

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 592**

51 Int. Cl.:

<b>C08K 3/04</b>	(2006.01)	<b>C02F 101/30</b>	(2006.01)
<b>C01B 32/158</b>	(2007.01)	<b>C02F 101/36</b>	(2006.01)
<b>C01B 32/168</b>	(2007.01)	<b>C02F 103/06</b>	(2006.01)
<b>C08K 7/24</b>	(2006.01)	<b>A61P 25/28</b>	(2006.01)
<b>C01B 32/174</b>	(2007.01)		
<b>C02F 1/28</b>	(2013.01)		
<b>A61K 9/00</b>	(2006.01)		
<b>C01B 32/178</b>	(2007.01)		
<b>B82Y 40/00</b>	(2011.01)		
<b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2017 PCT/US2017/026655**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.10.2017 WO17177166**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2017 E 17779930 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2023 EP 3440129**

54 Título: **Nanotubos de carbono separados con niveles de oxidación específicos y formulaciones de los mismos**

30 Prioridad:  
**07.04.2016 US 201662319599 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.02.2024**

73 Titular/es:  
**MOLECULAR REBAR DESIGN LLC (100.0%)  
13477 Fitzhugh Road  
Austin, TX 78736, US**

72 Inventor/es:  
**SWOGER, KURT, W.;  
BOSNYAK, CLIVE, P.;  
HENDERSON, NANCY;  
FINLAYSON, MALCOLM;  
STURTEVANT, BRYCE, D. y  
HOENIG, STEVE**

74 Agente/Representante:  
**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 958 592 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

Nanotubos de carbono separados con niveles de oxidación específicos y formulaciones de los mismos

## 5 Campo de la invención

La presente invención está dirigida a nuevas composiciones de nanotubos de carbono separados que tienen niveles y/o contenido de oxidación específicos, y a las formulaciones de las mismas, tales como con plastificantes, y a un proceso para preparar dichas composiciones.

10

## Antecedentes y resumen de la invención

Los nanotubos de carbono pueden clasificarse por el número de paredes en el tubo como, de pared única, pared doble y paredes múltiples. Los nanotubos de carbono se fabrican actualmente en forma de bolas, haces o conjuntos de nanotubos aglomerados adheridos a sustratos. El uso de nanotubos de carbono como un agente de refuerzo en compuestos de polímeros elastoméricos, termoplásticos o termoestables es un área en la que se prevé que los nanotubos de carbono tendrán una utilidad significativa. Sin embargo, la utilización de nanotubos de carbono en estas aplicaciones se ha visto obstaculizada debido a la incapacidad general de producir de manera confiable nanotubos de carbono individualizados y la capacidad de dispersar los nanotubos de carbono individualizados en una matriz polimérica. Bosnyak y otros, en varias solicitudes de patente (por ejemplo, documentos US 2012-0183770 A1 y US 2011-0294013 A1), han fabricado nanotubos de carbono separados mediante el uso juicioso y sustancialmente simultáneo de fuerzas de oxidación y cizallamiento, que oxidan de esta manera tanto la superficie interior como la exterior de los nanotubos, típicamente a aproximadamente el mismo nivel de oxidación en las superficies interior y exterior, lo que resulta en tubos separados o individuales. El documento US 2015/238476 A1 se relaciona con nanotubos de carbono para su uso en la administración de moléculas de carga útil en el cuerpo humano. El documento WO 2011/163129 A2 se refiere a nanotubos de carbono de superficie modificada. El documento US 2012/328946 A1 se refiere a nanotubos de carbono que tienen cristales o capas de materiales activos de iones de litio adheridos a su superficie. El documento WO 2007/066932 A1 se relaciona con métodos de fabricación de pasta de nanotubos de carbono que transportan partículas de metal de tamaño nanométrico como relleno de metal.

La presente invención difiere de las anteriores solicitudes y descripciones de Bosnyak y otros. La presente invención describe una composición de nanotubos de carbono separados e individualizados que tienen niveles y/o contenido de oxidación específicos o selectivos en el exterior y/o el interior de las paredes del tubo. Estos nuevos nanotubos de carbono pueden tener poca o ninguna oxidación en la superficie del tubo interior, o diferentes cantidades y/o tipos de oxidación entre las superficies interior y exterior de los tubos. Estos nuevos tubos separados son útiles en muchas aplicaciones, que incluyen plastificantes, que luego pueden usarse como un aditivo en la composición y la formulación de compuestos elastoméricos, termoplásticos y termoestables para mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas.

40

Una modalidad de la presente invención es una composición que comprende una pluralidad de nanotubos de carbono de paredes múltiples separados, en donde los nanotubos de carbono de paredes múltiples separados comprenden una superficie interior y exterior, la superficie interior que comprende un contenido de especies oxidadas de la superficie interior y la superficie exterior que comprende un contenido de especies oxidadas de la superficie exterior, en donde el contenido de especies oxidadas de la superficie interior es de al menos 0,01 a hasta 3 por ciento en peso con relación al peso de los nanotubos de carbono y difiere del contenido de especies oxidadas de la superficie exterior en al menos 20 %, y hasta 100 %, preferentemente en donde el contenido de especies oxidadas de la superficie interior es menor que el contenido de especies oxidadas de la superficie exterior, en donde las especies oxidadas se seleccionan del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, fenoles, aldehídos, cetonas, enlaces éter y sus combinaciones.

50

El contenido de especies oxidadas de la superficie interior es preferentemente de 0,01 a 2, con mayor preferencia de 0,01 a 1.

El contenido de especies oxidadas de la superficie exterior puede ser de 1 a 6 por ciento en peso con relación al peso de los nanotubos de carbono, preferentemente de 1 a 4, con mayor preferencia de 1 a 2 por ciento en peso con relación al peso de los nanotubos de carbono. Esto se determina al comparar el contenido de especies oxidadas exteriores para una pluralidad dada de nanotubos contra el peso total de esa pluralidad de nanotubos.

Los totales del contenido de especies oxidadas de las superficies interior y exterior pueden ser de 1 a 9 por ciento en peso con relación al peso de los nanotubos de carbono.

60

Otra modalidad de la invención es una composición que comprende una pluralidad de nanotubos de carbono separados, en donde los nanotubos de carbono separados comprenden una superficie interior y exterior, cada superficie que comprende una superficie interior y un contenido de especies oxidadas de la superficie exterior, en donde el contenido de especies oxidadas de la superficie interior comprende de 0,01 a menos de 1 por ciento con

65

relación al peso de los nanotubos de carbono y el contenido de especies oxidadas de la superficie exterior comprende más de 1 a 3 por ciento con relación al peso de los nanotubos de carbono.

5 Los nanotubos de carbono separados de cualquiera de las modalidades de composición anteriores comprenden preferentemente una pluralidad de tubos con extremos abiertos, con mayor preferencia la pluralidad de nanotubos de carbono separados comprende una pluralidad de tubos con extremos abiertos. Se prefieren especialmente los nanotubos de carbono separados de cualquiera de las modalidades de composición anteriores en donde la diferencia de oxidación de las superficies interior y exterior es de al menos 0,2 por ciento en peso.

10 Las composiciones descritas en la presente descripción pueden usarse como un transporte de iones. Pueden usarse varias especies o clases de compuestos/fármacos/productos químicos que demuestran este efecto de transporte de iones, que incluyen compuestos iónicos, algunos compuestos no iónicos, hidrófobos o hidrófilos.

15 Los nuevos nanotubos de carbono en la presente descripción descritos en la presente descripción también son útiles en la remediación de aguas subterráneas.

Las composiciones que comprenden los nuevos nanotubos de carbono oxidados específicos separados también pueden usarse como un componente o como un sensor.

20 Las composiciones descritas en la presente descripción también pueden usarse como un componente o como formulaciones de administración de fármacos o de liberación controlada.

