

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2009/101231 A1

(43) Fecha de publicación internacional
20 de agosto de 2009 (20.08.2009)

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C08K 3/04 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01) C08L 79/02 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2009/070021

(22) Fecha de presentación internacional:
12 de febrero de 2009 (12.02.2009)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200800385
13 de febrero de 2008 (13.02.2008) ES

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

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **BENITO MORALEJA, Ana** [ES/ES]; Instituto De Carboquímica (ICB), C/ Miguel Luesma Castan, 4, E-50015 Zaragoza

(ES). **JIMENEZ MANERO, Pablo** [ES/ES]; Instituto De Carboquímica (ICB), C/ Miguel Luesma Castan, 4, E-50015 Zaragoza (ES). **MARTINEZ FERNANDEZ DE LANDA, Maria Teresa** [ES/ES]; Instituto De Carboquímica (ICB), C/ Miguel Luesma Castan, 4, E-50015 Zaragoza (ES). **MASER, Wolfgang** [DE/ES]; Instituto De Carboquímica (ICB), C/ Miguel Luesma Castan, 4, E-50015 Zaragoza (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

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

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: COMPOSITION OF POLYMERS AND CARBON NANOTUBES, METHOD FOR PRODUCING SAME AND THE USES THEREOF

(54) Título: COMPOSICIÓN DE POLÍMEROS Y NANOTUBOS DE CARBONO, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SUS USOS

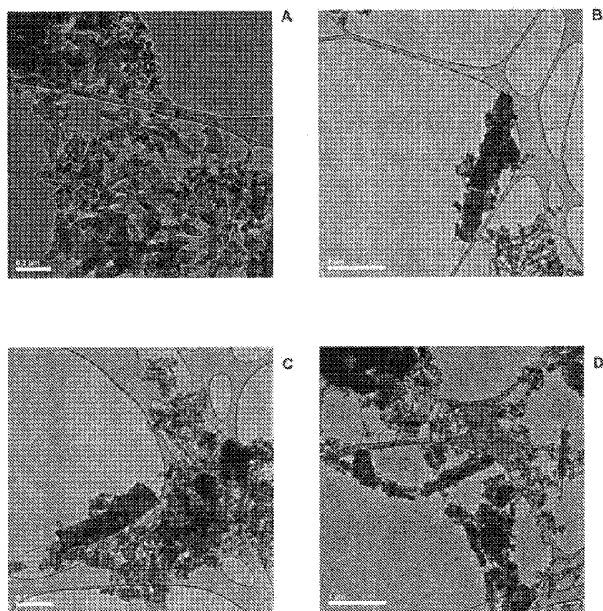


FIG.2

(57) Abstract: Composition of carbon nanotubes and polymer that can be obtained by means of a method that comprises: sonication of a dispersion of carbon nanotubes in an acid solvent; the addition of monomers to the nanotube dispersion; and the rapid addition of a radical initiator to the previous dispersion of nanotubes and monomer, the resulting mixture being maintained at a temperature of between 0°C and 40°C. The method is implemented with continuous sonication. Not only said composition but also the dispersion thereof in water are useful as components in paints, dyes, printing processes, electronic devices or circuits or in bioapplications.

(57) Resumen: Composición de nanotubos de carbono y polímero, obtenible mediante un procedimiento que comprende: la sonicación de una dispersión de nanotubos de carbono en un disolvente ácido; la adición de monómeros en la dispersión de nanotubos; y la adición rápida de un iniciador de radicales a la dispersión anterior de nanotubos y monómero, manteniendo la mezcla obtenida a una temperatura de entre 0°C y 40°C. El procedimiento se lleva a cabo con sonicación continua. Tanto esta composición como su dispersión en agua son útiles como componentes en pinturas, tintas, procesos de impresión, circuitos o dispositivos electrónicos o en bioaplicaciones.

WO 2009/101231 A1



(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

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

COMPOSICION DE POLIMEROS Y NANOTUBOS DE CARBONO,

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SUS USOS

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización *in situ* de monómeros, más preferiblemente anilina, en presencia de nanotubos de carbono. Además, se refiere a la composición obtenida por dicho procedimiento, que comprende un polímero, preferiblemente polianilina fibrilar, y nanotubos de carbono, y a sus diferentes usos. Esta composición es soluble
10 y estable en agua.

ESTADO DE LA TECNICA ANTERIOR

15 Los polímeros conductores intrínsecos (PCs), también llamados polímeros electroactivos o metales sintéticos, se conocen desde hace tiempo. Ejemplos de estos PCs son poliacetileno, polipirrol, poli(parafenileno), politiofeno y sus derivados. Los PCs poseen propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de un metal mientras que tienen propiedades mecánicas usualmente asociadas a polímeros convencionales. Presentan un gran potencial de aplicaciones para el
20 desarrollo de electrónica plástica (circuitos flexibles, transistores, sensores, diodos emisores de luz orgánicos, células fotovoltaicas, actuadores, etc.), así como en aplicaciones de protección frente a la corrosión y en materiales textiles funcionales. Sus propiedades conductoras son debidas a la forma dopada del polímero, y este dopaje puede realizarse de forma química o
25 electroquímica. En su forma conductora, estos materiales tienen un uso limitado para aplicaciones tecnológicas, ya que son, a menudo, químicamente inestables, y virtualmente intratables, siendo difícilmente procesables en solución o en fundido.

30 Entre los PCs, la polianilina (PANI) tiene una especial relevancia. Es químicamente estable y conductora de electricidad en forma protonada. Además, en los últimos años se han descrito formas de solubilizarla en disolventes convencionales, lo que ofrece la posibilidad de ser empleada utilizando técnicas habituales para formar recubrimientos, películas, fibras,
35 patrones impresos, etc.

El polímero de polianilina puede presentarse en diversas formas generales, incluyendo la denominada forma reducida (base de leuco-emeraldina), la

parcialmente oxidada denominada forma de base emeraldina y la forma pernigranilina, completamente oxidada. Cada estado de oxidación puede presentarse en la forma de su base o en forma protonada (sal) por medio del tratamiento de la base con un ácido. Las propiedades eléctricas y ópticas de PANI varían con los diferentes estados de oxidación, y las diferentes formas.

La forma emeraldina de PANI es de gran interés para las aplicaciones mencionadas anteriormente, especialmente por sus propiedades de conversión de la forma aislante emeraldina base soluble a la sal de emeraldina, conductora y no soluble. Existen descritas varias rutas químicas de síntesis en la literatura, la mayoría basadas en dopado con ácidos. La forma no conductora de PANI, emeraldina base, es soluble en disolventes polares fuertes como N-metil pirrolidona (NMP), mientras que la forma conductora de PANI, sal emeraldina, es soluble únicamente en ácidos muy fuertes.

Recientemente, se ha descrito un proceso para obtener PANI en forma fibrilar por adición rápida del agente oxidante polimerizante al monómero anilina en una única etapa (Huang J., et al., 2006, Chem. Commun. vol. 4 pp. 367-376). El carácter fibrilar mejora también la solubilidad de la emeraldina resultante en disoluciones acuosas.

Existe un notable interés en encontrar una manera de mejorar la conductividad de PANI conservando su estabilidad térmica y procesabilidad. Es conocido también en la literatura que es posible la combinación de PANI con determinados materiales carbonosos como por ejemplo nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono (CNTs) son objetos en la nanoescala relativamente nuevos, compuestos por una o varias hojas de grafeno enrolladas formando estructuras cilíndricas para dar lugar a lo que se denomina nanotubos de pared simple (SWNT del inglés single-walled carbon nanotubes) y nanotubos de pared múltiple (MWNT del inglés multiwalled carbon nanotubes). CNTs poseen propiedades estructurales, mecánicas, térmicas, electrónicas, y ópticas únicas y son de gran interés en aplicaciones en varios campos de alto interés tecnológico como son la nanoelectrónica, emisión de campo, dispositivos nanoelectromecánicos, sensores, materiales compuestos o plásticos funcionales.

Para muchas aplicaciones, especialmente para la fabricación de materiales compuestos de plásticos funcionales, es deseable poder ser capaces de dispersar los CNTs y mantener tales dispersiones para conseguir una buena homogeneidad del producto, minimizar los problemas de procesado y mejorar su calidad.

