

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 595**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/00** (2006.01)

**B29C 70/88** (2006.01)

**B29C 70/02** (2006.01)

**C08J 5/06** (2006.01)

**C08J 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2018 PCT/GB2018/051236**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2018 WO18206938**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2018 E 18725593 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 3609950**

54 Título: **Materiales de moldeo compuestos**

30 Prioridad:

**09.05.2017 GB 201707428**

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

**15.11.2024**

73 Titular/es:

**UNIVERSAL MATTER GBR LIMITED (100.0%)  
Wilton Innovation Centre  
Redcar, Yorkshire TS10 4RF, GB**

72 Inventor/es:

**BLATHERWICK, NIGEL ASHLEY;  
SHARP, MATTHEW DAVID y  
WEAVER, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

**ES 2 987 595 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

Materiales de moldeo compuestos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a materiales de moldeo compuestos ("composite") y en particular a la fabricación de materiales de moldeo compuestos reforzados con fibra que comprenden grafeno o grafito.

## 10 Antecedentes

Los materiales compuestos reforzados con fibra (FRC) se utilizan ampliamente en muchos sectores de fabricación, especialmente en la fabricación de estructuras ligeras/de alta resistencia, debido a su peso relativamente ligero y a sus características de altas resistencia y rigidez específicas en el plano.

15 Los FRC poseen normalmente una estructura laminada formada por una pluralidad de capas de refuerzo de fibra consolidadas dentro de una resina de matriz. Es dentro de los planos de las capas de refuerzo de fibra donde se encuentran la resistencia y la rigidez en el plano. No obstante, en comparación con las ventajosas propiedades en el plano de los FRC, sus propiedades fuera del plano (a través del espesor) muestran deficiencias, presentando vulnerabilidad a la deslaminación, ya sea desde los bordes o como resultado de cargas o daños externos, y a la posterior propagación, lo que pone en peligro su funcionalidad, su integridad general, y da lugar, potencialmente, a fallas catastróficas.

20 Se han desarrollado varios enfoques para mejorar la resistencia a dicha deslaminación en los FRC, incluidos cosido, introducción de refuerzos en la dirección Z ("Z-pinning"), tejedura 3D ("3D weaving") e inserción de intercalados termoplásticos que aumentan la tenacidad. Sin embargo, todos estos enfoques pueden tener efectos perjudiciales sobre las propiedades mecánicas en el plano.

25 Por lo tanto, sigue siendo un desafío mejorar la tenacidad a la fractura y la resistencia interlaminar para lograr un mejor rendimiento ante la fatiga sin un detrimento significativo de la resistencia en el plano o un aumento de peso.

30 El documento US2013291995 divulga un procedimiento de formación de un nanomaterial compuesto.

35 **Divulgación de la invención**

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto que comprende una capa fibrosa y una dispersión de grafeno/grafítica aplicada a la capa fibrosa en una o más zonas localizadas sobre una superficie de la capa fibrosa, en el que la dispersión de grafeno/grafítica está constituida por nanoplacas de grafeno, nanoplacas de óxido de grafeno, nanoplacas de óxido de grafeno reducido, nanoplacas de grafeno bicapa, nanoplacas de óxido de grafeno bicapa, nanoplacas de óxido de grafeno reducido bicapa, nanoplacas de grafeno de pocas capas, nanoplacas de óxido de grafeno de pocas capas, nanoplacas de óxido de grafeno reducido de pocas capas, nanoplacas de grafeno/grafito de 6 a 14 capas de átomos de carbono, escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y de 40 o menos capas de átomos de carbono, escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y de 25 a 30 capas de átomos de carbono, escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y de 25 a 35 capas de átomos de carbono, escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y de 20 a 35 capas de átomos de carbono, o escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y de 20 a 40 capas de átomos de carbono, y la dispersión se aplica a la capa fibrosa utilizando por lo menos un cabezal de impresión de chorro por válvula ("valvejet").

40 Las nanoplacas de grafeno, nanoplacas de óxido de grafeno, nanoplacas de óxido de grafeno reducido, nanoplacas de grafeno bicapa, nanoplacas de óxido de grafeno bicapa, nanoplacas de óxido de grafeno reducido bicapa, nanoplacas de grafeno de pocas capas, nanoplacas de óxido de grafeno de pocas capas, nanoplacas de óxido de grafeno reducido de pocas capas, nanoplacas de grafeno/grafito de 6 a 14 capas de átomos de carbono, escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y de 40 o menos capas de átomos de carbono, escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y de 25 a 30 capas de átomos de carbono, escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y de 20 a 35 capas de átomos de carbono, o escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y de 25 a 35 capas de átomos de carbono, se denominarán en adelante en la presente memoria colectivamente "plaquetas de grafeno/grafíticas". Las nanoplacas de grafeno, óxido de grafeno y/o óxido de grafeno reducido presentan normalmente un espesor de 1 a 10 capas de átomos de carbono, normalmente de entre 0.3 nm y 3 nm, y dimensiones laterales comprendidas entre 100 nm y 100 µm.