25 En algunas modalidades, las composiciones descritas en la presente descripción pueden usarse como un componente o como formulación de administración de moléculas de carga útil o administración de fármacos o de liberación controlada. En particular, pueden cargarse en nanotubos diversos fármacos, que incluyen agentes terapéuticos de moléculas pequeñas, péptidos, ácidos nucleicos o sus combinaciones y administrarlos en ubicaciones específicas. Pueden usarse nanotubos de carbono separados para ayudar a pequeñas moléculas/péptidos/ácidos nucleicos que son impermeables a la membrana celular o que de cualquier otra manera tienen dificultades para cruzar la membrana celular para pasar a través de la membrana celular hacia el interior de una célula. Una vez que la pequeña molécula/péptido/ácido nucleico ha cruzado la membrana celular, puede volverse significativamente más efectivo. Las moléculas pequeñas se definen en la presente descripción como aquellas que tienen un peso molecular de 500 dalton o menos.

35 Se sabe que el péptido proapoptótico KLAKLAK es impermeable a la membrana celular. Al cargar el péptido en nanotubos de carbono separados, KLAKLAK puede cruzar la membrana celular de las células de cáncer de próstata humano LNCaP y desencadenar la apoptosis. La construcción de nanotubos de carbono separados KLAKLAK puede conducir a la apoptosis de hasta el 100 % de las células de cáncer de próstata humano LNCaP específicas. Los nanotubos de carbono separados también pueden ser útiles para administrar otras moléculas pequeñas/péptidos/ácidos nucleicos a través de las membranas celulares de una amplia variedad de otros tipos de células. Pueden disponerse nanotubos de carbono separados para que tengan una alta eficiencia de carga, lo que permite de esta manera la administración de mayores cantidades de fármacos o péptidos. En algunos casos, este transporte a través de la membrana celular puede lograrse sin la necesidad de restos de direccionamiento o de permeación para ayudar o permitir el transporte. En otros casos, los nanotubos de carbono separados pueden conjugarse con un resto de direccionamiento (por ejemplo, péptido, ligando químico, anticuerpo) para ayudar con la dirección de un fármaco o molécula pequeña/péptido/ácido nucleico hacia un objetivo específico. Los nanotubos de carbono separados por sí solos se toleran bien y no desencadenan independientemente la apoptosis.

50 Pueden unirse péptidos, moléculas pequeñas, ácidos nucleicos y otros fármacos al exterior de los nanotubos de carbono separados mediante enlaces de Van der Waals, iónicos o covalentes. Como se analizó, el nivel de oxidación puede controlarse para promover una interacción específica para un fármaco o molécula pequeña/péptido/ácido nucleico determinado. En algunos casos, los fármacos o los péptidos que son suficientemente pequeños pueden localizarse en el interior de los nanotubos de carbono separados. El proceso para llenar el interior de los nanotubos de carbono separados puede tener lugar a muchas temperaturas, que incluyen a temperatura ambiente o por debajo de ella. En algunos casos, los nanotubos de carbono separados pueden llenarse al máximo de su capacidad en tan solo 60 minutos con fármacos de moléculas grandes y pequeñas.

60 La molécula de carga útil puede seleccionarse del grupo que consiste en una molécula de fármaco, una molécula de radiotrazador, una molécula de radioterapia, una molécula de diagnóstico por imágenes, una molécula de trazador fluorescente, una molécula de proteína y sus combinaciones.

65 Los tipos ilustrativos de moléculas de carga útil que pueden asociarse covalente o no covalentemente con los nanotubos de carbono funcionalizados separados, descritos en la presente descripción pueden incluir, entre otros, inhibidores de la bomba de protones, antagonistas del receptor H2, citoprotectores, análogos de prostaglandinas, betabloqueadores, bloqueadores de los canales de calcio, diuréticos, glucósidos cardíacos, antiarrítmicos, antianginosos, vasoconstrictores, vasodilatadores, inhibidores de la ACE, bloqueadores de los receptores de angiotensina, bloqueadores alfa, anticoagulantes, antiagregantes plaquetarios, fibrinolíticos, agentes

5 hipolipidémicos, estatinas, hipnóticos, antipsicóticos, antidepresivos, inhibidores de la monoaminoxidasa, inhibidores selectivos de la recaptación de serotonina, antieméticos, anticonvulsivos, ansiolíticos, barbitúricos, estimulantes, anfetaminas, benzodiazepinas, antagonistas de la dopamina, antihistamínicos, colinérgicos, anticolinérgicos, eméticos, cannabinoides, antagonistas de 5-HT, NSAID, opioides, broncodilatadores, antialérgicos, mucolíticos, corticoesteroides, antagonistas de los receptores beta, anticolinérgicos, esteroides, andrógenos, antiandrógenos, hormonas del crecimiento, hormonas tiroideas, fármacos antitiroideos, análogos de vasopresina, antibióticos, antifúngicos, fármacos antituberculosos, antipalúdicos, fármacos antivirales, fármacos antiprotozoarios, radioprotectores, fármacos quimioterapéuticos, fármacos citostáticos y fármacos citotóxicos tales como el paclitaxel.

10 También son útiles las baterías que comprenden las composiciones descritas en la presente descripción. Estas baterías incluyen los tipos de litio, níquel cadmio o plomo-ácido.

15 Las formulaciones que comprenden las composiciones descritas en la presente descripción pueden comprender además un epoxi, un poliuretano o un elastómero. Tales formulaciones pueden presentarse en forma de una dispersión. Las formulaciones también pueden incluir estructuras de nanoplacas.

Las composiciones pueden comprender además al menos un material hidrófobo en contacto con al menos una superficie interior.

20 También se describe en la presente descripción una composición que comprende una pluralidad de nanotubos de carbono separados y un plastificante en donde los nanotubos de carbono separados tienen una relación de aspecto de 10 a 500, y en donde los nanotubos de carbono están funcionalizados con especies de oxígeno en su superficie de pared más exterior. Los nanotubos de carbono separados comprenden una superficie interior y exterior, cada superficie que comprende una superficie interior y un contenido de especies oxidadas en la superficie exterior, en donde el contenido de especies oxidadas de la superficie interior comprende de 0,01 a menos de 1 por ciento con relación al peso de los nanotubos de carbono y el contenido de especies oxidadas de la superficie exterior comprende más de 1 a 3 por ciento con relación al peso de los nanotubos de carbono. Las especies de oxígeno pueden comprender ácidos carboxílicos, fenoles o sus combinaciones.

30 La composición puede comprender además un plastificante que se selecciona del grupo que consiste en ésteres dicarboxílicos/tricarboxílicos, timelitados, adipatos, sebacatos, maleatos, glicoles y poliéteres, plastificantes poliméricos, plastificantes de base biológica y las mezclas de los mismos. La composición puede comprender plastificantes que comprenden un aceite de proceso que se selecciona del grupo que consiste en aceites nafténicos, aceites de parafina, aceites de parabeno, aceites aromáticos, aceites vegetales, aceites de semillas y las mezclas de los mismos.

40 La composición puede comprender además un plastificante que se selecciona del grupo de solventes inmiscibles en agua que consisten en, entre otros, xileno, pentano, metiletilcetona, hexano, heptano, acetato de etilo, éteres, diclorometano, dicloroetano, ciclohexano, cloroformo, tetracloruro de carbono, acetato de butilo butanol, benceno o las mezclas de los mismos.

En otra modalidad más, la composición comprende además un relleno inorgánico que se selecciona del grupo que consiste en sílice, nanoarcillas, negro de carbón, grafeno, fibras de vidrio y las mezclas de los mismos.