Existen materiales compuestos con PANI y CNT que fueron obtenidos mediante métodos de dispersión de CNT/PANI aplicando el tratamiento apropiado a los CNTs y su uso en polímeros aislantes. El proceso está basado en una mezcla de los dos constituyentes CNTs y PANI mediante una aproximación *ex-situ*. Este tipo de material se podría usar en impresión de circuitos electrónicos.

Por otra parte, en 2001 se describió un proceso de polimerización *in-situ*, de anilina en nanotubos, para la obtención del primer material compuesto PANI/CNTs, y el proceso de transferencia de carga entre nanotubos y polianilina a través de interacciones selectivas. Estos procedimientos se llevaron a cabo a temperaturas de unos -3°C (Cochet, M. et al., 2001, Chem. Commun., vol. 16, pp. 1450-1451).

Posteriormente, se describió la fabricación de un material compuesto soluble CNT/PANI altamente funcional a temperaturas por debajo de 0°C (In het Panhuis M., et al., 2005, J. Phys. Chem. B, vol. 109, pp. 22725-22729). Este composite, constituido por polianilina en su forma base y nanotubos de carbono, era soluble en NMP (N-metil-2-pirrolidinona). El material compuesto, PANI/CNTs, en polvo presentaba conductividad tanto en su forma base como sal, dando valores de conductividad a temperatura ambiente de aproximadamente 1 S/cm, conductividad que estaba determinada por la red de percolación de los nanotubos en el material compuesto.

30 **EXPLICACION DE LA INVENCION**

La presente invención describe un proceso de polimerización *in-situ* de monómeros, preferiblemente anilina, sobre nanotubos de carbono obteniéndose un material compuesto (sal de polianilina fibrilar en su forma conductora (emeraldina) y nanotubos de carbono) con contenidos de nanotubos de hasta incluso más del 50 % en peso (hasta un 70% en peso), que es altamente dispersable y estable en soluciones acuosas. Además, la

invención versa sobre dispersiones acuosas de esta composición. Asimismo, el material obtenido es conductor eléctrico, tiene mejor estabilidad térmica que la sal de polianilina sin nanotubos y es fluorescente.

5 En la producción de estos materiales está implicada una combinación de condiciones de reacción, como la irradiación por ultrasonidos de las dispersiones, la temperatura controlada en una polimerización *in situ* de anilina en presencia de nanotubos, la adición rápida del oxidante, además, el tamaño nanométrico de estas estructuras de nanotubos también permite que las
10 composiciones de la presente invención sean altamente dispersables y estables en agua, aún con alto contenido de nanotubos.

Además, el nuevo nanocomposite nanoestructurado tiene elevada estabilidad
15 contra la deprotonación en comparación con el polímero sólo, debido a la propia interacción de nanotubos con el polímero.

Este proceso de síntesis se deja transferir a otros derivados de polianilina y otros tipos de polímeros conductores, como por ejemplo politiofeno, polipirrol, poli(sulfuro de fenileno) o sus posibles mezclas.
20

Por lo tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento (a partir de ahora procedimiento de la invención) de obtención de una composición de nanotubos de carbono y polímero, que comprende:

- 25 a. sonicación de una dispersión de nanotubos de carbono en un disolvente ácido;
- b. adición de monómeros en la dispersión del paso (a);
- c. adición rápida de un iniciador de radicales a la dispersión del paso (b), manteniendo la mezcla obtenida a una temperatura de entre 0°C y 40°C, preferiblemente entre 15 y 25°C, durante un tiempo, que
30 puede ser de entre 30min y 24horas.

La agitación mediante irradiación de ultrasonidos (sonicación) continúa en los pasos (b) y (c).

35 Por “adición rápida” se entiende la adición de una vez, no gota a gota, del iniciador de radicales.

La sonicación se puede llevar a cabo a una potencia de irradiación de entre 5-3000W siendo el intervalo preferido el de 10-100W.

5 El polímero de la presente invención es un material conductor de electricidad seleccionado del grupo que comprende polianilina o sus derivados, politiofeno o sus derivados, polipirrol o sus derivados, poli(sulfuro de fenilo) o sus derivados, o cualquiera de sus mezclas. Entendiendo por "mezclas", en este caso concreto, a más de un polímero y/o un derivado de cualquier polímero. Preferiblemente el polímero es polianilina, y consecuentemente su monómero
10 es anilina, o sus derivados.

En el estado de la técnica anterior se suelen usar surfactantes o bien para dispersar los nanotubos de carbono en agua o bien para producir nanofibras de PANI. Sin embargo, el procedimiento de la invención se lleva a cabo en
15 ausencia de surfactante, consiguiendo mediante dicho procedimiento que las nanoestructuras de polianilina y los nanotubos de carbono se encuentren bien dispersos en la matriz sin surfactante.

Una realización preferida del procedimiento de la invención, además
20 comprende:

d. filtrar, lavar y secar el compuesto de nanotubos de carbono y polímero, preferiblemente polianilina, obtenido en el paso (c).

El disolvente ácido es un ácido inorgánico prótico soluble en agua que se
25 selecciona del grupo que comprende: ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido bórico (HBO₃), ácido fluorhídrico (HF), ácido bromhídrico (HBr), ácido iodhídrico (HI), ácido perclórico (HClO₄), ácido periódico (HIO₄), ácido tetrafluorobórico (HBF₄) o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, el ácido es HCl.

30 Preferiblemente la concentración de disolvente ácido es de entre 0.001M a 5M.

Los nanotubos de carbono pueden ser nanotubos de carbono de capa única (SWNTs) o de capa múltiple (MWNTs), producidos por los métodos de
35 descarga por arco eléctrico, de deposición de vapor químico (CVD)-(incluyendo HiPCO), de ablación láser o por cualquier combinación de ellos.

Preferiblemente los nanotubos que se utilizan en el procedimiento de la invención son de capa múltiple.

5 La cantidad de nanotubos de carbono en la dispersión puede ser de hasta un 60-70% en peso con respecto al polímero, preferiblemente a la polianilina. A pesar de su alta concentración de nanotubos, el conjunto continúa dispersándose sin producirse aglomerados.

10 Normalmente, en el estado de la técnica se describen composiciones de este tipo con porcentajes de nanotubos por debajo del 5% con respecto al polímero, porque a partir de concentraciones superiores enseguida se aglomeran y no se dispersa bien en la matriz.

15 Preferiblemente la cantidad de nanotubos de carbono es de entre 0,001% y 60% en peso con respecto al monómero inicial, preferiblemente a la anilina inicial.

20 La anilina utilizada en el procedimiento de la invención puede ser anilina substituida o no substituida, con un intervalo de concentración que puede ser de entre 0.001g/ml y 0.2g/ml con respecto a la dispersión del paso (a).

Los iniciadores de radicales son sales inorgánicas oxidantes solubles en agua, donde el oxidante se selecciona del grupo que comprende peroxodisulfato amónico ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2eq.redox (número de equivalentes redox por mol de oxidante)), peroxodisulfato potásico ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2eq.redox), tricloruro de hierro (FeCl_3 , 1eq.redox), tricloruro de cobalto (CoCl_3 , 1eq.redox), agua oxigenada (H_2O_2 , 2eq.redox), sulfato de cobre (CuSO_4 , 2eq.redox), cloruro de cobre (CuCl_2 , 2eq.redox), permanganato potásico (KMnO_4 , 3eq.redox), clorato potásico (KClO_3 , 6eq.redox), clorato sódico (NaClO_3 , 6eq.redox), dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 6eq.redox), dicromato amónico ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 6eq.redox), peryodato sódico (NH_4IO_4 , 8eq.redox), peryodato amónico (NaIO_4 , 8eq.redox) o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente los oxidantes son peroxodisulfato amónico, tricloruro de hierro, sulfato de cobre o peryodato amónico, y más preferiblemente peroxodisulfato amónico.

35 La concentración de iniciadores puede ser de entre 0.001g/ml y 0.2g/ml con respecto al total de la dispersión. En esta dispersión el número de equivalentes

redox de oxidante, por mol de monómero, puede ser de entre 0.05 y 4 equivalentes redox por mol.

5 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a una composición obtenible por el procedimiento de la invención (a partir de ahora composición de la invención).