50 La impresión de chorro por válvula es una forma conocida de impresión por gota bajo demanda. Los cabezales de impresión de chorro por válvula incorporan por lo menos una válvula de aguja para controlar el flujo de la tinta o dispersión (en adelante en la presente memoria denominada "dispersión") que se utilizará en la impresión o dentro del cabezal de impresión. Para abrir y cerrar la válvula de aguja, ésta se acciona por medio de un actuador

- piezoeléctrico o un solenoide. La dispersión o tinta que se va a imprimir utilizando el cabezal de impresión de chorro por válvula se almacena en un depósito a presión positiva (una presión superior a la presión atmosférica). La dispersión se expulsa del cabezal de impresión a través de una boquilla como resultado de la presión a la que está almacenada. Alternativamente, la dispersión puede almacenarse a presión atmosférica y presurizarse antes de su expulsión del cabezal de impresión a través de una boquilla.
- 5 Un cabezal de impresión de chorro por válvula puede comprender una o una pluralidad de boquillas. Se pueden utilizar conjuntamente una pluralidad de cabezales de impresión de chorro por válvula.
- 10 Una ventaja de la utilización de uno o más cabezales de impresión de chorro por válvula para aplicar la dispersión es que el tamaño de la boquilla en un cabezal de impresión de chorro por válvula puede ser significativamente superior al que se encuentra en las impresoras de inyección de tinta térmicas o en las impresoras de inyección de tinta piezoeléctricas. Como resultado, se ha descubierto que para dispersiones que comprenden materiales particulados, tales como plaquetas de grafeno/gráficas, se pueden utilizar tamaños más grandes de materiales
- 15 particulados sin obstruir las boquillas que los que se pueden usar con cabezales de impresión de impresoras de inyección de tinta térmicas o de impresoras de inyección de tinta piezoeléctricas. La utilización de plaquetas de grafeno/gráficas más grandes puede proporcionar mejores resultados en el material de moldeo compuesto terminado.
- 20 Alternativa o adicionalmente, para dispersiones que se pueden aplicar utilizando un cabezal de impresión de una impresora de inyección de tinta térmica o de una impresora de inyección de tinta piezoeléctrica, es menos probable que se obstruya un cabezal de impresión de chorro por válvula que un cabezal de impresión de una impresora de inyección de tinta térmica o de una impresora de inyección de tinta piezoeléctrica. Ventajosamente, se espera que un cabezal de impresión de chorro por válvula requiera menos mantenimiento y menos operaciones de
- 25 desobstrucción que los cabezales de impresión de impresoras de inyección de tinta térmicas o de impresoras de inyección de tinta piezoeléctricas, lo que tiene importantes ventajas en términos de eficacia en el uso de la tinta y de eficacia operacional, así como beneficios económicos.
- 30 En algunas formas de realización de la presente invención, uno o más cabezales de impresión de chorro por válvula presentan un diámetro de boquilla de entre 50  $\mu\text{m}$  y 600  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$  o 600  $\mu\text{m}$ .
- 35 En algunas formas de realización de la presente invención, las plaquetas de grafeno/gráficas pueden presentar un tamaño de plaqueta medio (dimensión plana) de hasta 100  $\mu\text{m}$ , un tamaño d90 de entre 5  $\mu\text{m}$  y 25  $\mu\text{m}$ , un tamaño d90 de entre 1  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ , un tamaño d50 de entre 5  $\mu\text{m}$  y 12  $\mu\text{m}$ , y/o un tamaño d50 de entre 1  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$ . Los tamaños de partícula se miden utilizando un equipo Mastersizer 3000.
- 40 Una ventaja adicional de la utilización de un cabezal de impresión de chorro por válvula para la aplicación de la dispersión es que la presión/fuerza que impulsa a la dispersión a salir por la boquilla de un cabezal de impresión de chorro por válvula es mayor para un cabezal de impresión de chorro por válvula que para un cabezal de una impresora de inyección de tinta térmica o de una impresora de inyección de tinta piezoeléctrica. Como consecuencia, se pueden aplicar dispersiones de mayor viscosidad usando un cabezal de impresión de chorro por válvula que un cabezal de impresión de una impresora de inyección de tinta térmica o un cabezal de impresión de una impresora de inyección de tinta piezoeléctrica.
- 45 En algunas formas de realización de la presente invención, la dispersión puede presentar una viscosidad en el intervalo de 1 a 75 mPa·s, de 1 a 10000 mPa·s, de 1 a 7500 mPa·s, de 10 a 50 mPa·s, de 80 a 10000 mPa·s, de 80 a 7500 mPa·s, de 350 a 10000 mPa·s, 350 a 7500 mPa·s, de aproximadamente 20 mPa·s o de aproximadamente 300 mPa·s medida a una velocidad de cizallamiento ( $\dot{\gamma}$ ) de 10  $\text{s}^{-1}$  a 23  $^{\circ}\text{C}$ . En algunas formas de realización de la presente invención, el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula puede estar provisto de medios para calentar el cabezal de impresión. El cabezal de impresión se puede calentar a una temperatura que no dañe la dispersión que se va a aplicar utilizando el cabezal de impresión. En algunas formas de realización de la presente invención, el o cada cabezal de impresión se puede calentar a una temperatura de hasta 120  $^{\circ}\text{C}$ . La posibilidad de calentar el cabezal de impresión es particularmente ventajosa si la dispersión presenta una viscosidad relativamente alta y mediante el calentamiento se reduce su viscosidad. Por ejemplo, una dispersión con una viscosidad de 30000 mPa·s puede calentarse a 80  $^{\circ}\text{C}$  para proporcionar una dispersión con una viscosidad lo suficientemente baja como para que pueda usarse en el procedimiento de la presente invención. Asimismo se puede calentar el depósito en el que está almacenada la dispersión. El calentamiento del depósito puede realizarse a la misma temperatura que el calentamiento del cabezal de impresión de chorro por válvula o a una temperatura diferente.
- 50 55 60
- 65 En algunas formas de realización de la presente invención, la dispersión se almacena o se presuriza a una presión de hasta 689.5 kPa (100 psi), hasta 2757.9 kPa (400 psi) o hasta 4826.3 kPa (700 psi).
- Una ventaja adicional de la utilización de uno o más cabezales de impresión de chorro por válvula según la presente invención es que no es necesario que los cabezales de impresión entren en contacto con la superficie de la capa

