende un aditivo que se selecciona de una lista que comprende un polímero hidrosoluble, un monómero polimerizable, una emulsión acuosa de un compuesto o sólidos inorgánicos particulados, y cualquiera de sus combinaciones.

6. Composición según la reivindicación 5, donde el polímero hidrosoluble se selecciona de una lista que comprende alcohol polivinílico, alginato, gelatina, polietilenglicol, quitosano y poliacrilamida.

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, donde el monómero polimerizable es acrilamida.

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, donde el compuesto de la emulsión es una resina epoxi.

9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, donde el sólido inorgánico particulado se selecciona de la lista que comprende: óxido metálico, silicato laminar, partículas de sílice y cualquiera de sus combinaciones.

10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde las proporciones relativas en peso del material filamentoso de carbono frente al peso de la arcilla fibrosa se encuentran entre 1:20 y 10:1.

11. Composición según la reivindicación 10, donde las proporciones relativas en peso de material filamentoso de carbono frente al peso de la arcilla fibrosa es de 1:5.

12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde las proporciones relativas en peso de material filamentoso de carbono frente al peso del medio líquido se encuentra entre 1:100.000 y 1:50.

13. Composición según la reivindicación 12, donde las proporciones relativas en peso de material filamentoso de carbono frente al peso del medio líquido es de 1: 1000.

14. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para la sorción de contaminantes.

15. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, como catalizador.

16. Procedimiento de obtención de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende las etapas:

    a. adición de los componentes que comprende material filamentoso de carbono, arcillas fibrosas y un medio líquido polar según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, y

b. homogenización y estabilización de la composición obtenida en la etapa (a) por irradiación con ultrasonidos.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, donde la arcilla se disgrega previamente a la etapa (a) en medio acuoso mediante la aplicación de cizalla.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 ó 17, donde la irradiación ultrasónica de la etapa (b) se efectúa de forma pulsada.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, donde la cantidad de ultrasonidos irradiada se encuentra en un intervalo entre 50 y 1000 J por gramo de dispersión.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 ó 19, donde la irradiación de ultrasonidos se realiza de forma cíclica en pulsos de 5 a 20 segundos de irradiación, seguidos de 5 a 20 segundos de reposo.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, que además comprende una etapa (c) en la que se realiza la eliminación del medio líquido de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, donde la eliminación del medio líquido se realiza por evaporación a temperatura que se encuentra entre los 5 ºC y los 20 ºC y a una presión entre 0,8 y 1,2 bares.

23. Procedimiento según la reivindicación 21, donde la eliminación del medio líquido se efectúa por evaporación forzada a presión reducida y a una temperatura superior a 25 ºC.

24. Procedimiento según la reivindicación 21, donde la eliminación del medio líquido se realiza por secado supercrítico.

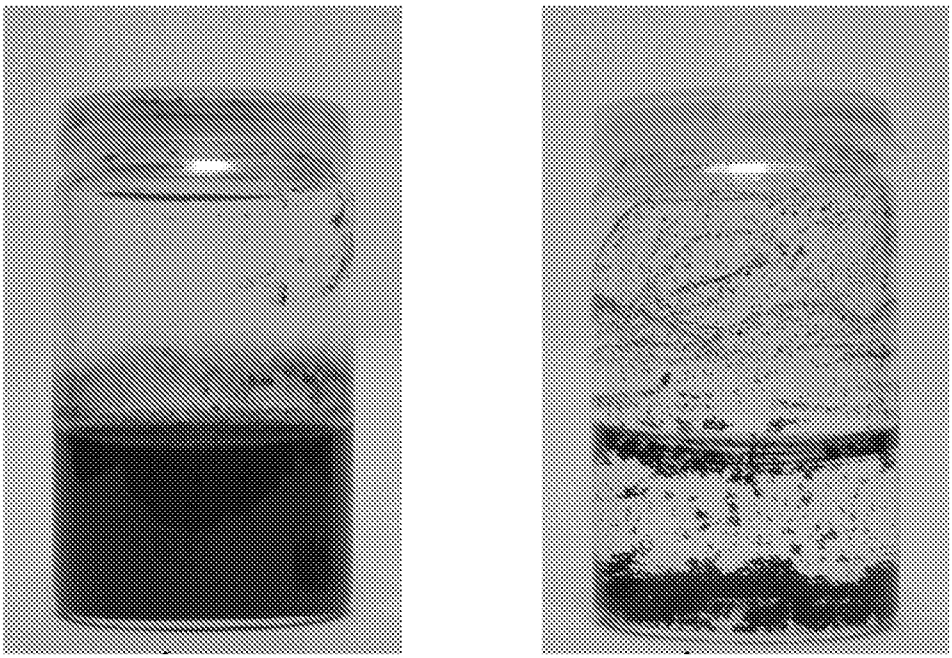
25. Procedimiento según la reivindicación 21, donde la eliminación del medio líquido se realiza por liofilización en un intervalo de temperaturas entre -196 y -100 ºC.