10 La composición de la invención resulta mucho más dispersable que los propios nanotubos, preferiblemente MWNTs, con lo que el polímero, y más particularmente PANI, actúa aquí como un eficiente vector para la dispersión de MWNTs. Esto convierte a la composición de la invención en un buen material para la mejora del procesado de los nanotubos de carbono, con la ventaja de preservar las propiedades y funcionalidad de los polímeros conductores.

15 En estas nanocomposiciones de polianilina-nanotubos de carbono obtenidas mediante el procedimiento de la invención, la polianilina está en forma de sal emeraldina (su forma conductora) y tiene a su vez morfología nanoestructurada.

20 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a una dispersión acuosa que comprende la composición de la invención.

25 En esta invención se presenta por primera vez la síntesis de un composite de PANI con CNTs, en el cual la polianilina preserva una morfología a escala nanométrica, y que además resulta dispersable en disoluciones acuosas. Esto permite mejoras en el procesado de dicho composite que puede ser aprovechado en diversas aplicaciones en campos tales como textiles, tintas y aditivos funcionales, electrónica con plásticos, biomateriales, etc.

30 De un modo más genérico, se demuestra que el procedimiento de la invención resulta una manera eficiente de obtener dispersiones en agua estables de los propios nanotubos de carbono, lo que ya de por sí constituye un gran avance en el procesado y purificación de dicho material.

35 Para muchas aplicaciones, es altamente deseable tener composiciones de un polímero conductor y CNT, preferiblemente PANI/CNT, solubles en agua,

homogéneas y estables. Y como consecuencia de esta dispersabilidad en agua, existen:

5 -Nuevas oportunidades para procesar nanocomposite polímero-nanotubos en películas, fibras, o como aditivo en diversas matrices como polímeros, pinturas, tintas, y procesos de impresión para circuitos/dispositivos electrónicos, procesos de impregnación de textiles, bioaplicaciones, entre otras.

10 -Nuevas oportunidades para el uso de nanotubos de carbono en sistemas acuosos como por ejemplo pinturas, tintas, procesos de impresión, circuitos/dispositivos electrónicos y bioaplicaciones.

15 Así, un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso de la composición de la invención o de la dispersión de la invención, en pinturas, tintas y colorantes, procesos de impresión, circuitos o dispositivos electrónicos o en bioaplicaciones.

20 De esta forma, la composición de la invención puede ser utilizada fácilmente para preparar aditivos funcionales para pinturas, tintas y colorantes, para preparar películas y fibras de uso especial en dispositivos de electrónica plástica y optoelectrónica, para preparar recubrimientos anticorrosivos.

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

30 **BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS**

35 **FIG. 1.-** Muestran las imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los composites en polvo de: FIG.1A y FIG.1B: PANI; FIG.1C y FIG.1D: PANI/5M; FIG.1E y FIG.1F: PANI/10M; FIG.1G y FIG.1H: PANI/30M; FIG.1I y FIG.1J: PANI/50M.

FIG. 2.- Muestran las imágenes por microscopía electrónica de transmisión

(TEM) de los composites en polvo de: FIG.2A: PANI; FIG.2B: PANI/5M; FIG.2C: PANI/10M; FIG.2D: PANI/30M.

FIG. 3.- Muestran los datos obtenidos mediante espectrometría de Infrarrojo de los composites en polvo de: FIG.3A: PANI; FIG.3B: PANI/10M; FIG.3C: PANI/30M; FIG.3D: PANI/50M.

FIG. 4.- Muestran los datos obtenidos mediante espectrometría Raman de los composites en polvo de: FIG.4A: PANI; FIG.4B: MWNT; FIG.4C: PANI/50M; FIG. 4D: Los tres anteriores.

FIG. 5.- Muestran los datos obtenidos mediante espectrometría de absorción ultravioleta visible de los composites dispersos en agua y HCl 0.001M de: FIG.5A: PANI; FIG.5B: PANI/5M; FIG.5C: PANI/30M.

15

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de la invención y la composición que se obtiene mediante dicho procedimiento.

EJEMPLO 1

25

Los nanotubos de carbono de capa múltiple (MWNTs) fueron preparados por el método de descarga en arco eléctrico. Se sublimaron barras de grafito puro a un voltaje de 25V manteniendo una intensidad de corriente de 60A bajo una atmósfera de Helio de 66kPa. La parte interna del depósito catódico fue recogida y empleada sin realizar ninguna purificación posterior, este material estaba formado casi exclusivamente por MWNTs con longitudes de varias micras y diámetros entre 20 y 50nm.

15mg de MWNTs fueron dispersados por sonicación en 20ml de disolución acuosa de HCl 1M durante 10 minutos. Se añadieron 0.3ml de anilina destilada (99.5%, Scharlau Chemie, España) y fueron dispersados mediante sonicación durante otros 10 minutos a 15°C. Se añadieron rápidamente 20ml de una

35

disolución de 0.32g de peroxodisulfato amónico (APS, 98%, Sigma-Aldrich) en HCl 1M. La mezcla de reacción a partir de entonces fue mantenida bajo sonicación de ultrasonidos de 50W de potencia, a una temperatura dentro del intervalo de 15 a 20°C durante 2 horas.

5

Pasado ese tiempo se filtró la mezcla y el precipitado de color verde oscuro fue lavado repetidas veces con HCl 1M y acetona. Finalmente el producto fue secado en vacío a temperatura ambiente durante 24 horas.

10 El material obtenido puede ser fácilmente dispersado en cantidades variables de agua mediante un corto periodo (en torno a los 3 minutos) de sonicación. La estabilidad de estas dispersiones depende de la proporción de MWNTs en el material compuesto.

15 **EJEMPLO 2**

90mg de nanotubos de carbono de capa múltiple (MWNTs) producidos según el método detallado en el EJEMPLO 1 fueron dispersados en 10ml de disolución acuosa de HCl 0.5M junto con 0.3ml de anilina durante 20 minutos a temperatura ambiente. La temperatura de esta dispersión fue ajustada a 15°C mediante un baño de ultrasonidos termostatzado. Se añadió en una vez 10ml de una disolución de 0.5g de FeCl₃ hexahidrato en HCl 0.5M. La reacción fue mantenida a temperatura constante dentro del intervalo 15 a 25 °C y bajo sonicación de 60W de potencia durante 1 hora.

25

Pasado ese tiempo se filtró la mezcla y el precipitado de color verde oscuro fue lavado repetidas veces con HCl 0.5M hasta eliminar completamente los restos de oxidante y posteriormente con acetona. Finalmente el producto fue secado en vacío a temperatura ambiente durante 24 horas.

30

El material obtenido fue fácilmente dispersado en cantidades variables de agua mediante un corto periodo (en torno a los 3 minutos) de sonicación. La estabilidad de estas dispersiones depende de la proporción de MWNTs en el material compuesto.

35

EJEMPLO 3

Los análisis elementales de los productos fueron realizados en un analizador Termo Flash EA 1112 y los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza Setaram TG-DTA 92, quemando muestras de 10mg bajo un flujo de aire de 50ml por minuto con una rampa de calentamiento de 3°C por minuto.

5 La tabla 1 muestra los resultados de los análisis elementales de C, H, N y O, la pérdida de peso correspondiente a nanotubos obtenida por TGA y el rendimiento de la polimerización con respecto a la anilina.

La nomenclatura de las muestras hace referencia a la proporción en peso de MWNTs respecto a la cantidad de anilina empleada inicialmente en la polimerización, así PANI no contiene nanotubos, PANI/5M contiene un 5% de nanotubos, PANI/10M un 10%, PANI/30M un 30% y PANI/50M un 50%.

10

Tabla 1

	Análisis Elemental				TGA CNT pérdida de peso por TGA, (Tmáx. derivada)	PANI Rdto. (%)
	%C	%H	%N	%O		
MWNTs	99.99	0.00	0.00	0.00	99.5 % (880 °C)	-
PANI	60.90	4.98	12.48	7.77	-	25%
PANI/5M	66.20	4.24	10.71	8.05	13.6 % (798 °C)	28%
PANI/10M	65.94	3.94	8.98	7.27	23.5 % (806 °C)	29%
PANI/30M	80.38	2.44	6.85	5.64	47.1 % (819 °C)	31%
PANI/50M	82.66	1.80	4.60	3.15	61.6 % (835 °C)	30%

15 La presencia de nanotubos en la polimerización parece afectar al rendimiento de la misma, como puede ser observado en la Tabla 1. El incremento de la cantidad de MWNTs induce un ligero aumento en la cantidad de PANI obtenida. Es destacable que el mismo método que conduce a la formación de nanofibras de PANI produce composites homogéneos con un alto contenido en MWNTs (hasta 62%).