45 En otra modalidad particular, la composición tiene forma de partículas que fluyen libremente.

50 En otra modalidad, la composición comprende una pluralidad de nanotubos de carbono separados y un plastificante en donde los nanotubos de carbono separados comprenden de 10 por ciento en peso a 90 por ciento en peso, preferentemente de 10 por ciento en peso a 40 por ciento en peso, con la máxima preferencia de 10 a 20 por ciento en peso.

55 Otra modalidad es un proceso para formar una composición de acuerdo con la invención reivindicada que comprende las etapas de: a) seleccionar una pluralidad de nanotubos de carbono separados que tienen una relación de aspecto promedio de 10 a 500, y un nivel total de contenido de especies oxidantes de 1 a 15 % en peso, b) suspender los nanotubos de carbono separados en un medio acuoso (agua) a una concentración de nanotubos de 1 % a 10 % en peso para formar una suspensión de medio acuoso/nanotubos, c) mezclar la suspensión de nanotubos de carbono/medio acuoso (por ejemplo, agua) con al menos un plastificante a una temperatura de 30 °C a 100 °C durante un tiempo suficiente para que los nanotubos de carbono migren del medio acuoso (agua) al plastificante para formar una mezcla húmeda de nanotubos/plastificante, e) separar el medio acuoso (agua) de la mezcla húmeda de nanotubos de carbono/plastificante para formar una mezcla seca de nanotubos/plastificante, y f) retirar el medio acuoso residual (agua) de la mezcla seca de nanotubos/plastificante mediante secado de 40 °C a 120 °C para formar una mezcla anhidra de nanotubos/plastificante, en donde la especie oxidada se selecciona del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, fenoles, aldehídos, cetonas, enlaces éter y sus combinaciones.

65 Otra modalidad es la composición de nanotubos de carbono separados en un plastificante mezclado además con al menos un caucho. El caucho puede ser cauchos naturales o sintéticos y se selecciona preferentemente del grupo

que consiste en cauchos naturales, poliisobutileno, polibutadieno y caucho de estireno-butadieno, caucho de butilo, poliisopreno, cauchos de estireno-isopreno, cauchos de estireno-isopreno, etileno, cauchos de propileno-dieno, siliconas, poliuretanos, poliéster-poliéteres, cauchos de nitrilo hidrogenados y no hidrogenados, elastómeros modificados con halógeno, fluoroelastómeros y sus combinaciones.

Otra modalidad es la composición de nanotubos de carbono separados en un plastificante mezclado además con al menos un polímero termoplástico o al menos un elastómero termoplástico. El termoplástico puede seleccionarse de, entre otros, acrílicos, poliamidas, polietilenos, poliestirenos, policarbonatos, metacrílicos, fenoles, polipropileno, poliolefinas, tales como plastómeros y elastómeros de poliolefina, EPDM y copolímeros de etileno, propileno y monómeros funcionales.

Otra modalidad más es la composición de nanotubos de carbono separados en un plastificante mezclado además con al menos un polímero termoestable, preferentemente un epoxi o un poliuretano. Los polímeros termoestables pueden seleccionarse de, entre otros, resinas epoxi, poliuretano o poliéster insaturado.

Para una comprensión más completa de la presente descripción y las ventajas de la misma, ahora se hace referencia a las siguientes descripciones que describen modalidades específicas de la descripción.

#### Descripción detallada de la invención

En la siguiente descripción, se exponen determinados detalles tales como cantidades específicas, tamaños, etc., para proporcionar un conocimiento profundo de las presentes modalidades descritas en la presente descripción. Sin embargo, será evidente para los expertos en la técnica que la presente descripción puede ponerse en práctica sin tales detalles específicos. En muchos casos, los detalles concernientes a tales consideraciones y similares se han omitido en vista que tales detalles no son necesarios para obtener una comprensión completa de la presente descripción y están dentro de las habilidades de los expertos en la técnica relevante.

Mientras que la mayoría de los términos usados en la presente descripción serán reconocibles por los expertos en la técnica, se debe entender, sin embargo, que cuando no se define explícitamente, los términos deben interpretarse como la adopción de un significado actualmente aceptado por los expertos en la técnica. En los casos en que la construcción de un término pudiera restarle sentido o esencialmente quedar sin sentido, la definición debe tomarse del Diccionario Webster, 3ra edición, 2009. No deben incorporarse definiciones y/o interpretaciones de otras solicitudes de patente, patentes o publicaciones, relacionadas o no.

Los nanotubos de carbono funcionalizados de la presente descripción generalmente se refieren a la modificación química de cualquiera de los tipos de nanotubos de carbono descritos anteriormente en la presente descripción. Estas modificaciones pueden implicar los extremos de los nanotubos, las paredes laterales o ambos. Las modificaciones químicas pueden incluir, entre otras, enlaces covalentes, enlaces iónicos, quimisorción, intercalación, interacciones con surfactantes, envoltura de polímeros, corte, solvatación y sus combinaciones. En algunas modalidades, los nanotubos de carbono pueden funcionalizarse antes, durante y después de exfoliarse.

En varias modalidades, se describe una pluralidad de nanotubos de carbono que comprenden fibras de nanotubos de carbono de pared única, pared doble o paredes múltiples que tienen una relación de aspecto de 10 a 500, preferentemente de 40 a 200, y un nivel de oxidación general (total) de 1 por ciento en peso a 15 por ciento en peso, preferentemente de 1 por ciento en peso a 10 por ciento en peso, con mayor preferencia de 1 por ciento en peso a 5 por ciento en peso, con mayor preferencia de 1 por ciento en peso a 3 por ciento en peso. El nivel de oxidación se define como la cantidad en peso de especies oxigenadas unidos covalentemente al nanotubo de carbono. El método termogravimétrico para la determinación del por ciento en peso de especies oxigenadas en el nanotubo de carbono consiste en tomar 7-15 mg del nanotubo de carbono oxidado seco y calentarlo a 5 °C/minuto desde 100 grados centígrados hasta 700 grados centígrados en una atmósfera de nitrógeno seco. El porcentaje de pérdida de peso de 200 a 600 grados centígrados se toma como el por ciento de pérdida (es peso de especies oxigenadas). Las especies oxigenadas también pueden cuantificarse mediante el uso de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR, particularmente en el intervalo de longitud de onda de 1730-1680  $\text{cm}^{-1}$ .

Las fibras de nanotubos de carbono pueden tener especies de oxidación que comprenden ácido carboxílico o especies que contienen derivados de carbonilo y son esencialmente nanotubos individuales separados, no enredados como una masa. Típicamente, la cantidad de nanotubos de carbono separados después de completar el proceso de oxidación y cizallamiento es con diferencia una mayoría (es decir, una pluralidad) y puede llegar hasta 70, 80, 90 o incluso 99 por ciento de los nanotubos de carbono separados, con el resto de los tubos todavía están parcialmente enredados de alguna forma. Lo más preferido es la conversión completa (es decir, 100 por ciento) de los nanotubos en tubos individualizados separados. Las especies derivadas de carbonilo pueden incluir fenoles, cetonas, aminas cuaternarias, amidas, ésteres, halógenos de acilo, sales de metales monovalentes y similares, y pueden variar entre las superficies exterior e interior de los tubos.

Por ejemplo, puede usarse un tipo de ácido para oxidar las superficies exteriores de los tubos, seguido del lavado con agua y el cizallamiento inducido, lo que rompe y separa de esta manera los tubos. Si se desea, los tubos

separados formados, que esencialmente no tienen (o tienen cero) oxidación de la pared interior del tubo, pueden oxidarse adicionalmente con un agente oxidante diferente, o incluso el mismo agente oxidante que el usado para las superficies de las paredes exteriores de los tubos en una concentración diferente, lo que resulta en diferentes cantidades - y/o diferentes tipos - de oxidación interior y superficial.