26. Producto obtenible como se describe en las reivindicaciones 16 a 25.

27. Uso del producto según la reivindicación 26, como composite estructural, sensor, soporte de enzimas, soporte de especies biológicas, membranas, filtros, apantallante de radiación electromagnética, conductor eléctrico, conductor térmico y en circuitos electrónicos.

28. Uso del composite según la reivindicación 27, como soporte estructural en los sectores de la construcción, transporte, embalaje y materiales de protección personal.

FIG 1



(A) (B)

FIG 2

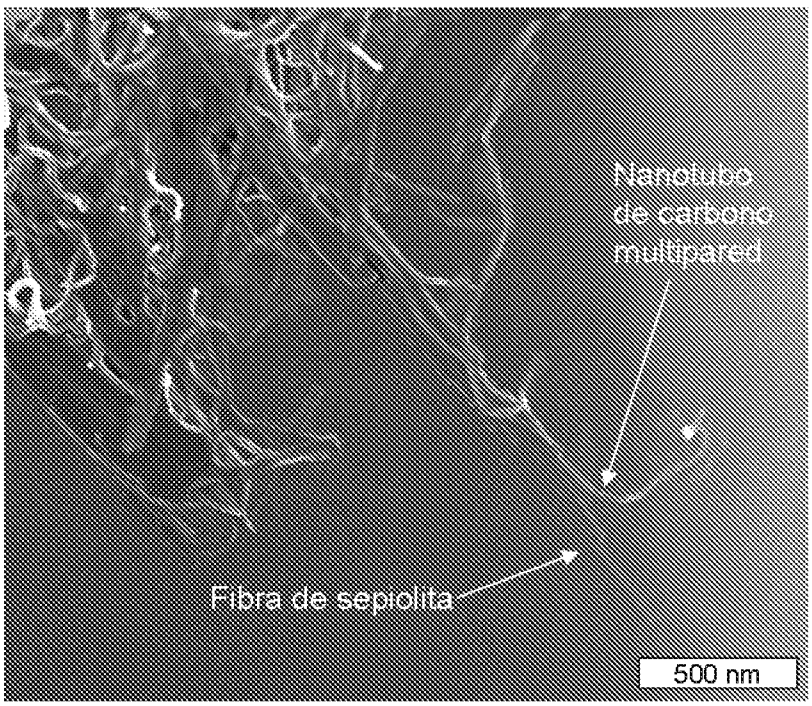


FIG 3

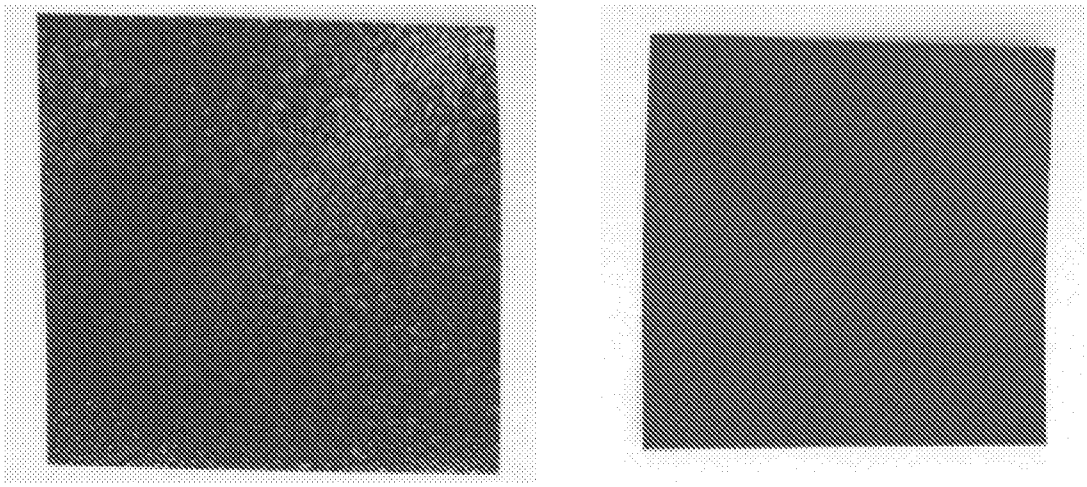
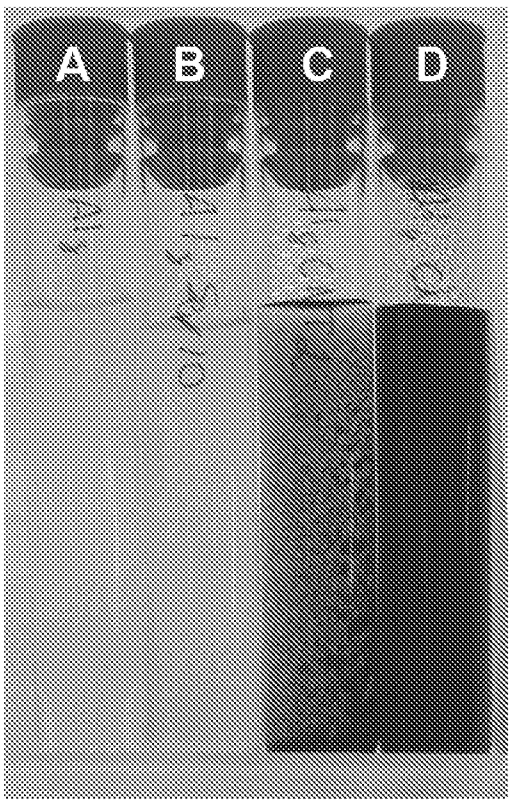


FIG 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2010/070809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/00 (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B, B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YONG-QING ZAO ET AL. "Fabrication and properties of Clay-Supported Carbon Nanotube/Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites" POLYMER COMPOSITES June 2009 Vol.30 Nº6 pages 702-707; pages 702-703.	1,2,4-6,8-13,16,17,21-28
X	ZHE WANG ET AL. "A Simple Method for Preparaing Carbon Nanotubes/Clay Hybrids in Water" J. Phys.Chem. C. 20-04-2009 Vol. 113, pages 8058-8064; paragraph Materials and Preparation	1,2,4-6,8-13,16,17,21-28