20

Las termogravimetrías efectuadas con estos materiales mostraron el patrón típico de descomposición asociado a polianilina dopada con HCl, con una pérdida de agua hasta los 100°C y una descomposición de las cadenas de polianilina entre 280 y 620 °C. Los materiales compuestos presentaron una oxidación de los MWNTs que sucedió a menores temperaturas que en el caso

25

de las muestras de MWNTs puras, como se muestra en la Tabla 1. Este fenómeno indica la interacción existente entre la PANI y los MWNTs, mostrando la buena dispersión de éstos últimos en la matriz polimérica.

5 Muestras en polvo de los productos fueron observadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio Hitachi S3400N y por microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un JEOL JSM-6400. La espectrometría Raman fue realizada en un equipo de la marca Horiba Jovin-Yvon. La espectrometría de Infrarrojo se efectuó incorporando el material en
10 polvo en pastillas de KBr.

Las imágenes de SEM (FIG.1) ilustran claramente la morfología nanométrica de estas composiciones. Los MWNTs se presentaban en un gran intervalo de diámetros y longitudes, aunque en todos los casos mantenían la estructura
15 recta y sin defectos propia de los nanotubos producidos por descarga en arco eléctrico. En el caso de la polianilina se observaron pequeñas partículas alargadas de unos 100nm de diámetro, como se puede observar en las FIG. 1A y 1B y en la FIG. 2A que corresponde a una imagen de TEM. Esta morfología es la correspondiente a la PANI nanofibrilar, que ha sido sintetizada y
20 caracterizada repetidas veces, aunque las nanofibras aquí mostradas muestran un aspecto mucho menos alargado y una mayor homogeneidad en cuanto a tamaños de partícula se refiere. El tamaño nanométrico sin duda favorece la dispersabilidad de estos materiales. Los composites presentan un nuevo tipo de nanoestructura que coexiste con las nanofibras de PANI, en la que los
25 MWNTs se encuentran parcialmente recubiertos por PANI formando estructuras cilíndricas de unos 300nm de diámetro (FIG. 1C). Como se puede observar en las imágenes de TEM (FIG. 2B, 2C y 2D), estos cilindros suelen albergar más de un único nanotubo, orientados paralelamente. Estas imágenes permiten apreciar la homogeneidad de los materiales compuestos, que son
30 capaces de formar dispersiones estables para contenidos de hasta el 50% en CNT. La presencia de estas nanoestructuras explica el papel de vector para la dispersión de CNTs que ejerce la polianilina en los composites, al encontrarse los nanotubos difícilmente dispersables recubiertos por una capa de polianilina hidrofílica.

35

El espectro de infrarrojo obtenido a partir de muestras sólidas de composites de PANI nanoestructurada se corresponde bien con el espectro propio de PANI en

el estado de emeraldina sal, como se ve en las Figuras 3A-3D. Aquí los nanotubos no producen ningún cambio en las intensidades o frecuencias de las absorciones de infrarrojo, ya que los MWNTs por sí mismos no presentan ninguna absorción característica en esa zona. Los espectros presentan el efecto 'Fano' característico de polianilinas dopadas.

Los espectros Raman para los MWNTs muestran las bandas típicas para MWNTs de arco bien grafitizados, como se aprecia en la FIG. 4B. La intensidad relativa de la banda G situada a 1582cm^{-1} en relación con la banda D situada a 1353cm^{-1} tiene un valor de 7.88, lo cual indica la alta grafitización de los nanotubos producidos. Para la PANI nanoestructurada el espectro Raman es el típico de la polianilina en estado emeraldina sal, con las absorciones más intensas a 1168, 1488 y 1583cm^{-1} , esta última absorción coincide con la de mayor intensidad en el caso de los MWNTs. Esto hace que la presencia de MWNTs en los composites sólo pueda ser detectada en los materiales con mayor proporción de MWNTs, tal como se ve en la FIG. 4C, la presencia de nanotubos se hace patente por la aparición de la banda en torno a 2700cm^{-1} y un aumento de la intensidad relativa del pico en torno a 1580cm^{-1} .

20 EJEMPLO 4

Dispersiones acuosas de los materiales se consiguieron por simple sonicación de los productos obtenidos en polvo en agua o disoluciones acuosas de HCl 1mM durante 5 min. Estas dispersiones se analizaron por espectrometría de absorción UV-Vis. La estabilidad de estas dispersiones se evaluó dejándolas en reposo, tomando alícuotas de la parte superior de las dispersiones cada cierto tiempo y analizándolas por espectrometría de absorción UV-Vis y análisis elemental.

30 La estabilidad de las dispersiones acuosas de PANI nanoestructurada y de sus composites con MWNTs es notablemente alta. Unos pocos minutos de sonicación fueron suficientes para conseguir dispersiones homogéneas con la estabilidad suficiente como para ser procesadas y caracterizadas por espectrometría de absorción UV-Vis. Los espectros de absorción tanto de PANI como de los composites concuerdan con los espectros encontrados en literatura de dispersiones de nanopartículas de PANI, como se puede observar en las Figuras 5A, 5B y 5C. En las dispersiones realizadas en agua destilada

se observó un fenómeno de deprotonación de la polianilina, por lo que para obtener el espectro de PANI en su estado protonado, las dispersiones deben ser realizadas en medio ácido. En este caso una concentración de HCl 1mM fue suficiente, siendo estas dispersiones estables durante días e incluso
5 semanas.

El efecto de deprotonación de PANI y sus composites depende de la concentración de la muestra, así las dispersiones de concentración baja son rápidamente transformadas en emeraldina base. Los espectros obtenidos de
10 estas dispersiones de emeraldina base no difieren mucho de los de las disoluciones de emeraldina base pura, con máximos de absorción situados a 351 y 696nm. El aspecto más ancho de las bandas de absorción en los espectros de los composites es indicativo de la menor homogeneidad de estas dispersiones. De hecho la estabilidad de las dispersiones acuosas en forma
15 emeraldina base es notablemente más baja que las dispersiones en la forma de emeraldina sal. Los MWNTs presentes en los composites afectan a la cinética de la reacción de deprotonación, siendo ésta más lenta para mayores proporciones de nanotubos en el material disperso. Los materiales deprotonados, es decir, en forma de emeraldina base, resultan solubles en
20 NMP tal y como lo son los materiales compuestos con MWNTs sintetizados por otros métodos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de una composición de nanotubos de carbono y polímero, que comprende:
 - 5 a. sonicación de una dispersión de nanotubos de carbono en un disolvente ácido;
 - b. adición de monómeros en la dispersión del paso (a); y
 - c. adición rápida de un iniciador de radicales a la dispersión del paso (b), manteniendo la mezcla obtenida a una temperatura de entre 0°C
 - 10 y 40°C, continuando con la sonicación en los pasos (b) y (c).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende:
 - d. filtrar, lavar y secar la composición de nanotubos de carbono y el
 - 15 polímero obtenida en el paso (c).

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el polímero es conductor de electricidad seleccionado del grupo que comprende polianilina o sus derivados, politiofeno o sus derivados, polipirrol o sus derivados, poli(sulfuro de fenilo) o sus derivados, o cualquiera de sus
- 20 mezclas.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el polímero es polianilina (y su monómero anilina) o sus derivados.

- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la temperatura de la reacción en el paso (c) es de entre 15 y 25°C.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el disolvente ácido se selecciona del grupo que comprende: ácido clorhídrico
- 30 (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido bórico (HBO₃), ácido fluorhídrico (HF), ácido bromhídrico (HBr), ácido iodhídrico (HI), ácido perclórico (HClO₄), ácido periódico (HIO₄), ácido tetrafluorobórico (HBF₄) o cualquiera de sus combinaciones.