Los nanotubos de carbono fabricados mediante el uso de catalizadores de metal tales como hierro, aluminio o cobalto pueden retener una cantidad significativa del catalizador asociado o atrapado dentro del nanotubo de carbono, hasta un cinco por ciento en peso o más. Estos metales residuales pueden ser perjudiciales en aplicaciones tales como dispositivos electrónicos debido a una mayor corrosión o pueden interferir con el proceso de vulcanización en el curado de compuestos elastómeros. Además, estos iones de metales divalentes o multivalentes pueden asociarse con grupos de ácido carboxílico en el nanotubo de carbono e interferir con la separación de los nanotubos de carbono en procesos de dispersión posteriores. En otras modalidades, los nanotubos de carbono oxidados comprenden una concentración de metal residual de menos de 10 000 partes por millón, ppm, y preferentemente menos de 5000 partes por millón. Los metales pueden determinarse convenientemente mediante el uso de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva o métodos termogravimétricos.

La composición de nanotubos de carbono separados en un plastificante puede usarse como un aditivo para una variedad de compuestos y compuestos para mejorar las propiedades mecánicas y la conductividad térmica y eléctrica. Un ejemplo es como un aditivo en compuestos de caucho usados para fabricar componentes de caucho en aplicaciones de campos petroleros, como sellos, preventores de reventones y motores de perforación con resistencia al desgaste, resistencia al desgarro y conductividad térmica mejorados. Otro ejemplo es como un aditivo en compuestos de caucho usados para fabricar neumáticos, sellos y amortiguadores de vibraciones. Al seleccionar el plastificante apropiado, el aditivo tiene utilidad en la combinación y la formulación de termoplásticos, termoestables y compuestos.

Los nanotubos de carbono fabricados tienen forma de conjuntos o aglomerados enredados y pueden obtenerse de diferentes fuentes, tales como CNano Technology, Nanocyl, Arkema y Kumho Petrochemical, para fabricar nanotubos de carbono separados. Para preparar los nanotubos de carbono puede usarse una solución ácida, preferentemente una solución de ácido nítrico con una concentración superior al 60 % en peso, con mayor preferencia una concentración superior al 65 % de ácido nítrico. Los sistemas de ácidos mixtos (por ejemplo, ácido nítrico y sulfúrico) como se describe en los documentos US 2012-0183770 A1 y US 2011-0294013 A1 pueden usarse para producir nanotubos de carbono separados y oxidados a partir de nanotubos de carbono ya hechos, agrupados o enredados.

Proceso general para producir nanotubos de carbono separados con oxidación dirigida

Se prepara una mezcla de 0,5 % a 5 % de nanotubos de carbono, preferentemente 3 % en peso, con nanotubos de carbono Flotube 9000 de calidad CNano y 65 % de ácido nítrico. Mientras se agita, la mezcla de ácido y nanotubos de carbono se calienta de 70 a 90 grados C durante 2 a 4 horas. A continuación, los nanotubos de carbono oxidados formados se aíslan de la mezcla ácida. Pueden usarse varios métodos para aislar los nanotubos de carbono oxidados, que incluyen, entre otros, centrifugación, filtración, expresión mecánica, decantación y otras técnicas de separación sólido-líquido. Luego se elimina el ácido residual al lavar los nanotubos de carbono oxidados con un medio acuoso tal como agua, preferentemente agua desionizada, hasta un pH de 3 a 4. A continuación los nanotubos de carbono se suspenden en agua en una concentración de 0,5 a 4 %, preferentemente de 1,5 % en peso. La solución está sujeta a fuerzas intensamente disruptivas generadas por cizallamiento (turbulento) y/o cavitación con equipos de proceso capaces de producir densidades de energía de 106 a 108 Joules/m<sup>3</sup>. Los equipos que cumplen con esta especificación incluyen, entre otros, ultrasonificadores, cavitadores, homogeneizadores mecánicos, homogeneizadores de presión y microfluidizadores (Tabla 1). Uno de estos homogeneizadores se muestra en la patente de Estados Unidos 756,953. Después del procesamiento de cizallamiento, los nanotubos de carbono oxidados son nanotubos de carbono separados e individualizados. Típicamente, en base a una cantidad inicial dada de nanotubos de carbono enredados tal como se recibieron y tal como se fabricaron, de este proceso resulta una pluralidad de nanotubos de carbono oxidados separados, preferentemente al menos 60 %, con mayor preferencia al menos 75 %, con la máxima preferencia al menos 95 % y hasta 100 %, con la minoría de los tubos, generalmente la gran minoría de los tubos, que permanecen enredados o no completamente individualizados.

A continuación, se muestra otro proceso ilustrativo para producir nanotubos de carbono separados: Una mezcla de 0. Se prepara de 5 % a 5 % de nanotubos de carbono, preferentemente 3 %, en peso con nanotubos de carbono grado CNano Flotube 9000 y una mezcla ácida que consiste de 3 partes en peso de ácido sulfúrico (97 % de ácido sulfúrico y 3 % de agua) y 1 parte en peso de ácido nítrico (65-70 por ciento de ácido nítrico). La mezcla se mantiene a temperatura ambiente mientras se agita durante 3-4 horas. A continuación, los nanotubos de carbono oxidados formados se aíslan de la mezcla ácida. Pueden usarse varios métodos para aislar los nanotubos de carbono oxidados, que incluyen, entre otros, centrifugación, filtración, expresión mecánica, decantación y otras técnicas de separación sólido-líquido. Luego se elimina el ácido al lavar los nanotubos de carbono oxidados con un medio acuoso, tal como agua, preferentemente agua desionizada, hasta un pH de 3 a 4. A continuación, los nanotubos de carbono oxidados se suspenden en agua a una concentración de 0,5 a 4 %, preferentemente a 1,5 % en peso. La solución está sujeta a fuerzas intensamente disruptivas generadas por cizallamiento (turbulento) y/o cavitación con

equipos de proceso capaces de producir densidades de energía de 106 a 108 Joules/m<sup>3</sup>. Los equipos que cumplen con esta especificación incluyen, entre otros, ultrasonicadores, cavitadores, homogeneizadores mecánicos, homogeneizadores de presión y microfluidizadores (Tabla 1). Después del procesamiento de cizallamiento y/o cavitación, los nanotubos de carbono oxidados se convierten en nanotubos de carbono separados y oxidados. Típicamente, en base a una cantidad inicial dada de nanotubos de carbono enredados tal como se recibieron y tal como se fabricaron, de este proceso resulta una pluralidad de nanotubos de carbono oxidados separados, preferentemente al menos 60 %, con mayor preferencia al menos 75 %, con la máxima preferencia al menos 95 % y hasta 100 %, con la minoría de los tubos, generalmente la gran minoría de los tubos, que permanecen enredados o no completamente individualizados.

Ejemplo 1: enredado oxidado como MWCNT- 3 horas (oMWCNT-3)

Se calientan cien mililitros de ácido nítrico >64 % a 85 grados C. Al ácido se le añaden 3 gramos de nanotubos de carbono de paredes múltiples tal como se recibieron (C9000, CNano Technology). Los tubos tal como se reciben tienen la morfología de bolas de lana enredadas. La mezcla de ácido y los nanotubos de carbono se mezcla mientras la solución se mantiene a 85 grados durante 3 horas y está etiquetada como "oMWCNT-3". Al final del período de reacción, los oMWCNT-3 se filtran para eliminar el ácido y se lavan con agua de ósmosis inversa (RO) hasta un pH de 3-4. Después del tratamiento con ácido, los nanotubos de carbono siguen siendo bolas enredadas. Los tubos se secan a 60 °C hasta un peso constante.