## ES 2 987 595 T3

fibrosa sobre la que se va a aplicar la dispersión de grafeno/grafítica. Esto presenta la ventaja de que la dispersión de grafeno/grafítica se puede aplicar a superficies rugosas o irregulares.

5 Se entenderá que la dispersión de grafeno/grafítica es un líquido que se puede aplicar a una capa fibrosa. Una vez aplicada, la dispersión puede devenir sólida, o por lo menos convertirse en un líquido con mayor viscosidad, formando así un material de grafeno/grafítico sobre la superficie de la capa fibrosa. El proceso mediante el que la dispersión se convierte en el material depende de la naturaleza de la dispersión y puede incluir, pero sin limitación, la evaporación de un disolvente, una reacción química o una reacción termoquímica.

10 El material de grafeno/grafítico puede ubicarse selectivamente en por lo menos una y preferentemente en una pluralidad de zonas predeterminadas sobre una superficie de la capa fibrosa.

Las zonas pueden estar espaciadas y ser discretas.

15 La o cada zona puede abarcar un área de superficie sobre la capa fibrosa de entre 0.01 mm<sup>2</sup> y 1.5 mm<sup>2</sup>, entre 0.01 mm<sup>2</sup> y 1.0 mm<sup>2</sup>, entre 0.5 mm<sup>2</sup> y 1.5 mm<sup>2</sup>, superior a 0.5 mm<sup>2</sup> o superior a 1 mm<sup>2</sup>.

20 El material de grafeno/grafítico en la zona, cada una de las zonas o por lo menos una de las zonas puede comprender un único cuerpo de material o puede comprender una pluralidad de cuerpos discretos dentro de la zona o las zonas.

25 El material de grafeno/grafítico puede formar una o más islas sobre la superficie de la capa fibrosa, estando preferentemente rodeada la o cada isla por una o más zonas de material fibroso deficientes en material de grafeno/grafítico, es decir, en las que no hay presencia de material de grafeno/grafítico.

Cada cuerpo puede ser una de tales islas.

30 El material de grafeno/grafítico puede estar ubicado en o dentro de una disposición o patrón de zonas sobre una superficie de la capa fibrosa.

La disposición o patrón puede ser regular, tal como una disposición regular de bandas, franjas, círculos, puntos, cuadrados, bloques, columnas, filas o una disposición alineada a lo largo de los vértices nominales de formas poliédricas, por ejemplo hexágonos, pentágonos u otras formas teseladas.

35 Alternativamente, la disposición puede ser irregular o puede ser regular en una parte e irregular en otra parte.

Los cuerpos de material de grafeno/grafítico en la zona o por lo menos una de las zonas pueden comprender una disposición o patrón de material de grafeno/grafítico sobre una superficie de la capa fibrosa.

40 La disposición o patrón puede ser regular, tal como una disposición regular de bandas, franjas, círculos, puntos, cuadrados, bloques, columnas, filas o una disposición alineada a lo largo de los vértices nominales de formas poliédricas, por ejemplo hexágonos, pentágonos u otras formas teseladas.