- 35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la concentración de disolvente ácido es de entre 0.001M a 5M.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde los nanotubos de carbono se seleccionan de entre nanotubos de carbono de capa única (SWNTs) o de capa múltiple (MWNTs).
- 5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde los nanotubos de carbono son de capa múltiple.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde los nanotubos de carbono son producidos por los métodos de descarga por arco eléctrico, de deposición de vapor químico (CVD)-(incluyendo HiPCO), de ablación láser o por cualquier combinación de ellos.
- 10 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la cantidad de nanotubos de carbono es de hasta un 70% en peso con respecto a la anilina inicial.
- 15 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la cantidad de nanotubos de carbono es de entre 0,001% y 60% en peso con respecto a la anilina inicial.
- 20 13. Procedimiento según la reivindicación 4, donde la polianilina está en forma de sal emeraldina y nanoestructurada.
- 25 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el iniciador de radicales es un oxidante seleccionado del grupo que comprende peroxodisulfato amónico ((NH₄)₂S₂O₈), peroxodisulfato potásico (K₂S₂O₈), tricloruro de hierro (FeCl₃), tricloruro de cobalto (CoCl₃), agua oxigenada (H₂O₂), sulfato de cobre (CuSO₄), cloruro de cobre (CuCl₂), permanganato potásico (KMnO₄), clorato potásico (KClO₃), clorato sódico (NaClO₃), dicromato potásico (K₂Cr₂O₇), dicromato amónico ((NH₄)₂Cr₂O₇), peryodato sódico (NH₄IO₄), peryodato amónico (NaIO₄) o cualquiera de sus combinaciones.
- 30 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde la concentración de iniciadores es de entre 0.001g/ml y 0.2g/ml con respecto al total de la dispersión.
- 35

16. Composición obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
- 5 17. Dispersión acuosa que comprende la composición según la reivindicación 16.
18. Uso de la composición según la reivindicación 16 o de la dispersión según la reivindicación 17, en pinturas, tintas, procesos de impresión, circuitos o dispositivos electrónicos o en bioaplicaciones.

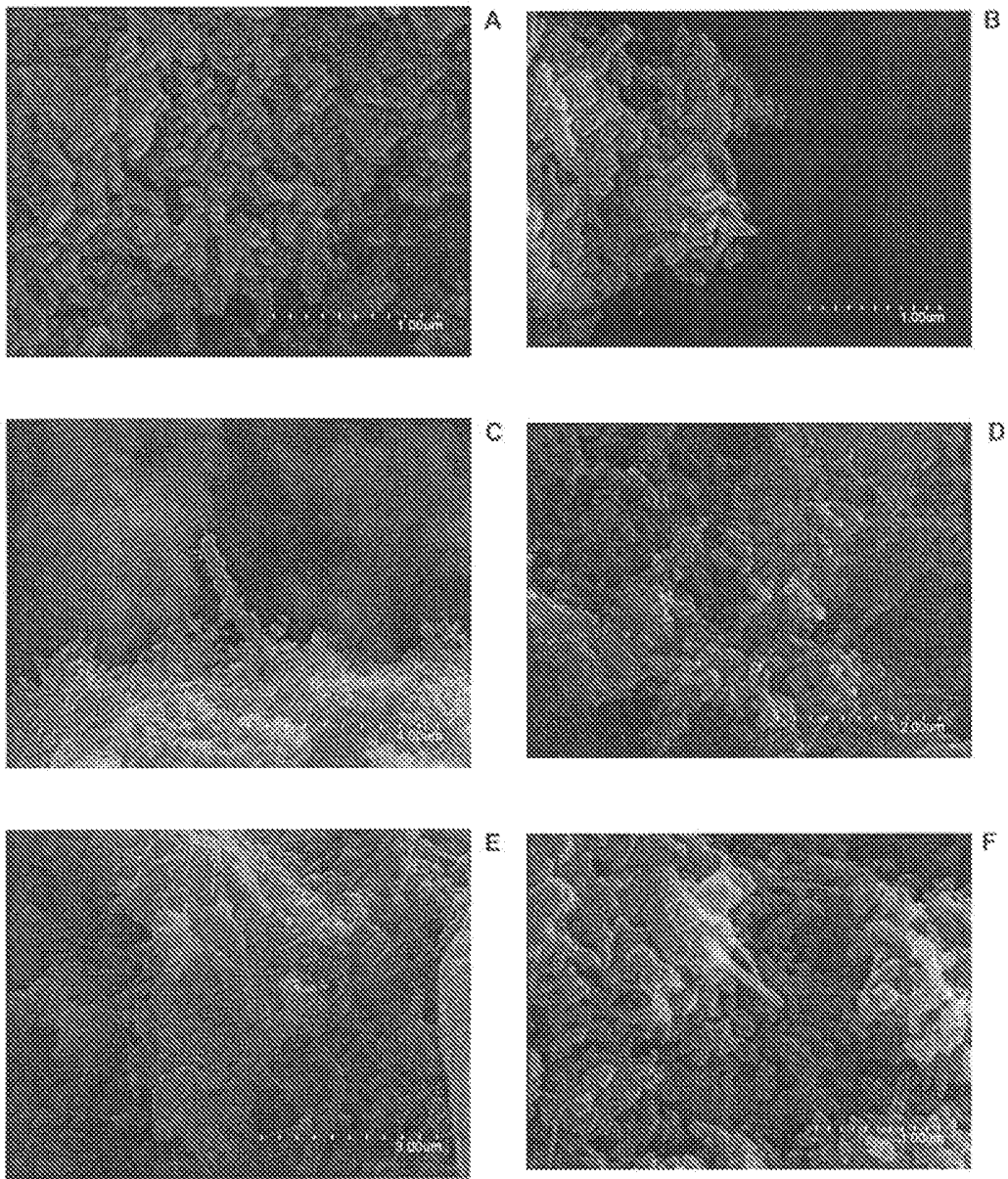


FIG. 1

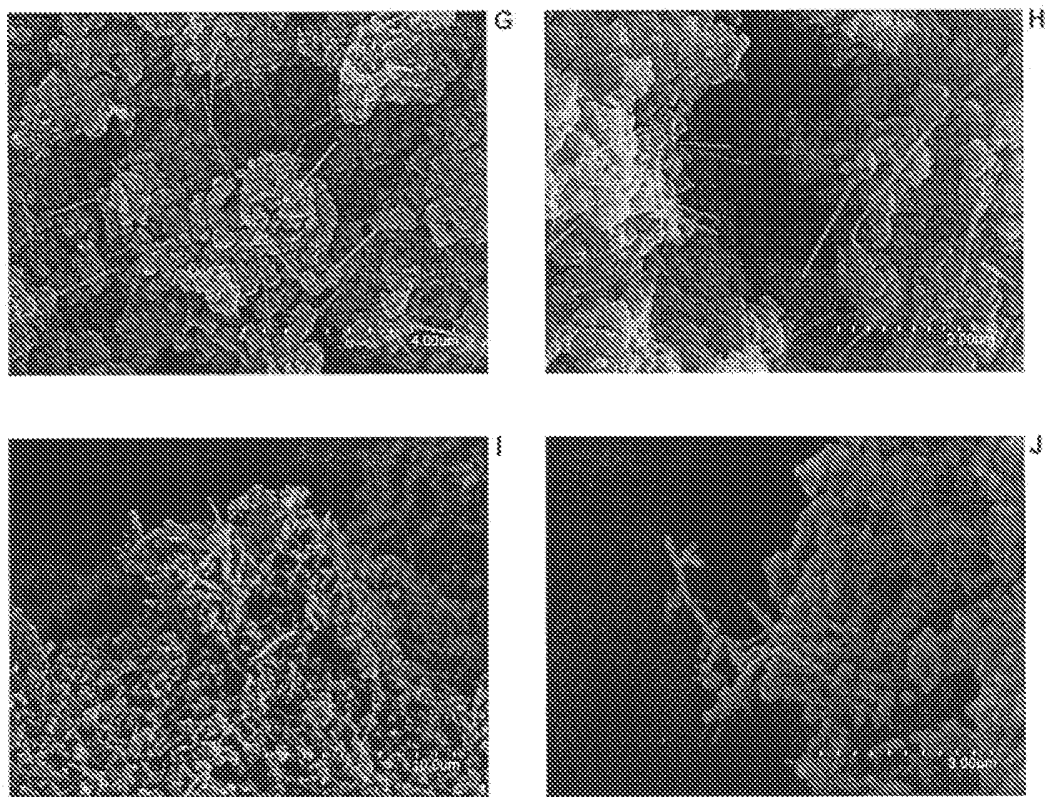


FIG. 1 (Cont.)