Ejemplo 2: enredado oxidado como MWCNT- 6 horas (oMWCNT-6)

Se calientan cien mililitros de ácido nítrico > 64 % a 85 grados C. Al ácido se le añaden 3 gramos de nanotubos de carbono de paredes múltiples tal como se recibieron (C9000, CNano Technology). Los tubos tal como se reciben tienen la morfología de bolas de lana enredadas. La mezcla de ácido y los nanotubos de carbono se mezcla mientras la solución se mantiene a 85 grados durante 6 horas y está etiquetada como "oMWCNT-6". Al final del período de reacción, los oMWCNT-6 se filtran para eliminar el ácido y se lavan con agua de ósmosis inversa (RO) hasta un pH de 3-4. Después del tratamiento con ácido, los nanotubos de carbono siguen siendo bolas enredadas. Los tubos se secan a 60 °C hasta un peso constante.

Ejemplo 3: nanotubo de carbono separados - oxidar la pared más exterior (exterior-dMWCNT)

En un recipiente se calientan 922 kilogramos de ácido nítrico al 64 % a 83 °C. Al ácido se le añaden 20 kilogramos de nanotubos de carbono de paredes múltiples tal como se recibieron (C9000, CNano Technology). La mezcla se mezcla y se mantiene a 83 °C durante 3 horas. Después de las 3 horas, el ácido se elimina mediante filtración y los nanotubos de carbono se lavan con agua RO hasta un pH de 3-4. Después del tratamiento con ácido, los nanotubos de carbono siguen siendo bolas enredadas con pocos extremos abiertos. Mientras que el exterior del tubo se oxida mediante la formación de una variedad de especies oxidadas, el interior de los nanotubos tiene poca exposición al ácido y por lo tanto poca oxidación. Luego, los nanotubos de carbono oxidados se suspenden en agua RO a una concentración del 1,5 % en peso. La solución de agua RO y los nanotubos oxidados enredados se somete a fuerzas intensamente disruptivas generadas por cizallamiento (turbulento) y/o cavitación con equipos de proceso capaces de producir densidades de energía de 10<sup>6</sup> a 10<sup>8</sup> Joules/m<sup>3</sup>. La muestra resultante está etiquetada como "exterior-dMWCNT", que representa la pared exterior oxidada y "d" como separada. Los equipos que cumplen con este cizallamiento incluyen, entre otros, ultrasonicadores, cavitadores, homogeneizadores mecánicos, homogeneizadores de presión y microfluidizadores (Tabla 1). Se cree que el procesamiento de cizallamiento y/o la cavitación desenreda y separa los nanotubos de carbono oxidados a través de medios mecánicos que resultan en la rotura del tubo y la apertura de los extremos debido a la rotura, particularmente en defectos en la estructura del CNT, que normalmente son anillos de carbono de 6 miembros. Los defectos ocurren en lugares del tubo que no son anillos de carbono de 6 miembros. Como esto se hace en agua, no se produce oxidación en la superficie interior de los nanotubos de carbono separados.

Ejemplo 4: nanotubo de carbono separados - pared exterior e interior oxidada (exterior/interior-dMWCNT)

Para oxidar el interior de los nanotubos de carbono separados, se añaden 3 gramos de exterior-dMWCNT a ácido nítrico al 64 % calentado a 85 °C. La solución se mezcla y se mantiene a temperatura durante 3 horas. Durante este tiempo, el ácido nítrico oxida la superficie interior de los nanotubos de carbono. Al cabo de 3 horas, los tubos se filtran para eliminar el ácido y luego se lavan hasta un pH de 3-4 con agua RO. Esta muestra está etiquetada como "exterior/interior-dMWCNT" que representa la oxidación de la pared exterior e interior y "d" como separada.

La oxidación de las muestras de nanotubos de carbono se determina mediante el uso de un método de análisis termogravimétrico. En este ejemplo, se usa un analizador termogravimétrico (TGA) TA Instruments Q50. Se muelen muestras de nanotubos de carbono secos mediante el uso de un molino de bolas vibratorio. En una cubeta de platino tarada del TGA, se añaden entre 7-15 mg de nanotubos de carbono molidos. El protocolo de medición es como sigue. En un ambiente de nitrógeno, la temperatura aumenta desde la temperatura ambiente hasta 100 °C a una velocidad de 10 °C por minuto y se mantiene a esta temperatura durante 45 minutos para permitir la eliminación del agua residual. A continuación, la temperatura se aumenta hasta 700 °C a una velocidad de 5 °C por minuto.

Durante este proceso, el cambio del por ciento en peso se registra en función de la temperatura y el tiempo. Todos los valores están normalizados para cualquier cambio asociado con la eliminación de agua residual durante la isoterma de 100 °C. El por ciento de oxígeno en peso de los nanotubos de carbono (% de Ox) se determina mediante la resta del cambio del por ciento de peso a 600 °C del cambio del por ciento en peso a 200 °C.

Una tabla comparativa (Tabla 2 más abajo) muestra los niveles de oxidación de diferentes lotes de nanotubos de carbono que se han oxidado solo en el exterior (Lote 1, Lote 2 y Lote 3), o tanto en el exterior como en el interior (Lote 4). El Lote 1 (oMWCNT-3 como se hizo en el Ejemplo 1 anterior) es un lote de nanotubos de carbono enredados que se oxidan en el exterior solo cuando el lote todavía está en forma enredada (Tabla 2, primera columna). El Lote 2 (oMWCNT-6 como se hizo en el Ejemplo 2 anterior) también es un lote de nanotubos de carbono enredados que se oxidan en el exterior solo cuando el lote todavía está en forma enredada (Tabla 2, segunda columna). El por ciento de oxidación promedio del Lote 1 (2,04 % de Ox) y del Lote 2 (2,06 % de Ox) es esencialmente el mismo. Dado que la diferencia entre el Lote 1 (exposición de tres horas al ácido) y el Lote 2 (exposición de seis horas al ácido) es que los nanotubos de carbono estuvieron expuestos al ácido durante el doble de tiempo en el Lote 2, esto indica que la exposición adicional al ácido no aumenta la cantidad de oxidación en la superficie de los nanotubos de carbono.

El Lote 3 (Exterior-dMWCNT como se hizo en el Ejemplo 3 anterior) es un lote de nanotubos de carbono enredados que se oxidaron en el exterior solo cuando el lote todavía estaba en forma enredada (Tabla 2, tercera columna). Luego, el Lote 3 se convirtió en un lote separado de nanotubos de carbono sin ninguna oxidación adicional. El Lote 3 sirve como una muestra de control para los efectos sobre la oxidación al convertir los nanotubos de carbono enredados en nanotubos separados. El Lote 3 muestra esencialmente el mismo nivel de oxidación promedio (1,99 % de Ox) que el Lote 1 y el Lote 2. Por lo tanto, el Lote 3 muestra que desenredar los nanotubos de carbono y hacerlos separados en agua abre los extremos de los tubos sin oxidar el interior.

Finalmente, el Lote 4 (Exterior/Interior-dMWCNT como se hizo en este Ejemplo 4 en la presente descripción) es un lote de nanotubos de carbono enredados que se oxidan en el exterior cuando el lote todavía está en forma enredada, y luego se oxidan nuevamente después de que el lote se haya convertido en un lote separado de nanotubos de carbono (Tabla 2, cuarta columna). Debido a que los nanotubos de carbono separados tienen los extremos abiertos, en el Lote 4 el ácido ingresa al interior de los tubos y oxida la superficie interna. El Lote 4 muestra un nivel significativamente elevado de oxidación promedio (2,39 % de Ox) en comparación con el Lote 1, el Lote 2 y el Lote 3. La elevación significativa en el nivel de oxidación promedio en el lote 4 representa la oxidación adicional de los nanotubos de carbono en su superficie interna. Por lo tanto, el nivel de oxidación promedio para el Lote 4 (2,39 % de Ox) es aproximadamente un 20 % mayor que los niveles de oxidación promedio del Lote 3 (1,99 % de Ox). En la Tabla 2 más abajo, el valor promedio de la oxidación se muestra por duplicado para los cuatro lotes de tubos. El por ciento de oxidación está dentro de la desviación estándar para el Lote 1, el Lote 2 y el Lote 3.

