



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 315**

51 Int. Cl.:

C01B 31/02 (2006.01)

C08K 7/24 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

B01J 31/06 (2006.01)

B01J 31/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05425714 .2**

96 Fecha de presentación : **11.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1775261**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2007**

54

Título: **Síntesis de nanotubos y/o nanofibras de carbono en un sustrato de polímero.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.01.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.01.2011

73

Titular/es: **FIBRE E TESSUTI SPECIALI S.p.A.**
Via A. Bertalazzone 1
10077 San Maurizio, Canavese, IT

72

Inventor/es: **Scarano, Domenica;**
Zecchina, Adriano;
Mezzo, Luca;
Cesano, Federico y
Gaio, Andrea

74

Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 350 315 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.

La presente invención se refiere a un método por medio del cual se asocian nanotubos y/o nanopartículas de carbono con la superficie de un sustrato de polímero de modo que se produce un material compuesto.

El sustrato de polímero se selecciona del grupo que consiste en polibenzoxazoles, polibencimidazoles, poliimidaz y poliaramidaz y es ventajosamente resistente a la oxidación y al calor así como que tiene una resistencia a la tracción de al menos 700 MPa, medida según la norma ASTM D-885.

Los nanotubos a los que se hace referencia dentro del alcance de la presente invención pueden ser o bien del tipo de pared única (SWCNT) o bien del tipo de pared múltiple (MWCNT). Un nanotubo de pared única (SWCNT) está constituido por un único nanotubo con sólo una pared de estructura de grafeno (anillos hexagonales densamente empaquetados en cuyos vértices se encuentran átomos de carbono con hibridación sp^2). Un nanotubo de pared múltiple (MWCNT) está constituido por una serie de nanotubos concéntricos, es decir, tienen una serie de paredes paralelas. Todos los nanotubos están caracterizados por una buena resistencia térmica y química y por excelentes propiedades mecánicas en virtud del hecho de que son elementos cerrados y por tanto sin bordes. Estas propiedades varían con variaciones en presencia de defectos dentro del nanotubo o los nanotubos (por ejemplo, roturas, la presencia de anillos con un número de átomos de carbono/vértices diferente de 6). Por tanto, cuanto mayores sean estos defectos, menores serán las propiedades mecánicas y térmicas del nanotubo.

En lo referente a las propiedades mecánicas, los SWCNT tienen un módulo de elasticidad bajo tensión del orden de 1.000 GPa (mientras que la fibra de carbono-grafito que está convencionalmente disponible tiene valores de entre 280 y 650 GPa) y una resistencia a la tracción de aproximadamente 30.000 MPa (mientras que la fibra de carbono-grafito convencional tiene valores de entre 2.500 y 5.600 MPa). Los SWCNT también

5 tienen muy baja conductividad eléctrica que puede regularse con la quiralidad del nanotubo (definida como la orientación de los hexágonos con respecto al eje del nanotubo) desde 0 eV (carácter metálico) hasta 0,4 - 0,7 eV (carácter semiconductor), así como la resistencia a la oxidación que es mejor que los valores correspondientes de las fibras de carbono-grafito convencionalmente disponibles.

10 Los nanotubos de carbono se han encontrado extremadamente atractivos con miras a su uso como "cargas" de refuerzo para otros materiales tales como, por ejemplo, polímeros, fibras, etc., así como para formar materiales compuestos estructurales o funcionales.

15 Entre estas aplicaciones, se ha encontrado particularmente prometedora aquélla según la cual se asocian nanotubos y/o nanofibras de carbono con la superficie de polímeros orgánicos que son resistentes a la oxidación.

20 Hofmann S. et al., American Institute of Physics, Melville, NY, EE.UU., vol. 83, n.º 22, 1 de diciembre de 2003, páginas 4661-4663, documento XP001193201 da a conocer un material compuesto que contiene nanotubos de carbono y poliimida como sustrato/matriz para el mismo.

25 Según una técnica conocida, se sintetizan nanotubos y/o nanofibras de carbono en un sustrato intermedio (por ejemplo, zeolitas) y se separan entonces de ese sustrato y se mezclan posteriormente con gránulos o polvos de un polímero que es resistente a la oxidación. Por tanto, este método es largo y complejo dado que requiere el uso de un sustrato intermedio que entonces tiene que separarse de los materiales que son realmente de interés.