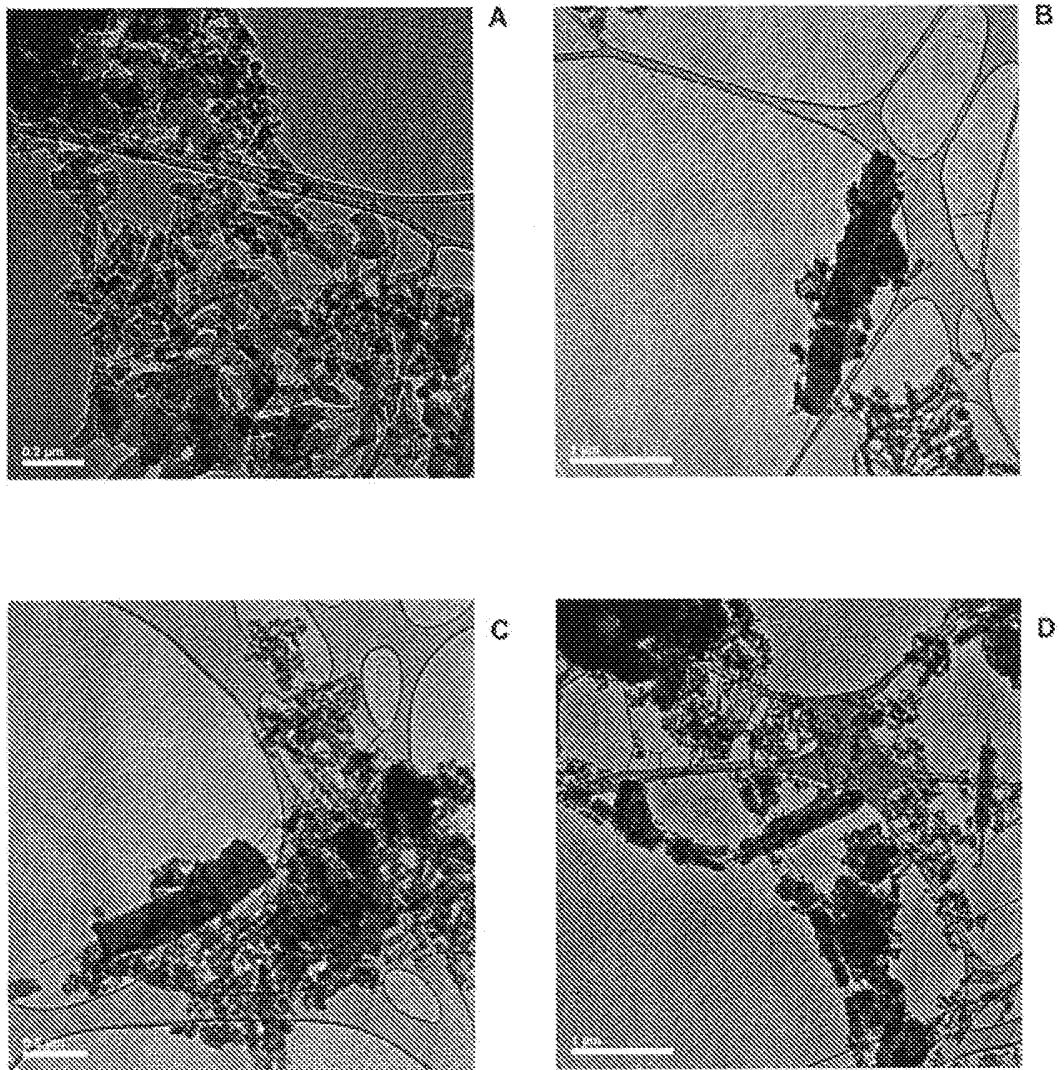


FIG.2

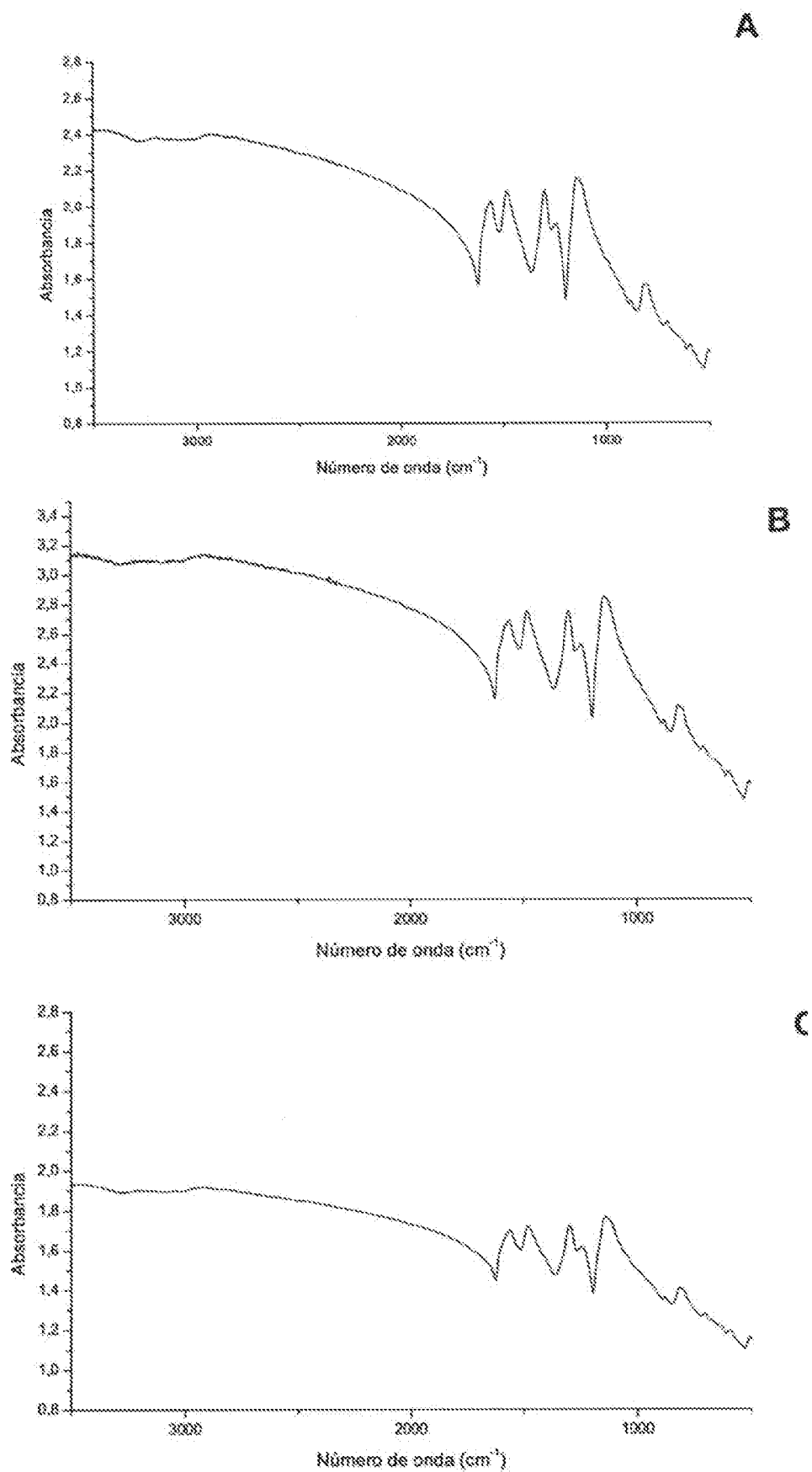


FIG. 3

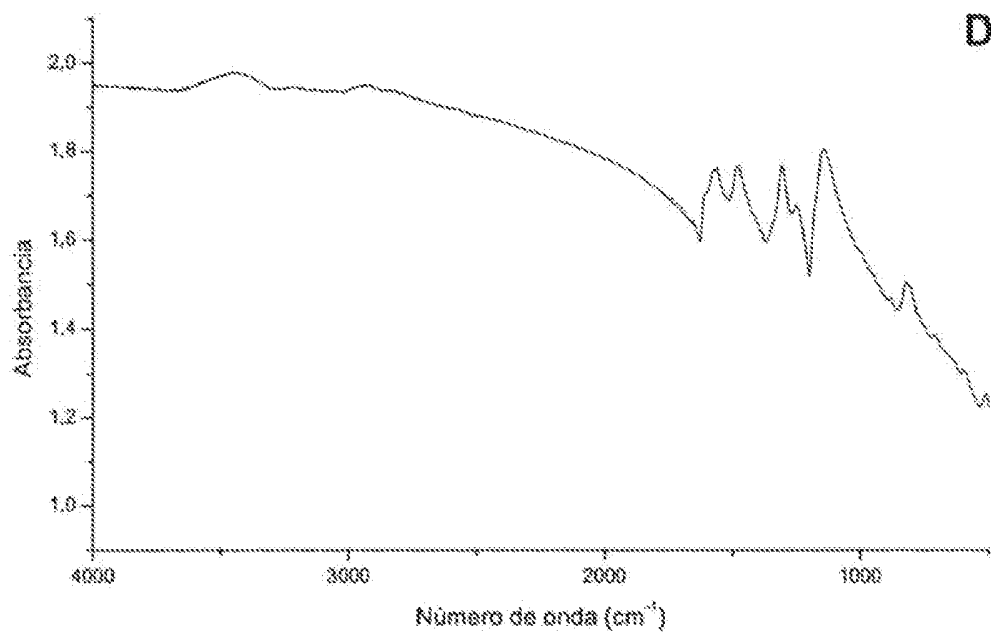


FIG. 3 (Cont.)