Tabla 1

Tipo de homogeneizador	Régimen de flujo	Densidad de energía (J -m <sup>-3</sup> )
Tanques agitados	inercial turbulento, viscoso turbulento, viscoso laminar	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>6</sup>
Mil coloidal	viscoso laminar, viscoso turbulento	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>8</sup>
Dentado - dispersor de discos	viscoso turbulento	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>8</sup>
Homogeneizador de alta presión	inercial turbulento, viscoso turbulento, inercial por cavitación, viscoso laminar	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>8</sup>
Sonda ultrasónica	inercial por cavitación	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>8</sup>
Chorro ultrasónico	inercial por cavitación	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>8</sup>
Microfluidización	inercial turbulento, viscoso turbulento	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>8</sup>
Membrana y microcanal	Inyección basada en transformación espontánea	Bajo 10 <sup>3</sup>

Extraído de Engineering Aspects of Food Emulsification and Homogenization, ed. M. Rayner y P. Dejmek, CRC Press, Nueva York 2015.

Tabla 2. Por ciento de oxidación en peso de nanotubos de carbono.

	Lote 1: oMWCNT- 3 % de Ox	Lote 2: oMWCNT- 6 % de Ox	Lote 3: Exterior- dMWCNT % de Ox	Lote 4: Exterior/Interior- dMWCNT % de Ox	Diferencia en % de Ox (Lote 4 - Lote 3)	% de diferencia en % de Ox (Lote 4 frente a Lote 3)
	1,92	1,94	2,067	2,42	0,353	17 %
	2,01	2,18	1,897	2,40	0,503	26,5 %
	2,18	NM	2,12	2,36	0,24	11 %
	2,05	NM	1,85	NM	n/a	n/a
Promedio	2,04	2,06	1,99	2,39	0,4	20 %
Desv. est.	0,108	0,169	0,130	0,030	n/a	n/a
NM = no medido *% de diferencia entre las superficies de oxidación interior y exterior (Lote 4 frente a Lote 3) = $\left( \frac{(\% \text{ oxidación exterior}) - (\% \text{ oxidación interior})}{(\% \text{ oxidación exterior})} \right) \times 100$						

Un proceso ilustrativo para formar una composición que comprende nanotubos de carbono separados en un plastificante es seleccionar primero una pluralidad de nanotubos de carbono separados que tengan una relación de aspecto promedio de 10 a 500 y un nivel total de contenido de especies oxidantes de 1 a 15 % en peso. Luego, los nanotubos de carbono separados se suspenden mediante el uso de cizallamiento en agua a una concentración de nanotubos de 1 % a 10 % en peso para formar la suspensión acuosa de nanotubos. Luego, la suspensión se mezcla con al menos un plastificante a una temperatura de 30 °C a 100 °C durante un tiempo suficiente para que los nanotubos de carbono migren del agua al plastificante para formar un mezclador de nanotubos de agua/plastificante. La mezcla puede comprender de 70 % a 99,9 % de agua. La mayor parte del agua se separa de la mezcla mediante filtración, decantación u otros medios de separación mecánica. El material filtrado puede contener de 50 % a 10 % de agua. Luego, el material filtrado se seca a una temperatura de 40 °C a 120 °C para formar una mezcla anhidra de nanotubos/plastificante con menos de 3 % de agua, con la máxima preferencia menos de 0,5 % de agua en peso y para algunas aplicaciones 0 % de agua en peso.

#### Ejemplo 5

Un concentrado de nanotubos de carbono separados en agua con sólo la pared exterior oxidada como en el Ejemplo 3 se diluye hasta un 2 % en peso en agua desionizada. La suspensión se calienta hasta 40 °C mientras se agita con un agitador superior a 400 rpm. Por cada gramo de nanotubos de carbono separados, se añaden a la mezcla agitada 4 gramos de TOTM (trimelitato de trioctilo) de Sigma Aldrich. Durante 4 horas, la mezcla se agita a 750 rpm y se mantiene a 40 °C. Durante este tiempo, el aceite y los nanotubos de carbono separados flotan hacia la superficie, lo que deja agua clara en el fondo. Cuando esto ocurre, el agua se separa de la mezcla de TOTM/nanotubos de carbono mediante filtración. El TOTM y los nanotubos de carbono separados se secan en un horno de convección de aire forzado a 70 °C hasta que se elimina el agua residual. El resultado es un polvo fluido. La concentración de nanotubos de carbono separados se determina por medios termogravimétricos y se encuentra que es un 20 % de nanotubos de carbono separados y un 80 % de TOTM.

#### Ejemplo 6

La composición de nanotubos de carbono separados y el plastificante del Ejemplo 5 que comprende 20 % de nanotubos de carbono separados y 80 % de TOTM (trimelitato de trioctilo) se añade en concentraciones de 2 partes por cien de resina (phr) y 3 partes por cien de resina (phr) a una formulación de caucho de nitrilo (Tabla 3). La concentración de aceite de los compuestos se ajusta para compensar el aceite adicional de la composición de esta invención. Luego, el compuesto se cura en placas para realizar pruebas. La prueba de desgarro restringido se realiza mediante el uso de un tensiómetro Instron. Las muestras de desgarro restringido se perforan mediante el uso de un troquel, que forma un rectángulo de 3,8 cm por 3 cm por 3 cm (1,5 pulgadas por 1 pulgada por 1 pulgada) con una muesca centrada en la muestra de 1 cm (½ pulgada) de largo, cortada perpendicularmente a la dimensión más larga. La muestra se agarra a la misma distancia de la muesca y se tira con el Instron. Se registran la deformación por cizallamiento y la tensión y se mide el área bajo la curva de tensión-deformación desde la deformación cero hasta la falla final. Esta área es la energía de desgarro total. Los resultados de la Tabla 4 indican que los nanotubos de carbono separados imparten un aumento en la resistencia al desgarro.

Tabla 3

Ingrediente	Control	2 phr dCNT	3 phr dCNT
Caucho de nitrilo (Nipol 3640S)	100	100	100
20 % de dCNT en TOTM	0	10	15
Negro de carbón N774	80	75	75
Plastificante sebacato de poliéster (Paraplex G-25)	15	7	3
Resina de cumarona indeno (Cumar P25)	10	10	10
Ácido esteárico	1	1	1
Óxido de zinc (Kadox 911)	5	5	5
Antioxidante (Vanox CDPA)	2	2	2
Antioxidante (Santoflex 6PPD)	2	2	2
Ésteres de ácidos grasos de alto peso molecular (Struktol WB212)	2	2	2
Acelerador DTDM	2	2	2
Acelerador (Morfax)	2,26	2,26	2,26
Acelerador TMTM	1	1	1

Tabla 4

Descripción	Desgarro restringido kPa (psi)
Control	3,32 · 10 <sup>3</sup> (482)
2 phr dCNT	3,70 · 10 <sup>3</sup> (537)
3 phr dCNT	3,96 · 10 <sup>3</sup> (574)