30 Para superar esta desventaja de la técnica conocida, el objeto de la presente invención es un método que proporciona depositar en la superficie del sustrato de polímero de al menos un metal que pertenece a uno de los grupos Ib a VIIb de la tabla periódica de los elementos, metal que tiene propiedades catalíticas con respecto a la formación y el

35

desarrollo de los nanotubos y/o nanofibras de carbono, y poner el sustrato en contacto con un gas que comprende al menos un componente cuya molécula contiene al menos un átomo de carbono, a una temperatura de entre 400 y 900°C, de modo que se provoca la síntesis de nanotubos y/o nanofibras de carbono en la superficie del sustrato de polímero.

En la implementación del método de la invención, pueden variarse de manera apropiada la concentración y el nivel de crecimiento de nanotubos y nanofibras en la superficie del sustrato de polímero según las propiedades que van a obtenerse. Por ejemplo, si el objetivo es aumentar el área superficial del sustrato en forma de gránulo de polímero, entonces la concentración y el nivel del crecimiento de los nanotubos y/o nanofibras será bastante limitado. Si, por otro lado, se desea crear una capa de nanotubos y/o nanofibras que actúe como barrera física, química o térmica con respecto al sustrato de polímero, la concentración, el nivel de crecimiento y, por consiguiente, la densidad del grupo de nanotubos y/o nanofibras serán mucho mayores.

La síntesis de nanotubos y/o nanofibras en la superficie del sustrato de polímero mejora sus propiedades mecánicas y/o funcionales tanto con miras a procedimientos posteriores (por ejemplo, hilatura, extrusión) como con miras a la producción de productos novedosos como resultado de tales transformaciones (por ejemplo, fibras, hilos y películas).

Más particularmente, a nivel de la estructura fina, es posible obtener materiales compuestos microestructurales, es decir, un material formado por dos o más cristales o fases, o estructuras moleculares diferentes, así como materiales compuestos macroestructurales, es decir, un material formado por diferentes macroconstituyentes que son químicamente diferentes entre sí y sustancialmente insolubles entre sí (por ejemplo, fibra de para-aramida o polímero reforzado mediante nanotubos dispersados dentro del mismo).

La presencia de nanotubos y/o nanofibras que se sintetizan directamente en la superficie de un sustrato en forma de gránulos facilita el procesamiento o la transformación posterior de los gránulos para dar fibra o películas, por ejemplo, extrusión, facilitando el deslizamiento de los gránulos y de los polvos de polímero tanto unos con respecto a otros como con respecto a una pared fija, por ejemplo, de una prensa extrusora. En este caso, los nanotubos y/o las nanofibras actúan como lubricantes entre los gránulos y entre las cadenas macromoleculares del propio polímero.

También se ha encontrado útil el método de la invención con miras a la producción de materiales compuestos innovadores.

Ejemplos de estos materiales compuestos estructurales que tienen una matriz con un refuerzo constituido por una carga o por una fibra (por ejemplo, un material textil de fibra de para-aramida en cuya superficie se han sintetizado nanotubos o nanofibras impregnados con una matriz termoendurecible). Ejemplos adicionales son materiales compuestos funcionales que tienen una matriz con un elemento que tiene una funcionalidad predeterminada (por ejemplo, un material textil de fibra de para-aramida en cuya superficie se han sintetizado nanotubos y/o nanofibras con el fin de proporcionar mayor conductividad eléctrica). Otros ejemplos son estructuras de material compuesto que comprenden un elemento estructural constituido por dos o más elementos ensamblados en una forma geométrica bien definida (por ejemplo, dos o más capas de material textil de fibra de para-aramida en cuya superficie se han sintetizado nanotubos y/o nanofibras impregnados con una matriz termoendurecible o unidos entre sí mediante un tercer componente, tal como una panal de abejas, de modo que se forma una estructura intercalada (tipo sándwich).

El metal que tiene propiedades catalíticas que se usa en el método de la invención puede seleccionarse ventajosamente del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, y mezclas de los mismos. Sin embargo, el metal también puede pertenecer a uno cualquiera de los grupos Ib a VIIIb de la tabla periódica de los elementos.