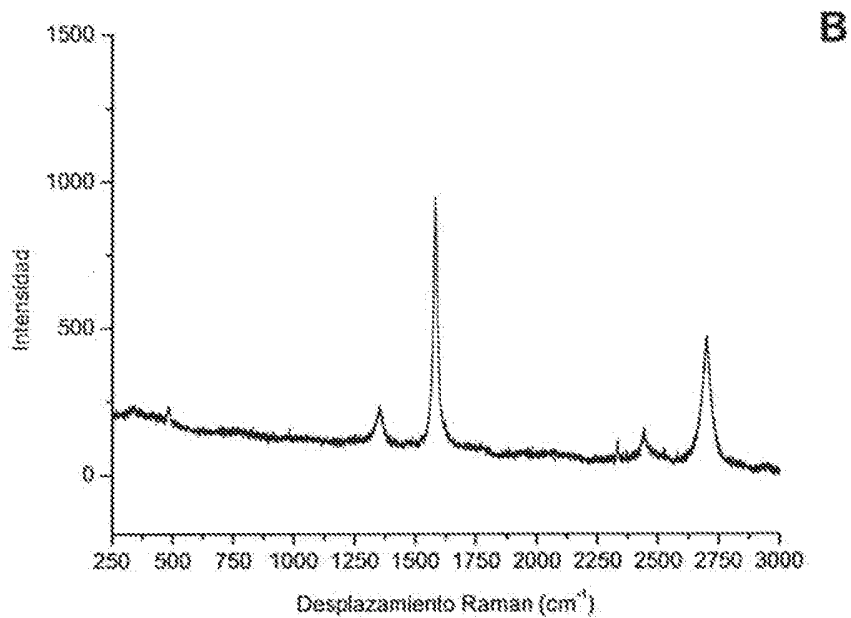
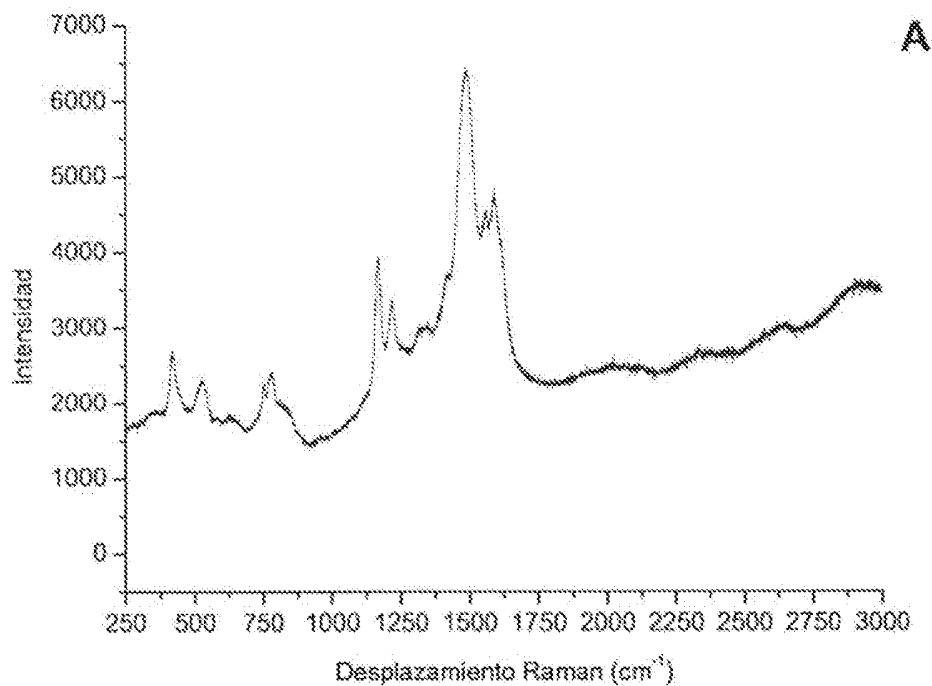


FIG. 4

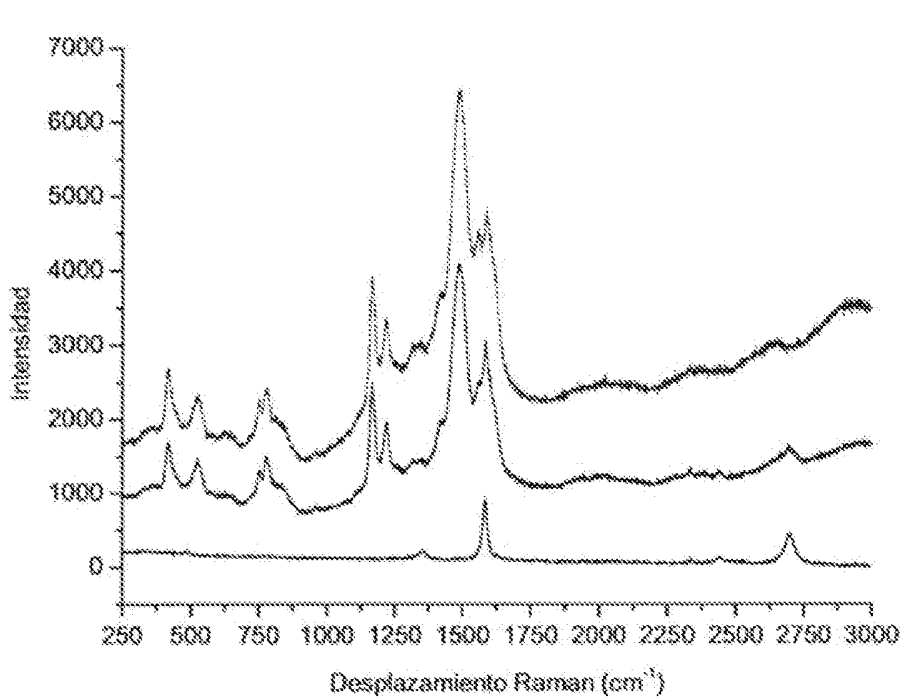
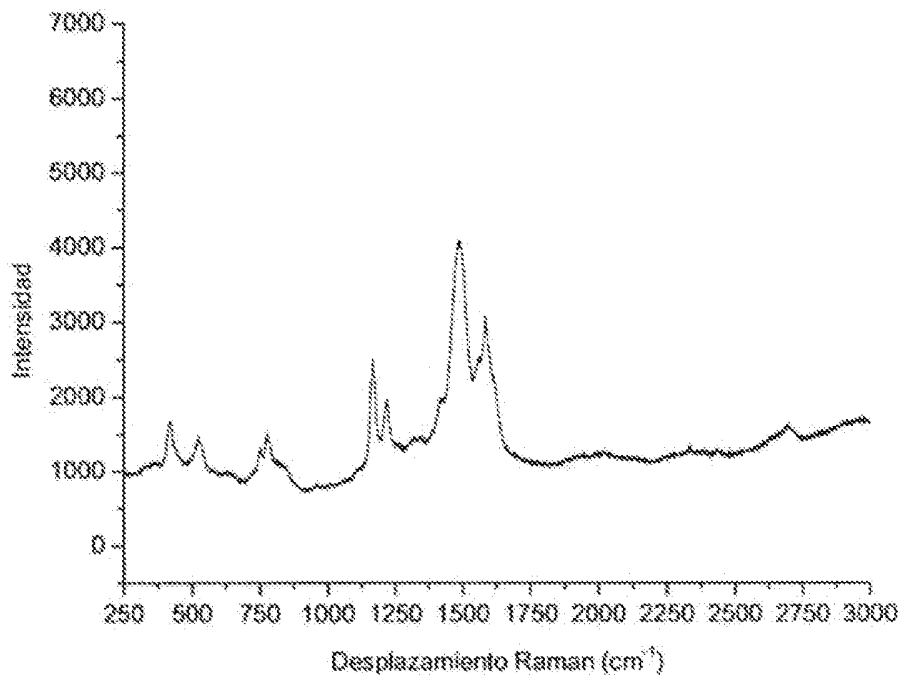