## Ejemplo 7

Los nanotubos de carbono separados y la composición plastificante del Ejemplo 5 que comprende 20 % de nanotubos de carbono separados y 80 % de TOTM (trimelitato de trioctilo) se añaden en concentraciones de 3 partes por cien de resina (phr) a una formulación de caucho de nitrilo (Tabla 5). La concentración de aceite del compuesto se ajusta para compensar el aceite adicional de la composición de esta invención de modo que todas las formulaciones tengan concentraciones de aceite equivalentes. Se prepara un compuesto comparativo con nanotubos de carbono tal como se recibieron (Flotube C9000, CNano) (Tabla 5). El contenido de negro de carbón se ajusta de modo que la dureza medida sea la misma para las tres muestras. La dureza Shore A es 67 para el control y 67 para el CNT de 3 phr de esta invención y 68 para los nanotubos de carbono "tal cual" de 3 phr (C9000). El desgarramiento restringido se mide como se describió en el Ejemplo 6. Los nanotubos de carbono separados y la composición de aceite (dCNT) de esta invención tienen una energía de desgarramiento total mayor que los nanotubos de carbono enredados (C9000) y el control. La energía de desgarramiento de los nanotubos de carbono enredados, C9000, es peor que la del control. (Tabla 6)

Tabla 5

Ingrediente	Control	3 phr dCNT	3 phr C9000
Caucho de nitrilo (Nipol 3640S)	100	100	100
20 % de dCNT en TOTM	0	15	0
MWCNT tal como se recibió (C9000, CNano)	0	0	3
Negro de carbón N774	80	75	75
Plastificante sebacato de poliéster (Paraplex G-25)	15	3	15
Resina de cumarona indeno (Cumar P25)	10	10	10
Ácido esteárico	1	1	1
Óxido de zinc (Kadox 911)	5	5	5
Antioxidante (Vanox CDPA)	2	2	2
Antioxidante (Santoflex 6PPD)	2	2	2
Ésteres de ácidos grasos de alto peso molecular (Struktol WB212)	2	2	2
Acelerador DTDM	2	2	2
Acelerador (Morfax)	2,26	2,26	2,26
Acelerador TMTM	1	1	1

Tabla 6

Descripción	Desgarramiento restringido kPa (psi)
Control	$3,32 \cdot 10^3$ (482)
3 phr dCNT	$3,96 \cdot 10^3$ (574)
3 phr C9000	$2,72 \cdot 10^3$ (394)

Los expertos en la técnica saben que la adición de relleno a un compuesto de caucho aumentará la viscosidad del compuesto. Inesperadamente, la adición de nanotubos de carbono separados y una mezcla de aceite del Ejemplo 7 no aumentó la viscosidad, sino que la disminuyó, mientras que los nanotubos de carbono enredados del Ejemplo 7 (C9000) aumentaron la viscosidad. La viscosidad se mide mediante el uso de un reómetro Mooney a 125 °C. La viscosidad inicial medida es descriptiva de la procesabilidad del compuesto. Se encuentra que el compuesto que contiene los nanotubos de carbono separados de esta invención y descritos en el Ejemplo 7 es igual al control, mientras que se encuentra que el compuesto que contiene los nanotubos de carbono enredados (C9000) es superior al control (Tabla 7).

Tabla 7

Descripción	Viscosidad Mooney mínima ML(1+30)
Control	23,1
3 phr dCNT	23,1
3 phr C9000	26,6

Las modalidades descritas también pueden referirse a una composición útil para tratar y/o remediar suelo, agua subterránea y/o aguas residuales contaminadas mediante el tratamiento, la eliminación, la modificación, el secuestro, el etiquetado dirigido y/o la descomposición de al menos una porción de cualquier compuesto de limpieza en seco y compuestos relacionados tales como percloroetano (PCE), tricloroetano (TCE), 1,2-dicloroetano (DCE), cloruro de vinilo y/o etano. Las modalidades también pueden referirse a compuestos útiles para tratar, eliminar, modificar, secuestrar, dirigir el etiquetado y/o descomponer al menos una porción de cualquier aceite, producto químico peligroso o indeseable y otros contaminantes. Las modalidades descritas pueden comprender una pluralidad de nanotubos de carbono separados, en donde los nanotubos de carbono separados comprenden una superficie interior y exterior. Cada superficie puede comprender un contenido de especies oxidadas de la superficie interior y/o un contenido de especies oxidadas de la superficie exterior. Las modalidades también pueden comprender al menos una molécula químicamente activa de cualquier otra manera o degradante que está unida a la superficie interior o exterior de la pluralidad de nanotubos de carbono separados. Tales modalidades pueden usarse para administrar moléculas degradantes y/o químicamente activas conocidas en la ubicación de cualquier suelo, agua subterránea y/o agua residual contaminada.

## Adición de molécula de carga útil

La solubilidad acuosa de las sustancias farmacéuticas es un parámetro importante en los estudios de preformulación de un producto farmacéutico. Varios fármacos son escasamente solubles en agua y plantean desafíos para la formulación y la administración de dosis. Pueden usarse solventes o aceites orgánicos y surfactantes adicionales para generar dispersiones. Si la molécula de carga útil se disuelve o se dispersa fácilmente en un medio acuoso, no es necesario secar la torta de filtración. Si la molécula de carga útil no se disuelve o se dispersa fácilmente en medios acuosos, la torta de filtración se seca primero a 80 °C al vacío hasta obtener un peso constante. La molécula de carga útil en el medio líquido en la concentración deseada se añade a los nanotubos de carbono separados y se deja varias horas para que se equilibre dentro de la cavidad del tubo. Luego, la mezcla se filtra para formar una torta, de menos de 1 mm de grosor, luego la mayor parte de la solución de carga útil que no reside dentro de los tubos se elimina mediante filtración de alto régimen de flujo. La velocidad de filtración se selecciona de modo que se permita poco tiempo para que las moléculas de carga útil se difundan desde la cavidad del tubo. La torta de filtración más el fármaco de carga útil se somete luego a un tratamiento adicional si se desea para unir una molécula grande, tal como una solución acuosa de un biopolímero, un aminoácido, una proteína o un péptido.

## Ejemplo 8

Se determinó una curva de calibración para la absorción UV de niacina en función de la concentración de niacina en agua. Se preparó una solución al mezclar 0,0578 gramos de nanotubos de carbono funcionalizados separados de esta invención con 0,0134 gramos de niacina en 25 ml de agua [0,231 gramos de niacina/gramo de nanotubo de carbono]. Se dejó que los tubos se asentaran y se retiró cada hora una alícuota del fluido que se encontraba encima de los tubos. Se midió la absorción UV-vis de esta alícuota y se registró la cantidad resultante de niacina en la solución. La cantidad de niacina en solución se estabilizó después de 6 horas. Se tomó una muestra final 20 horas después de mezclar. Se determinó que la diferencia entre las cantidades de niacina que quedaban en la solución y la cantidad original era la cantidad de niacina asociada con los nanotubos de carbono funcionalizados separados. Se encontró que 0,0746 gramos de niacina estaban asociados con cada gramo de nanotubos de carbono. La cantidad total de niacina absorbida por los nanotubos de carbono fue de 0,0043 gramos. Si se supone una longitud promedio de nanotubos de carbono de 1000 nm, un diámetro externo de 12 nm y un diámetro interno de 5 nm, el volumen disponible dentro del tubo es de 0,093 cm<sup>3</sup> por gramo de nanotubos de carbono. Dado que la densidad de la niacina es 1,473 g/cm<sup>3</sup>, entonces la cantidad máxima de niacina que cabe en los tubos es 0,137 gramos. Por lo tanto, la absorción medida de 0,0746 g de niacina/g de CNT podría limitarse al interior del tubo.

## Ejemplo 9

Un poli (alcohol vinílico), PVOH, es lo suficientemente grande (30 kDa-70 kDa) como para no poder absorberse internamente en un nanotubo de carbono. El PVOH se usa como surfactante para nanotubos de carbono porque asocia y envuelve el exterior del nanotubo de carbono. En este experimento, se añadió PVOH a una mezcla de 0,0535 g de nanotubos de carbono y 0,0139 g de niacina (0,26 gramos de niacina por 1 gramo de nanotubos de carbono) en 25 ml de agua. Se dejó reposar durante la noche. Mediante el uso de la técnica UV-vis del Ejemplo 1, se determinó que la cantidad de niacina asociada con los nanotubos de carbono era 0,0561 gramos de niacina por gramo de nanotubos de carbono, menos que los 0,0746 gramos del Ejemplo 1. La cantidad total de niacina absorbida fue de 0,003 gramos.