Antes de la etapa de deposición, el sustrato puede someterse a un tratamiento previo que tiene el fin de eliminar impurezas superficiales y/o aumentar el área superficial.

La eliminación de las impurezas superficiales puede lograrse lavando con una disolución de agua y tensioactivos o con un baño de ultrasonidos, mientras que un aumento en el área superficial puede lograrse sometiendo el sustrato de polímero a oxidación moderada en aire o en una atmósfera saturada con vapor de agua y/o dióxido de carbono, o a ataque químico ácido o básico, electroquímico o por plasma, o similares.

Este tratamiento previo de superficie opcional puede tener lugar, de manera igualmente buena, de forma continua o discontinua.

En una realización preferida del método de la invención, la etapa de la deposición del al menos un metal en la superficie del sustrato proporciona las fases sucesivas de impregnar el sustrato con una mezcla de un disolvente y una sal del metal, evaporar el disolvente del sustrato que permanece impregnado con la sal, calcinar el sustrato de modo que la sal se convierta en el óxido correspondiente, y reducir el óxido a metal. Todas las diversas fases mencionadas anteriormente pueden tener lugar de manera continua o discontinua.

La mezcla mencionada anteriormente puede ser una disolución o dispersión de la sal en un disolvente acuoso u orgánico y puede tener una concentración de sal, calculada como moles del metal correspondiente, de entre 0,01 M y 2 M.

La calcinación puede tener lugar mediante la exposición al aire a una temperatura de entre 100 y 450°C.

La reducción puede tener lugar mediante la exposición a una atmósfera reductora que comprende, por ejemplo, amoníaco y/o hidrógeno, a una temperatura de entre 300 y 700°C.

Alternativamente, la etapa de depositar el al menos un metal en la superficie del sustrato proporciona poner el sustrato en contacto con una disolución de un disolvente y un metal (que opcionalmente también contiene tensioactivos, dispersantes, etc., adecuados para facilitar la dispersión del metal en el disolvente), someter la disolución a electrólisis con el uso del sustrato como cátodo, y posteriormente evaporar el disolvente.

Según una realización adicional de la invención, la etapa de depositar el metal en la superficie del sustrato tiene lugar mediante la sublimación del metal en el mismo a alto vacío. Alternativamente, la deposición también puede tener lugar mediante el suministro sobre la superficie de un precursor organometálico tal como, por ejemplo, ferroceno, que es susceptible de descomposición, formando el metal. El suministro del precursor puede tener lugar antes de y/o simultáneamente con el del gas que comprende al menos un componente, conteniendo cada molécula del mismo al menos un átomo de carbono.

Este último componente se selecciona, por ejemplo, del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferiblemente etileno, metano y acetileno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, y mezclas de los mismos. El gas puede contener también hidrógeno y/o nitrógeno. El gas puede estar sustancialmente a cualquier presión, por ejemplo, a una presión dentro del intervalo entre 10^{-6} y 20 bar.

La etapa de la síntesis de nanotubos y/o nanofibras puede tener lugar en un flujo de gas de modo que se permite el contacto entre el gas y el/los metal(es), o insuflando el gas hasta que se sature el medio de reacción y entonces

interrumpiendo el flujo y dejando que el gas interaccione con el metal. El tiempo requerido para la reacción de síntesis, calculado a partir del tiempo en el que la temperatura del sistema de reacción alcanza 400°C, es normalmente de entre algunos minutos y varias horas en ambos casos.

La presencia de partículas metálicas en la superficie del sustrato de polímero provoca el crecimiento de nanotubos de carbono aparentemente a partir de esa superficie. La dirección del crecimiento de los diversos nanotubos puede ser al azar o puede estar parcialmente ordenada según si se somete o no el medio de reacción a la acción de campos eléctricos y/o magnéticos. Dado que las partículas metálicas son nanoimanes, éstas se orientan dentro de estos campos, dando así lugar a un crecimiento orientado y/u ordenado de nanotubos.

El gas de reacción puede o no puede experimentar calentamiento previo antes de suministrarse al medio de reacción.

La reacción puede interrumpirse enfriando el medio de reacción hasta temperaturas por debajo de 200°C y/o suministrando uno o más gases inertes, por ejemplo, nitrógeno y/o argón, hasta que se sature el medio de reacción. Estas dos últimas opciones pueden usarse en cualquier orden o bien sólo puede usarse una de ellas.