FIG. 4 (Cont.)

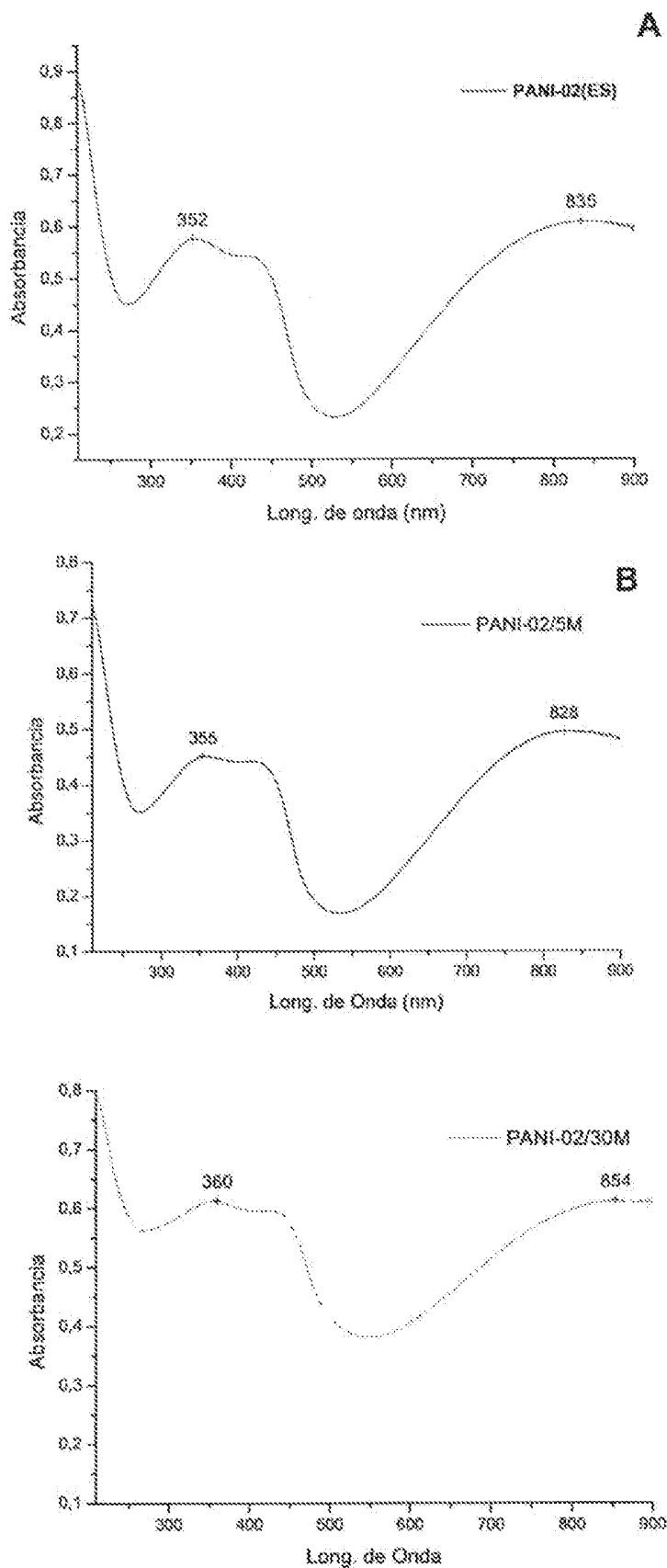


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/070021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K, C08G, H01B, B82B

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

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

INVENES,EPODOC, WPI, NPL, XPESP, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	Jiménez, P. et al. "Nanofibrilar polyaniline: Direct route to carbon nanotube water dispersions of high concentration". <i>Macromolecular Rapid Communications</i> , 2009 (published on line 21/01/2009), Volumen 30, pages 418-422.	1-18
Y	Dong, B. et al. "Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor". <i>Materials Science and Engineering B</i> , 2007, Volume 143, pages 7-13 (see experimental).	1-18
Y	Huang, J. et al. "The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline". <i>Chemical Communications</i> , 2006, Volume 4, pages 367-376 (see page 370, column 2, paragraph 3; page 371).	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24.April.2009 (24.04.2009)

Date of mailing of the international search report

(19/05/2009)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

M. del Carmen Bautista Sanz

Telephone No. +34 91 349 8553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2009/070021

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Fan, J. et al. "Synthesis, characterizations, and physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole". Journal of Applied Polymer Science, 1999, Volume 74, pages 2605-2610 (see Experimental).	1-18
Y	Cochet, M. et al. "Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "in situ", polymerisation and charge tranfer through site-selective interaction". Chemical Communications, 2001, Volume 16, pages 1450-1451 (see page 1450, column 1).	1-18
P,Y	Yilmaz, F. et al. "Conducting polymer composites of multiwalled carbon nanotube filled doped polyaniline". Journal of Applied Polymer Science, 2009 (published on line 13/10/2008), Volumen 11, pages 680-684 (see Experimental).	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2009/070021

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 3/04 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ ES 2009/070021

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08K, C08G, H01B, B82B

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

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES,EPODOC, WPI, NPL, XPESP, CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
P,X	Jiménez, P. et al. "Nanofibrillar polyaniline: Direct route to carbon nanotube water dispersions of high concentration". Macromolecular Rapid Communications, 2009 (publicado en línea 21/01/ 2009), Volumen 30, páginas 418-422.	1-18
Y	Dong, B. et al. "Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor". Materials Science and Engineering B, 2007, Volumen 143, páginas 7-13 (Ver experimental).	1-18
Y	Huang, J. et al. "The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline". Chemical Communications, 2006, Volumen 4, páginas 367-376 (Ver página 370, column 2, párrafo 3; página 371).	1-18

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

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

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

24.Abril.2009 (24.04.2009)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

19 de Mayo de 2009 (19/05/2009)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

M. del Carmen Bautista Sanz

N° de teléfono +34 91 349 8553

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/070021

C (continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
Y	Fan, J. et al. "Synthesis, characterizations, and physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole". Journal of Applied Polymer Science, 1999, Volumen 74, páginas 2605-2610 (Ver Experimental).	1-18
Y	Cochet, M. et al. "Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "in situ", polymerisation and charge tranfer through site-selective interaction". Chemical Communications, 2001, Volumen 16, páginas 1450-1451 (Ver página 1450, columna 1).	1-18
P,Y	Yilmaz, F. et al. "Conducting polymer composites of multiwalled carbon nanotube filled doped polyaniline". Journal of Applied Polymer Science, 2009 (publicado en línea 13/10/2008), Volumen 11, páginas 680-684 (Ver Experimental).	1-18

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C08K 3/04 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)