45 Alternativamente, la disposición puede ser irregular o puede ser regular en una parte e irregular en otra parte.

El material de grafeno/grafítico puede estar ubicado en una o más zonas en las que las propiedades del material de grafeno/grafítico serán beneficiosas para un componente de material compuesto moldeado a partir del material de moldeo compuesto.

50 El material de grafeno/grafítico puede ser una dispersión que comprende plaquetas de grafeno/grafito dispersadas en un medio portador.

55 Las plaquetas de grafeno/grafito pueden comprender plaquetas que comprenden una pluralidad de capas de grafeno/grafito y pueden presentar un espesor medio de entre 0.8 y 12 nanómetros, pudiendo ser de entre 1.3 y 9.4 nanómetros, y pudiendo ser de entre 2.5 y 6 nanómetros.

Las plaquetas de grafeno/grafito pueden comprender hasta 25 o hasta 35 capas de grafeno, pudiendo comprender entre 5 y 25 o 5 y 35 capas de grafeno, y pudiendo comprender entre 5 y 15 o de 25 a 35 capas de grafeno.

60 Las plaquetas de grafeno/grafíticas pueden comprender uno o más de entre grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, grafito, óxido de grafito u óxido de grafito reducido con una conformación plana general en forma de placa (plaqueta).

65 Las plaquetas de grafeno/grafíticas pueden presentar un contenido de carbono de entre 40% en peso y 99% en peso, pudiendo presentar entre 97% en peso y 99% en peso para plaquetas de grafeno o grafito, pudiendo presentar entre 80% en peso y 99% en peso para plaquetas de óxido de grafeno reducido u óxido de grafito

reducido, y pudiendo presentar entre 40% en peso y 60% en peso para plaquetas de óxido de grafeno u óxido de grafito.

5 Las plaquetas de grafeno/grafíticas pueden presentar un contenido de sp<sup>2</sup> de entre 40% en peso y 98% en peso, pudiendo presentar entre 95% en peso y 98% en peso para plaquetas de grafeno o grafito, pudiendo presentar entre 60% en peso y 95% en peso para plaquetas de óxido de grafeno reducido u óxido de grafito reducido, y pudiendo presentar entre 40% en peso y 60% en peso para óxido de grafeno u óxido de grafito.

10 Las plaquetas de grafeno/grafíticas pueden comprender entre 1% en peso y 50% en peso de oxígeno, pudiendo comprender entre 1% en peso y 3% en peso de oxígeno para plaquetas de grafeno o grafito, pudiendo comprender entre 5% en peso y 10% en peso para plaquetas de óxido de grafeno reducido u óxido de grafito reducido, y pudiendo comprender entre 20% en peso y 50% en peso para plaquetas de óxido de grafeno u óxido de grafito.

15 Las plaquetas de grafeno/grafíticas pueden comprender una pluralidad de capas de grafeno, óxido de grafeno y/u óxido de grafeno reducido embebidas en carbono grafitico.

20 El medio portador puede comprender resina, tal como resina termoestable que puede comprender uno o más de entre epoxi, poliéster (insaturado), fenólico, éster vinílico, poliuretano, silicona, poliimida, poliamidaimida, bismaleimida, éster de cianato, benzoxazina.

25 Alternativa o adicionalmente, el medio portador puede comprender una resina termoplástica que puede comprender uno o más de polietileno (PE), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), policarbonato (PC), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamida (PA o nailon) y polipropileno (PP). Resinas termoplásticas de alto rendimiento - polieteretercetona (PEEK), polietercetona (PEK), poliamida-imida (PAI), poliarilsulfona (PAS), polieterimida (PEI), polietersulfona (PES), poli(sulfuro de fenileno) (PPS).

30 Alternativa o adicionalmente, el medio portador puede comprender resinas de base biológica que pueden comprender uno o más de almidón, mezclas de almidón y caprolactona, poliésteres - poli(succinatos de alquileno), poliesteramidas, polihidroxialcanoatos - polivinilbutiral - poli(valeato de vinilo), polihidroxiácidos - pol(ácido láctico) - poli(ácido glicólico), acetato de celulosa, alcohol furfúrico/resinas de furano, poliésteres modificados con aceite - modificación de aceite vegetal - modificación de aceite de anacardo.

35 Alternativa o adicionalmente, el medio portador puede comprender agua desionizada y/o disolvente, que puede comprender uno o más de hexano, benceno, tolueno, xileno, dietil éter, 1,4-dioxano, acetato de etilo, acetato de n-butilo, acetato de t-butilo, etoxipropionato de etilo, acetato de propilenglicol monometil éter, acetato de metilo, carbonato de dimetilo, tetrahidrofurano, diclorometano, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, metil propil cetona, metil isoamil cetona, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, n-butanol, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, glicoles - etilenglicol, propilenglicol, paraclorobenzotrifluoruro.