El calentamiento hasta la temperatura de reacción, así como el enfriamiento tras finalizar la reacción pueden tener lugar a cualquier velocidad que no comprometa las propiedades de los materiales presentes en el sistema de reacción.

La regulación, tal como se desea, del tipo y la calidad del/de los metal(es) usado(s), la composición y la presión del gas, así como la temperatura y el tiempo de reacción, permite lograr niveles de crecimiento y concentraciones de nanotubos y/o nanofibras de entre el 5% y el 1000% en peso, con respecto al peso del sustrato de polímero de partida.

Tras finalizar la etapa de síntesis de los nanotubos y/o las nanofibras en la superficie del sustrato de polímero,

puede eliminarse el metal que permanece en el mismo, por ejemplo, mediante ataque ácido con ácido clorhídrico.

El sustrato de polímero en el que se realiza el método de la invención puede ser del tipo película, partícula o fibroso.

Un sustrato de tipo partícula puede estar constituido por gránulos y/o polvos que tienen un tamaño medio de partícula, por ejemplo, de entre 0,001 y 5 mm. Un sustrato fibroso puede ser un sustrato bidimensional tal como un material textil no tejido, material textil ortogonal, material textil unidireccional, material textil multiaxial, material textil de cinta, material textil trenzado, material textil de cuerda, material textil de punto de urdimbre y trama, una combinación de varios sustratos bidimensionales de modo que se forma un sustrato tridimensional, o un material textil tridimensional.

Utilizando la capacidad para regular los parámetros de reacción indicados anteriormente, puede variarse la concentración y el nivel de crecimiento de nanotubos y/o nanofibras en la superficie de la fibra de polímero según las propiedades finales que van a obtenerse en un material compuesto incluyendo una matriz además de fibras recubiertas con nanotubos y/o nanofibras. Si se desea mejorar la adhesión de la matriz/fibra, se limitará la concentración y el nivel de crecimiento de los nanotubos y/o las nanofibras en la superficie de la fibra; sin embargo, si se desea tener una contribución estructural directa mediante el ensamblaje de nanotubos y/o nanofibras, el nivel de crecimiento de los últimos será mayor, hasta el caso extremo en el que el ensamblaje de nanotubos y/o nanofibras que, como resultado de su entrecruzamiento durante la etapa de síntesis, se convierta en la matriz.

Por ejemplo, pueden usarse fibras "cortas" y estructuras fibrosas bidimensionales y/o tridimensionales de polímeros en cuya superficie se sintetizan nanotubos y/o nanofibras en

cantidades de hasta el 20% en peso (calculadas con relación al peso de la fibra de partida) como cargas estructurales y de refuerzo de matrices termoplásticas, termoendurecibles y elastoméricas. En este caso, se hace uso de la mayor área superficial del ensamblaje de nanotubos y/o nanofibras con respecto a la superficie de las fibras "brutas" o fibras tratadas con sistemas más convencionales tales como por plasma.

Por otro lado, si el nivel de crecimiento de nanotubos y/o nanofibras es superior al 20% en peso (calculado de nuevo con respecto al peso de la fibra de partida), el exceso de nanotubos y/o nanofibras que no se sujeta a la superficie fibrosa puede migrar y dispersarse más o menos uniformemente dentro de la matriz y proporcionar una contribución estructural adicional a la matriz. En este caso, los nanotubos y/o las nanofibras tienen así una doble ventaja: por un lado, mayor adhesión de superficie entre la fibra y la matriz (proporcionada mediante nanotubos y/o nanofibras sujetos a la superficie de la fibra) y, por otro lado, un refuerzo estructural de la matriz (nanotubos y/o nanofibras dispersados dentro de la matriz).

Cuando el nivel de crecimiento de nanotubos y/o nanofibras es notablemente superior al 20%, éstos constituyen la matriz del material compuesto final que estará constituido así por fibras de refuerzo de polímero incorporadas en una matriz de este tipo. Entonces, estos materiales compuestos particulares pueden acoplarse, por ejemplo, mediante técnicas de encolado convencionales, con otros materiales que pueden o no puede ser del mismo tipo (tales como materiales cerámicos (alúmina)), normalmente para actuar como protecciones antibalísticas en las que se añaden juntas las fuerzas de todos los diversos materiales constituyentes.