X	LEI LU and JAIME C. GRUNLAN "Clay Assisted Dispersionof Carbon Nanotubes in Conductive Epoxy Nanocomposites" Advanced Functional Materials 07-08-2007 Vol.17,pages 2343-2348; paragraph 1, 4	1,2,4-6,8-13,16,17,21-28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09/03/2011	**(19/04/2011)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer V. Balmaseda Valencia Telephone No. 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2010/070809

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
C01B31/00 (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C01B, B82Y

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	YONG-QING ZAO ET AL. "Fabrication and propertiesof Clay-Supported Carbon Nanotube/Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites" POLYMER COMPOSITES Junio 2009 Vol.30 Nº6 páginas 702-707; páginas 702-703.	1,2,4-6,8-13,16,17,21-28
X	ZHE WANG ET AL. "A Simple Method for Preparaing Carbon Nanotubes/Clay Hybrids in Water" J. Phys.Chem. C. 20-04-2009 Vol. 113, páginas 8058-8064; apartado Materials and Preparation	1,2,4-6,8-13,16,17,21-28
X	LEI LU and JAIME C. GRUNLAN "Clay Assisted Dispersionof Carbon Nanotubes in Conductive Epoxy Nanocomposites" Advanced Functional Materials 07-08-2007 Vol.17,páginas 2343-2348; apartado 1, 4	1,2,4-6,8-13,16,17,21-28

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.
"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
09/03/2011	**19 de abril de 2011 (19/04/2011)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado V. Balmaseda Valencia Nº de teléfono 91 3493048