40 Alternativa o adicionalmente, el medio portador puede ser un material cristalino de bajo punto de fusión o un material semicristalino de bajo punto de fusión tales como copoliésteres termoplásticos saturados lineales de alto peso molecular. Dichos copoliésteres están disponibles comercialmente en Bostik, Inc., Estados Unidos, con la denominación VITEL (marca comercial). Cuando el medio portador es, o incluye, dichos materiales, el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula que aplica una dispersión que comprende dicho medio portador se puede calentar con unos medios de calentamiento. El calentamiento puede realizarse a una temperatura predeterminada aproximadamente igual o superior al punto de fusión del medio portador. Asimismo se puede calentar el depósito en el que está almacenada la dispersión. El calentamiento del depósito puede realizarse a la misma temperatura que el calentamiento del cabezal de impresión de chorro por válvula o a una temperatura diferente.

50 El medio portador puede ser el mismo material que la resina de la capa fibrosa o, si no, ser compatible con la misma.

55 La dispersión puede presentar un contenido de material de grafeno/grafítico en el intervalo de 0.001% en peso a 10% en peso, de 0.001% en peso a 1% en peso, de 0.01% en peso a 0.5% en peso, de 0.01% en peso a 5% en peso.

60 La densidad superficial de la dispersión de grafeno/grafítica aplicada a la capa fibrosa puede encontrarse en el intervalo de 1 mg/m<sup>2</sup> a 35000 mg/m<sup>2</sup>, de 1 mg/m<sup>2</sup> a 2000 mg/m<sup>2</sup>, de 10 mg/m<sup>2</sup> a 100 mg/m<sup>2</sup>, de 1000 mg/m<sup>2</sup> a 20000 mg/m<sup>2</sup>, de 1000 mg/m<sup>2</sup> a 10000 mg/m<sup>2</sup>, o de 10 mg/m<sup>2</sup> a 20 mg/m<sup>2</sup>.

El material de grafeno/grafítico se puede aplicar en gotas y el espaciado entre gotas puede ser de entre 0.01 mm y 0.5 mm o entre 0.3 mm y 2 mm.

65 Las gotas de material de grafeno/grafítico pueden ser todas del mismo tamaño en algunas formas de realización de la presente invención. En otras formas de realización, las gotas pueden ser de diferentes tamaños. La variación

de los tamaños se puede realizar mediante técnicas conocidas de la tecnología de cabezales de impresión en escala de grises.

5 La utilización de cabezales de impresión de chorro por válvula en la fabricación de un material de moldeo compuesto que comprende una capa fibrosa tiene como resultado que el material de grafeno/grafítico se puede aplicar de cualquier forma que permita la ubicación precisa del material de grafeno/grafítico en una o más zonas seleccionadas sobre una superficie de la capa fibrosa, pudiendo seleccionarse dicha o dichas zonas de modo que se encuentren, o anticipar que se encuentran, en ubicaciones tensionadas o potencialmente tensionadas dentro de un componente compuesto moldeado a partir del material de moldeo compuesto.

10 La aplicación del material de grafeno/grafítico puede realizarse mediante un único pase del cabezal de impresión o mediante múltiples pases.

15 En algunas formas de realización de la presente invención, el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula puede ser parte de un mecanismo en el que el o cada cabezal de impresión se mueve con respecto a la capa fibrosa sobre la que se va a aplicar la dispersión de grafeno/grafítica. En algunas formas de realización de la presente invención, el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula es parte de un mecanismo en el que el o cada cabezal de impresión permanece en una posición fija y la capa fibrosa sobre la que se va a aplicar la dispersión de grafeno/grafítica se mueve con respecto al o a cada cabezal de impresión. En algunas formas de realización de la presente invención, el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula es parte de un mecanismo en el que el o cada cabezal de impresión y la capa fibrosa sobre la que se va a aplicar la dispersión de grafeno/grafítica pueden moverse uno con respecto a otro.

25 La capa fibrosa puede comprender material fibroso parcial o totalmente impregnado con resina de matriz curable y puede encontrarse en forma de uno o más de un preimpregnado, un preimpregnado parcialmente curado, una preforma fibrosa no curada, una preforma fibrosa parcialmente curada.

La capa fibrosa puede comprender una o más capas constitutivas de material fibroso.

30 Alternativa o adicionalmente, la capa fibrosa puede comprender, por lo menos en parte, material fibroso seco.

35 El material fibroso puede comprender una o más formas de materiales de refuerzo fibrosos para materiales compuestos reforzados con fibras, incluidas una o más de estera tejida, estera no tejida, tejido continuo, tejido unidireccional, tejido trenzado, tejidos de punto, tela tejida, estera discontinua, fibras cortadas, materiales tejidos en 3D, estopa de una única fibra, preimpregnado unidireccional, preimpregnado de cinta cortada, preimpregnado de estopa.