Independientemente del nivel de crecimiento preseleccionado de nanotubos y/o nanofibras, también pueden usarse como refuerzo fibroso fibras de polímero ya reforzadas

mediante nanotubos y/o nanofibras y producidas, por ejemplo, mediante extrusión o hilatura de gránulos de polímero en cuya superficie se han sintetizado nanotubos y/o nanofibras.

Según otra realización de la invención, se somete a pirólisis el sustrato de polímero en cuya superficie se han sintetizado nanotubos y/o nanofibras de carbono según los métodos descritos anteriormente, a una temperatura superior a 800°C de modo que se transforma el sustrato en grafito para dar un material compuesto de carbono/carbono.

Principalmente se usan los materiales compuestos (C/C) como materiales de fricción (frenos y embragues), rodillos de impresión, partes estructurales de centrífugas, y contenedores para el tratamiento térmico de metales.

En la actualidad, estos materiales compuestos se forman básicamente mediante un refuerzo constituido por fibras de grafito dispuestas de una manera ordenada (cristalina), que se mantienen juntas mediante una matriz de grafito amorfa. En algunos casos (por ejemplo, para materiales de fricción) se permite la presencia adicional de carburos (sustancialmente carburos de silicio). En la actualidad, las técnicas usadas para la producción de materiales compuestos de C/C sustancialmente son de dos tipos.

El primer tipo implica impregnar fibras de carbono con resinas termoendurecibles (principalmente resinas fenólicas), producir un primer material compuesto estructural de carbono-resina que experimenta un ciclo de pirólisis posterior en un horno (a 1.800 - 2.000°C en una atmósfera inerte, habitualmente argón o nitrógeno) con el fin de transformar la resina en carbono de grafito. Esta serie de ciclos de impregnación, reticulación y pirólisis se repite aproximadamente 4-5 veces.

El segundo tipo, que se conoce como infiltración de vapor químico (CVI), implica la provisión de fibras de carbono o de un precursor del mismo (por ejemplo, poliacrilonitrilo) que posteriormente experimenta pirólisis, y luego la

infiltración de gases de hidrocarburo (normalmente etileno) a alta temperatura (1.100 – 1.500°C) para descomponer el gas en grafito amorfo alrededor de la fibra de carbono cristalino.

5 Ambas técnicas requieren tiempos muy largos, del orden de semanas, y muy altas temperaturas (que incluso pueden ser superiores a 1.800°C) que, por el contrario, se evitan mediante el método de la invención que permite producir materiales compuestos de C/C similares en los que se reemplaza la matriz de grafito amorfa por una matriz de nanotubos y/o
10 nanofibras.

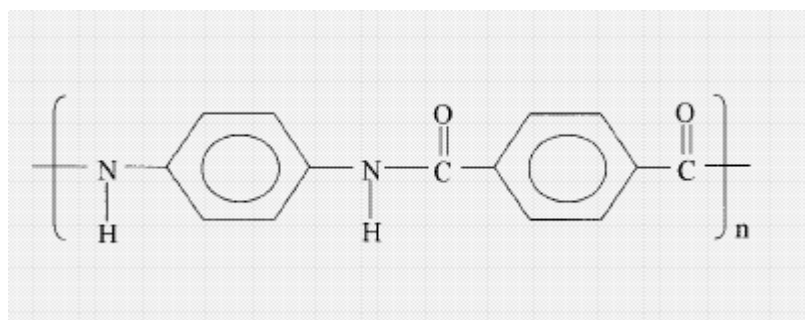
La etapa de pirólisis ventajosamente va precedida o seguida de una etapa de eliminación del metal que permanece de las etapas anteriores, que podría contaminar el material compuesto de C/C producido. Esta eliminación puede realizarse,
15 por ejemplo, mediante ataque ácido con ácido clorhídrico.

El material compuesto así obtenido puede someterse opcionalmente a tratamientos de infiltración gaseosa adicionales con el fin de hacerlo más denso, y/o síntesis de superficie de carburos para aumentar su dureza y/o resistencia
20 térmica, química y a la abrasión.