Los cálculos se realizaron al asumir una longitud de nanotubos de carbono de 1000 nm, un diámetro externo de 12 nm y un diámetro interno de 5 nm. Dado que la densidad del PVOH es 1,1 g/cm<sup>3</sup> y la relación entre PVOH y nanotubos de carbono fue de 0,23 a 1, el grosor de capa promedio de PVOH en el nanotubo de carbono es de 0,6 nm. Por lo tanto, hay suficiente PVOH para encapsular el nanotubo de carbono y desplazar la niacina en la superficie del tubo y la cantidad medida de 0,0561 gramos de niacina por gramo de nanotubos de carbono está en el interior del nanotubo de carbono.

En otro ejemplo, los nanotubos de carbono funcionalizados separados pueden dispersarse en una matriz polimérica, por ejemplo, óxido de polietileno, en la masa fundida o en una solución, y puede añadirse la molécula de carga útil.

Tabla 8

	Longitudes (nm)		
	Condición 1	Condición 2	Condición 3
Media	424	487	721
Error Estándar	25,3	34,9	50
Mediana	407	417,0	672
Desviación Estándar	177	281	315
Varianza de la muestra	31 461	79 108	99 418
Curtosis	-0,83	1,5	-0,02
Asimetría	0,03	1,2	0,64
Intervalo	650	1270,0	1364

Mínimo	85	85,0	161
Máximo	735	1355	1525
La Condición 1 es un ejemplo de una distribución estrecha con una longitud media baja. La Condición 2 es un ejemplo de distribución amplia con longitud media baja. La Condición 3 es un ejemplo de longitud media alta y distribución amplia.			

5

10

Para determinar la longitud de los tubos, se diluye una muestra de tubos en alcohol isopropílico y se sonica durante 30 minutos. Luego se deposita sobre una oblea de sílice y se toman imágenes a 15 kV y 20 000 aumentos mediante SEM. Se toman tres imágenes en diferentes lugares. Mediante el uso del programa JEOL (incluido con el SEM), se dibujan un mínimo de 2 líneas en cada imagen y se mide la longitud de los tubos que cruzan esta línea.

15

La asimetría es una medida de la asimetría de una distribución de probabilidad. Un valor positivo significa que la cola del lado derecho del histograma de distribución es más larga que la del lado izquierdo y viceversa. Se prefiere la asimetría positiva, que indica que hay más tubos de longitudes largas. Un valor de cero significa una distribución relativamente uniforme a ambos lados del valor medio. La curtosis es la medida de la forma de la curva de distribución y generalmente es relativa a una distribución normal. Tanto la asimetría como la curtosis no tienen unidades.

20

La siguiente tabla muestra valores representativos de diámetros de nanotubos de carbono separados: Tabla 9: Diámetro (no relacionado con la condición anterior)

25

Diámetro medio (nm*)	12,5		
Mediana del diámetro (nm)	11,5		
Curtosis	3,6		
Asimetría	1,8		
Relación de aspecto calculada (L/D)	34	39	58
*nm = nanómetro			

30

Una pequeña muestra de la torta de filtración se seca al vacío a 100 °C durante 4 horas y se realiza un análisis termogravimétrico a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en nitrógeno de 100 °C a 600 °C. La cantidad de especies oxidadas en la fibra se toma como la pérdida de peso entre 200 y 600 °C. La dispersión de los tubos individuales (separados) también se determina mediante espectroscopia UV. Se añade agua a la torta húmeda para dar una suspensión de nanotubos de carbono al 0,5 % en peso, luego se añade ácido dodecibenceno sulfónico de sodio a una concentración de 1,5 veces la masa de los nanotubos de carbono oxidados. La solución se sonica durante 30 minutos mediante el uso de un baño sonicador y luego se diluye hasta una concentración de  $2,5 \times 10^{-5}$  g de nanotubos de carbono/ml. Los nanotubos de carbono darán una absorción UV a 500 nm de al menos 1,2 unidades de absorción.

35

40

La mejora en la procesabilidad del flujo de las composiciones puede determinarse mediante el uso de un reómetro, por ejemplo, mediante el uso de cilindros concéntricos con una geometría bien definida para medir la resistencia de un fluido a fluir y determinar su comportamiento viscoso. Mientras que la rotación relativa del cilindro exterior provoca que la composición fluya, su resistencia a la deformación impone un esfuerzo de cizallamiento en la pared interior de la copa, medido en unidades de Pa.

45

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una pluralidad de nanotubos de carbono de paredes múltiples separados, en donde los nanotubos de carbono de paredes múltiples separados comprenden una superficie interior y exterior, la superficie interior comprende un contenido de especies oxidadas de la superficie interior y la superficie exterior comprende un contenido de especies oxidadas de la superficie exterior, en donde el contenido de especies oxidadas de la superficie interior es de al menos 0,01 hasta 3 por ciento en peso con relación al peso de los nanotubos de carbono y difiere del contenido de especies oxidadas de la superficie exterior en al menos un 20%, y hasta un 100%, en donde las especies oxidadas se seleccionan del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, fenoles, aldehídos, cetonas, enlaces éter y sus combinaciones.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la pluralidad de nanotubos de carbono separados comprende una pluralidad de tubos con extremos abiertos.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el contenido de especies oxidadas de la superficie interior es menor que el contenido de especies oxidadas de la superficie exterior.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido de especies oxidadas de la superficie exterior es de 1 a 6 por ciento en peso con relación al peso de los nanotubos de carbono.
5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el contenido de especies oxidadas de la superficie exterior es de 1 a 4 por ciento en peso con relación al peso de los nanotubos de carbono.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido de especies oxidadas de las superficies interior y exterior totaliza de 1 a 9 por ciento en peso con relación al peso de los nanotubos de carbono.
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido de especies oxigenadas total de la superficie interior y de la superficie exterior comprende de 1% a 15% en peso de los nanotubos de carbono.
8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la forma de partículas que fluyen libremente.
9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición se mezcla además con al menos un caucho.
10. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende además al menos un polímero termoplástico, al menos un elastómero termoplástico o sus combinaciones.
11. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende además al menos un polímero termoestable que se selecciona del grupo que consiste en un epoxi, un poliuretano y sus combinaciones.
12. Un proceso para preparar la composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
  - a) seleccionar una pluralidad de nanotubos de carbono separados que tienen una relación de aspecto promedio de 10 a 500 y un nivel total de contenido de especies oxidantes de 1 a 15 % en peso,
  - b) suspender los nanotubos de carbono separados en un medio acuoso a una concentración de nanotubos de 1% al 10% en peso para formar una suspensión de medio acuoso/nanotubos,
  - c) mezclar la suspensión de nanotubos de carbono/medio acuoso con al menos un plastificante a una temperatura de 30 °C a 100 °C durante un tiempo suficiente para que los nanotubos de carbono migren del medio acuoso al plastificante para formar una mezcla húmeda de nanotubos/plastificante,
  - e) separar el medio acuoso de la mezcla húmeda de nanotubos de carbono/plastificante para formar una mezcla seca de nanotubos/plastificante, y
  - f) retirar el medio acuoso residual de la mezcla seca de nanotubos/plastificante mediante el secado de 40 °C a 120 °C para formar una mezcla anhidra de nanotubos/plastificante,

en donde la especie oxidada se selecciona del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, fenoles, aldehídos, cetonas, enlaces éter y sus combinaciones.