40 El material fibroso puede comprender una o más de fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de plástico, fibras de nailon, fibras de terileno, fibras de cáñamo, fibras de madera y/u otras fibras orgánicas o fibras inorgánicas.

45 La resina de matriz curable de la capa fibrosa puede comprender una resina, tal como una resina termoestable que puede comprender uno o más de epoxi, poliéster (insaturado), fenólico, éster vinílico, poliuretano, silicona, poliamida, poliamidaimida, bismaleimida, éster de cianato, benzoxazina.

50 Alternativa o adicionalmente, la resina de matriz curable de la capa fibrosa comprende resina termoplástica que puede comprender uno o más de polietileno (PE), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), policarbonato (PC), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamida (PA o nailon) y polipropileno (PP). Resinas termoplásticas de alto rendimiento - polieteretercetona (PEEK), polietercetona (PEK), poliamida-imida (PAI), poliarilsulfona (PAS), polieterimida (PEI), polietersulfona (PES), poli(sulfuro de fenileno) (PPS).

55 Alternativa o adicionalmente, la resina de matriz curable de la capa fibrosa puede comprender resinas de base biológica que pueden comprender uno o más de almidón, mezclas de almidón y caprolactona, poliésteres - poli(succinatos de alquileño), poliesteramidas, polihidroxialcanoatos - polivinilbutiral - poli(valeato de vinilo), polihidroxiácidos - pol(ácido láctico) - poli(ácido glicólico), acetato de celulosa, alcohol furfúrico/resinas de furano, poliésteres modificados con aceite - modificación de aceite vegetal - modificación de aceite de anacardo.

60 El medio portador puede ser la misma resina, o sustancialmente la misma, que la resina de matriz curable o, si no, ser compatible con la misma.

La capa fibrosa puede comprender una estructura laminada, que puede comprender una pluralidad de capas constitutivas de material fibroso, en la que el material fibroso y/o la resina de matriz curable pueden ser los mismos o pueden diferir entre las capas constitutivas.

65 El material de moldeo compuesto puede comprender una o más capas exteriores que pueden cubrir cualquier material de grafeno/grafítico de lo contrario expuesto al exterior en el material de moldeo compuesto.

La o las capas exteriores pueden comprender una capa fibrosa.

5 Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un laminado de moldeo que comprende una pluralidad de capas de material de moldeo compuesto fabricado tal como se describe en cualquiera de los párrafos anteriores.

10 El material de moldeo compuesto utilizado en la fabricación puede ser el mismo en algunas y preferentemente en todas las capas.

15 Alternativamente, el material de moldeo compuesto usado en la fabricación puede diferir entre capas y cada capa puede ser diferente de todas las otras capas dentro del laminado de moldeo.

Las capas del material de moldeo compuesto pueden estar laminadas una encima de otra.

20 Las capas se pueden laminar de manera que el material de grafeno/grafítico presente en por lo menos una o algunas de las capas esté alineado o sustancialmente alineado con el material de grafeno/grafítico presente en por lo menos otra capa dentro del material de moldeo en la dirección fuera del plano. La dirección fuera del plano es una dirección aproximadamente perpendicular al plano de la capa o las capas en la posición del material de grafeno/grafítico que se está considerando.

25 Las capas se pueden laminar de forma que parte o todo el material de grafeno/grafítico presente en capas adyacentes o en por lo menos dos capas adyacentes se superponga o se superponga sustancialmente en la dirección fuera del plano.

30 Alternativamente, las capas se pueden laminar de forma que el material de grafeno/grafítico presente en capas adyacentes esté desalineado o sustancialmente desalineado o por lo menos parte del material de grafeno/grafítico presente en capas adyacentes esté desalineado o sustancialmente desalineado entre esas capas.

El laminado de moldeo puede comprender una o más capas de laminado exteriores que pueden cubrir cualquier material de grafeno/grafítico de lo contrario expuesto al exterior en el laminado de moldeo.

35 La o las capas de laminado exteriores pueden ser la misma o sustancialmente la misma que una capa fibrosa de material de moldeo compuesto presente en el laminado de moldeo.

40 Según otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un componente de material compuesto reforzado con fibra que comprende una pluralidad de capas fibrosas mantenidas dentro de una resina de matriz curada y material de grafeno/grafítico en una o más zonas localizadas entre por lo menos dos de las capas fibrosas para proporcionar tenacidad a la fractura interlaminar a dicha o dichas zonas.

45 Se puede formular una dispersión para su utilización en la presente invención partiendo de una mezcla de plaquetas de grafeno/grafíticas (tal como A-GNP35 disponible comercialmente en Applied Graphene Materials UK Limited, Reino Unido, y que comprende plaquetas de grafeno de entre 6 y 14 capas de átomos de espesor) y resina epoxi Araldite® LY 556 (disponible comercialmente en Huntsman Advanced Materials Americas LLC, Estados Unidos). A esa mezcla se le añade xileno. La mezcla se combina con el xileno, y la mezcla se desgasifica. La mezcla resultante se puede utilizar como dispersión de grafeno/grafítica en la presente invención.