Ventajas y características adicionales de la presente invención se aclararán a partir de los siguientes ejemplos no limitativos.

25 **Ejemplo 1- Síntesis de nanotubos de carbono en polvo de polímero de para-aramida**

Se usó como el sustrato de polímero, polvo de polímero de para-aramida comercialmente disponible con el nombre de Twaron® 5011, cuyo nombre químico es
30 poliparafenilentereftalamida y que puede producirse como un resultado de la síntesis de parafenilendiamina (PPD) con cloruro de ácido tereftálico (TDC). Este polímero de para-aramida tiene la fórmula:



en la que n es aproximadamente 20.

En primer lugar se impregnó el polvo de este polímero con una solución que contenía $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M (nitrato de níquel hexahidratado) en etanol. Entonces, se evaporó el

Durante esta fase, el polvo cambió desde una coloración amarillo paja antes de la impregnación hasta una coloración marrón/bronce tras la impregnación y evaporación del disolvente; esta coloración más oscura se debió a la presencia de la sal de níquel en la superficie del polvo de polímero.

Se secó el polvo así impregnado en un horno a 100-110°C durante aproximadamente 120 minutos.

Entonces, se sometió el polvo a calcinación en aire a 300°C durante 300 minutos de modo que se transformó la sal de níquel en óxido, y entonces se expuso a un flujo de hidrógeno a 400°C durante aproximadamente 15 min. (flujo de 100 ml/min. con una rampa de aumento de temperatura de 5°C/min.); durante esta última fase se transformó el óxido en Ni metálico.

Se sometió el polvo de polímero así tratado al procedimiento para la síntesis de nanotubos en su superficie. En particular, se llevaron a cabo pruebas en presencia de una mezcla de etileno e hidrógeno en una razón volumétrica de 1:4 y un flujo de la mezcla de gases de 125 ml/min. a presión atmosférica, a temperaturas de 500°C, 550°C y 600°C, respectivamente. En todas estas pruebas, el polímero se mantuvo durante 60 minutos a las temperaturas dadas, a las que se llevó a una tasa de aumento de temperatura de 5°C/min.

La reacción se terminó en el minuto 60 interrumpiendo el flujo de los gases reactivos e introduciendo nitrógeno en el medio de reacción a presión atmosférica con un flujo de 100 ml/min. y con una tasa de reducción de temperatura de 10°C/min.

El crecimiento de los nanotubos logrado, medido con respecto al peso del polímero de partida, fue del 2% a la temperatura de 500°C, del 40% a la temperatura de 550°C y del 200% a la temperatura de 600°C, respectivamente.

El polímero de partida no mostró signos particulares de degradación en ninguna de las pruebas realizadas.

Ejemplo 2 - Síntesis de nanotubos en fibra de para-aramida

Se usó como sustrato de polímero, fibra de para-aramida comercialmente disponible con el nombre de Twaron® 3360 dTex tipo 1000, de la que se eliminó el encolado superficial mediante tratamiento de lavado convencional.

En primer lugar se impregnó la fibra con una disolución 0,1 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de níquel hexahidratado) en etanol. Entonces, se evaporó el disolvente a temperatura y presión ambiente.

Durante esta fase, la fibra cambió desde una coloración amarillo paja antes de la impregnación hasta una coloración marrón/bronce tras la impregnación y evaporación del disolvente; esta coloración más oscura se debió a la presencia de la sal de níquel en la superficie del polímero.

Se secó la fibra así impregnada en un horno a 100-110°C durante aproximadamente 120 minutos.

Entonces, se sometió la fibra a calcinación en aire a 300°C durante 300 minutos de modo que se transformó la sal de níquel en óxido, y entonces se expuso a un flujo de hidrógeno a 400°C durante aproximadamente 15 min. (flujo de 100 ml/min. con una rampa de aumento de temperatura de 5°C/min.); durante esta última fase se transformó el óxido en Ni metálico.

Se sometió la fibra así tratada al procedimiento para sintetizar nanotubos en su superficie. En particular, se llevaron a cabo pruebas en presencia de una mezcla de etileno e hidrógeno en una razón volumétrica de 1:4 y un flujo de la mezcla de gases de 125 ml/min. a presión atmosférica a temperaturas de 500°C, 550°C y 600°C, respectivamente. En todas estas pruebas, se mantuvo el polímero durante 60 minutos a las temperaturas dadas, a las que se llevó a una tasa de aumento de temperatura de 5°C/min.