### Breve descripción de las figuras

50 A continuación se describirán unas formas de realización preferidas de la presente invención, únicamente a título de ejemplo, haciendo referencia a las figuras adjuntas, en las que:

55 La figura 1 es un ejemplo esquemático de un procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto que comprende una capa fibrosa y una dispersión de grafeno/grafítica;

La figura 2 es una perspectiva esquemática de un material compuesto fabricado mediante una forma de realización del procedimiento de la presente invención;

60 La figura 3 es una perspectiva esquemática de un material compuesto fabricado mediante una forma de realización del procedimiento de la presente invención;

La figura 4 es una perspectiva esquemática de un material compuesto fabricado mediante una forma de realización del procedimiento de la presente invención;

65 La figura 5 es una perspectiva esquemática de un material compuesto según otra forma de realización de la presente invención;

La figura 6 es una perspectiva esquemática de un material compuesto según otra forma de realización de la presente invención;

5 La figura 7 es una perspectiva esquemática de un material compuesto según otra forma de realización de la presente invención;

La figura 8 es una perspectiva esquemática de un material compuesto según otra forma de realización de la presente invención;

10 La figura 9 es una vista esquemática en sección transversal de un material de moldeo compuesto según otra forma de realización más de la presente invención;

15 La figura 10a es una vista esquemática en perspectiva de un laminado de moldeo según la presente invención;

La figura 10b es una sección transversal esquemática a lo largo de la línea IXb de la figura 9a;

20 La figura 11a es una vista esquemática en perspectiva de un laminado de moldeo según otra forma de realización de la presente invención;

La figura 11b es una sección transversal esquemática del laminado de moldeo de la figura 10a a lo largo de la línea Xb;

25 La figura 12 es una sección transversal esquemática de otro laminado de moldeo según otra forma de realización de la presente invención;

La figura 13 es una sección transversal esquemática de un componente de material compuesto reforzado con fibras según la presente invención;

30 La figura 14 es una sección transversal esquemática de dos componentes de material compuesto reforzados con fibras según la presente invención, asegurados mediante unos medios de sujeción F; y

La figura 15 es una sección transversal esquemática del laminado de moldeo de la figura 10a, que se está moldeando.

35

#### **Descripción detallada de las formas de realización preferidas**

La invención proporciona un procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto que comprende una capa fibrosa y una dispersión de grafeno/grafítica aplicada a la capa fibrosa en una o más zonas ubicadas sobre una superficie de la capa fibrosa en la que se aplica la dispersión utilizando uno o más cabezales de impresión de chorro por válvula.

40

La figura 1 representa un aparato esquemático para realizar el procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto 1101 que comprende una capa fibrosa 1102 y una dispersión de grafeno/grafítica 1104 aplicada a la capa fibrosa en una o más zonas localizadas 1106 sobre una superficie 1108 de la capa fibrosa 1102.

45

La dispersión de grafeno/grafítica 1104 está almacenada en un depósito sellado 1110 a una presión de 689 kPa (100 psi). El depósito 1110 está conectado a un cabezal de impresión de chorro por válvula 1112 en comunicación fluidica con el mismo. El cabezal de impresión de chorro por válvula 1112 incluye una válvula de aguja 1114, que para su apertura y su cierre se acciona por medio de un actuador piezoeléctrico o un solenoide (no representado), y una boquilla 1122. La apertura de la válvula de aguja 1114 permite que la dispersión de grafeno/grafítica 1104 fluya a través de la válvula impulsada por la presión presente en el depósito 1110. El cierre posterior de la válvula de aguja 1114 detiene el flujo de la dispersión de grafeno/grafítica 1104 a través de la válvula de aguja 1114 y provoca que la dispersión de grafeno/grafítica 1104 que ha pasado a través de la válvula forme una gota 1116. La inercia de la gota 1116 provoca que salga del cabezal de impresión de chorro por válvula 1112 a través de la boquilla 1122 e impacte en la superficie 1108 de la capa fibrosa 1102. La gota 1116 formará entonces la totalidad o parte de una zona localizada 1106 de dispersión de grafeno/grafítica 1104.

50

55

El cabezal de impresión de chorro por válvula 1112 está provisto de unos medios de calentamiento 1118 que pueden calentar el cabezal de impresión de chorro por válvula 1112 si se requiere. El depósito 1110 asimismo está provisto de unos medios de calentamiento (no representados) que pueden calentar el depósito 1110 y la dispersión de grafeno/grafítica 1104 presente en el mismo si así se requiere. Los calentadores pueden controlarse conjunta o independientemente por unos medios de control (no representados).