Se terminó la reacción en el minuto 60 interrumpiendo el flujo de los gases reactivos e introduciendo nitrógeno en el medio de reacción a presión atmosférica con un flujo de 100 ml/min. y con una tasa de reducción de temperatura de 10°C/min.

El crecimiento de los nanotubos logrados, medidos con respecto al peso del polímero de partida, fue del 6% a la temperatura de 500°C, del 230% a la temperatura de 550°C y del 400% a la temperatura de 600°C, respectivamente.

El polímero de partida no mostró signos particulares de degradación en ninguna de las pruebas realizadas.

Ejemplo 3 - Síntesis de nanotubos en material textil a base de fibra de para-aramida

Se usó como el sustrato de polímero, un material textil de 300 g/m² a base de Twaron® 3360 dTex tipo 1000 que generalmente está comercialmente disponible con el nombre de T 751 y del que se eliminó el encolado superficial mediante tratamiento de lavado convencional.

En primer lugar se impregnó la fibra de este material textil con una disolución 0,1 M de Ni(NO₃)₂*6H₂O (nitrato de níquel hexahidratado) en etanol. Entonces, se evaporó el disolvente a temperatura y presión ambiente.

Durante esta fase, la fibra cambió desde una coloración amarillo paja antes de la impregnación hasta una coloración marrón/bronce tras la impregnación y evaporación del

disolvente, mostrando que la sal de níquel ha impregnado bien la fibra.

Se secó la fibra así impregnada en un horno a 100-110°C durante aproximadamente 120 minutos.

5 Entonces, se sometió la fibra a calcinación en aire a 300°C durante 300 minutos de modo que se transformó la sal de níquel en óxido y entonces se expuso a un flujo de hidrógeno a 400°C durante aproximadamente 15 min. (flujo de 100 ml/min. con una rampa de aumento de temperatura de 5°C/min.); durante
10 esta última fase se redujo el óxido a Ni metálico.

 Se sometió la fibra así tratada al procedimiento para la síntesis de nanotubos en su superficie. En particular, se llevaron a cabo pruebas en presencia de una mezcla de etileno e hidrógeno en una razón volumétrica de 1:4 y un flujo de la
15 mezcla de gases de 125 ml/min. a presión atmosférica a temperaturas de 500°C, 550°C y 600°C, respectivamente. En todas estas pruebas, el polímero se mantuvo durante 60 minutos a las temperaturas dadas, a las que se llevó con una rampa de aumento de temperatura de 5°C/min.

20 La reacción se terminó en el minuto 60 interrumpiendo el flujo de los gases reactivos e introduciendo nitrógeno en el medio de reacción a presión atmosférica con un flujo de 100 ml/min. y con una tasa de reducción de temperatura de 10°C/min.

25 El crecimiento de los nanotubos logrado, medido con respecto al peso del polímero de partida, fue del 8% a la temperatura de 500°C, del 240% a la temperatura de 550°C y del 450% a la temperatura de 600°C, respectivamente.

30 El polímero de partida no mostró signos particulares de degradación en ninguna de las pruebas realizadas.

Ejemplo 4 - Pirólisis de fibra de para-aramida tras la síntesis de nanotubos de carbono en su superficie

Los materiales compuestos obtenidos tras finalizar las diversas pruebas del ejemplo 3 se sometieron a ciclos térmicos de 800°C durante 5 horas en una atmósfera de nitrógeno.

5 Como resultado del análisis de rayos X, se estableció que el nivel de grafitización alcanzado en todas las pruebas era comparable con el de la fibra de carbono disponible comercialmente con el nombre comercial Tenax®.

10 Además, no se encontró que había ninguna contribución a la grafitización debido a la presencia del catalizador que permanecía tras la síntesis de los nanotubos.

15 Naturalmente, manteniendo igual el principio de la invención, pueden variarse ampliamente los detalles de la implementación y las formas de realización con respecto a los descritos meramente a modo de ejemplo, sin apartarse de ese modo del alcance reivindicado.

REIVINDICACIONES

1. Método para la síntesis de nanotubos y/o nanofibras de carbono en la superficie de un sustrato de polímero seleccionado del grupo que consiste en polibenzoxazoles,
5 polibencimidazoles, poliimidas, poliaramidas, y mezclas de los mismos, comprendiendo el método las etapas de:
 - depositar en la superficie del sustrato al menos un metal que pertenece a uno de los grupos Ib a VIIIb de la tabla periódica de los elementos, metal que
10 tiene propiedades catalíticas con respecto a la formación y el desarrollo de los nanotubos y/o nanofibras de carbono, y
 - poner el sustrato en contacto con un gas que comprende al menos un componente cuya molécula
15 contiene al menos un átomo de carbono, a una temperatura de entre 400 y 900°C, de modo que se provoque la síntesis de nanotubos y/o nanofibras de carbono en la superficie del sustrato de polímero.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el metal se
20 selecciona del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt y mezclas de los mismos.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de depositar el metal en la superficie del sustrato proporciona las fases
25 sucesivas de:
 - impregnar el sustrato con una mezcla de un disolvente y una sal del metal,
 - evaporar el disolvente del sustrato que permanece impregnado con la sal,
 - 30 - calcinar el sustrato de modo que la sal se convierta en el óxido correspondiente, y
 - reducir el óxido a metal.
4. Método según la reivindicación 3, en el que la mezcla es una disolución o una dispersión de la sal en un
35 disolvente acuoso u orgánico.

5. Método según la reivindicación 4, en el que la disolución tiene una concentración de sal, calculada como moles del metal correspondiente, de entre 0,01 M y 2 M.
- 5 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que la calcinación tiene lugar mediante la exposición al aire a una temperatura de entre 100 y 450°C.
- 10 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que la reducción tiene lugar mediante la exposición a una atmósfera reductora a una temperatura de entre 300 y 700°C.
8. Método según la reivindicación 7, en el que la atmósfera reductora comprende amoníaco y/o hidrógeno.
- 15 9. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la etapa de depositar el metal en la superficie del sustrato proporciona poner el sustrato en contacto con una disolución de un disolvente y del metal, someter la disolución a electrólisis con el uso del sustrato como cátodo, y posteriormente evaporar el disolvente.
- 20 10. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la etapa de depositar el metal en la superficie del sustrato tiene lugar mediante la sublimación del metal a alto vacío.
- 25 11. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la etapa de depositar el metal en la superficie del sustrato tiene lugar mediante el suministro sobre el sustrato de un precursor organometálico que es susceptible de descomposición, formando el metal.
- 30 12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente del gas cuya molécula contiene al menos un átomo de carbono se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos
- 35

aromáticos y alifáticos, preferiblemente etileno, metano y acetileno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, y mezclas de los mismos.

- 5 13. Método según la reivindicación 12, en el que el gas también contiene hidrógeno y/o nitrógeno.
14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, tras finalizar la síntesis de nanotubos y/o nanofibras de carbono, se elimina el metal que permanece en el sustrato.
- 10 15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, antes de la etapa de deposición, se somete el sustrato a un tratamiento previo que tiene el fin de eliminar impurezas superficiales y/o aumentar el área superficial.
- 15 16. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato es del tipo película, partícula o fibroso.
- 20 17. Método según la reivindicación 16, en el que el sustrato de partícula está constituido por gránulos y/o polvos que tienen un tamaño medio de partícula de entre 0,001 y 5 mm.
- 25 18. Método según la reivindicación 16, en el que el sustrato fibroso es un sustrato bidimensional tal como material textil no tejido, material textil ortogonal, material textil unidireccional, material textil multiaxial, material textil de cinta, material textil trenzado, material textil de cuerda, material textil de punto de urdimbre y trama, una combinación de varios sustratos bidimensionales de modo que se forme un sustrato
- 30 tridimensional, o un material textil tridimensional.
- 35 19. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato de polímero en cuya superficie se han sintetizado los nanotubos y/o nanofibras de carbono, se somete a pirólisis a una temperatura superior a 800°C de modo que se transforma

el sustrato en grafito para producir un material compuesto de carbono/carbono.

20. Método según la reivindicación 19, en el que la etapa de pirólisis va precedida y/o seguida por una etapa para eliminar el metal que permanece de las etapas anteriores.