60

El depósito 1110 está montado sobre un carril de guiado 1120. El montaje del depósito 1110 sobre el carril de guiado 1120 se realiza de forma que el depósito 1110 pueda moverse a lo largo del carril de guiado 1120. El

65

montaje (no representado) puede incluir unos medios (no representados) para impulsar ese movimiento.

5 Están previstos unos medios de control (no representados) que controlan el accionamiento de la válvula de aguja 1114 y el movimiento del depósito 1110 a lo largo del carril de guiado 1120 para ocasionar la creación de zonas localizadas 1106 de la dispersión de grafeno/grafítica 1104 en posiciones predeterminadas deseadas sobre la superficie de la capa fibrosa 1102.

10 En otras formas de realización, el depósito 1110 puede estar separado del cabezal de impresión de chorro por válvula 1112 pero en comunicación fluidica con el cabezal de impresión a través de un conducto adecuado.

En otras formas de realización, el depósito 1110 puede estar en comunicación fluidica con dos o más cabezales de impresión de chorro por válvula 1112. Estos pueden estar conectados al depósito 1110 o dispuestos de forma separada al mismo.

15 En algunas formas de realización, el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula 1112 se mantiene en una posición fija y la capa fibrosa 1102 se mueve con respecto al o a cada cabezal de impresión de chorro por válvula 1112.

20 En algunas formas de realización, tanto el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula 1112 como la capa fibrosa 1102 pueden moverse uno con respecto a otro y en términos absolutos (es decir, con referencia a un punto estacionario. El punto estacionario no forma parte de la presente invención). En algunas formas de realización, las direcciones de movimiento del o de cada cabezal de impresión de chorro por válvula 1112 y de la capa fibrosa 1102 difieren en aproximadamente 90°. El medio de control puede controlar asimismo el movimiento de la capa fibrosa 1102.

25 En algunas formas de realización de la presente invención, el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula puede montarse en unos medios de soporte alternativos apropiados para el material de moldeo compuesto que se está fabricando. Unos medios de soporte alternativo están constituidos por uno o más brazos robóticos, cada uno de los cuales soporta uno o más cabezales de impresión de chorro por válvula. Se pueden usar otros medios de soporte alternativos, que estarán comprendidos dentro del alcance de la presente invención.

30 El o por lo menos un cabezal de impresión de chorro por válvula puede montarse con una orientación direccional fija. Alternativamente, el o por lo menos un cabezal de impresión de chorro por válvula se puede montar mediante unos medios que permitan o provoquen que se altere la orientación direccional del o de por lo menos un cabezal de impresión de chorro por válvula.

35 La figura 2 ilustra una forma de realización de un material de moldeo compuesto 10 fabricado según la presente invención que presenta una capa fibrosa 12 y un material de grafeno/grafítico 14 aplicado a la capa fibrosa 12 en cuatro zonas localizadas R1, R2, R3, R4 sobre la superficie 16 de la capa fibrosa 12.

40 El material de grafeno/grafítico 14 se ha aplicado selectivamente en cada una de las zonas predeterminadas R1, R2, R3, R4 sobre la superficie 16 de la capa fibrosa 12.

45 En la forma de realización particular ilustrada en la figura 2, cada una de las cuatro zonas predeterminadas R1, R2, R3, R4 está ubicada generalmente en una esquina respectiva de la superficie 16 de la capa fibrosa 12. Las zonas R1, R2, R3, R4 están espaciadas entre sí para proporcionar cuerpos discretos de material de grafeno/grafítico 14. En la forma de realización ilustrada en la figura 2 está previsto un único cuerpo de material de grafeno/grafítico 14 en cada zona R1, R2, R3, R4.

50 La cantidad de material de grafeno/grafítico aplicado a la capa fibrosa en una zona dada se determina de acuerdo con una serie de factores, incluida la naturaleza del material de grafeno/grafítico en sí, la naturaleza de la capa fibrosa, la naturaleza de cualquier laminado de moldeo que se vaya a producir usando el material de moldeo compuesto, las propiedades y características deseadas, en particular características de resistencia y tenacidad interlaminar, requeridas o buscadas para los componentes de material compuesto que se van a formar usando el material de moldeo compuesto.

55 A título de ejemplo, el material de grafeno/grafítico 14 en cada zona R1, R2, R3, R4 puede cubrir una superficie sobre la capa fibrosa de entre 0.01 y 1.5 mm<sup>2</sup> en determinadas formas de realización, entre 0.5 mm<sup>2</sup> y 1.5 mm<sup>2</sup> en otras formas de realización, entre 0.01 mm<sup>2</sup> y 1.0 mm<sup>2</sup> en otras formas de realización, superior a 0.5 mm<sup>2</sup>, o superior a 1 mm<sup>2</sup>. La superficie cubierta puede ser considerablemente superior a 1 mm<sup>2</sup> si es apropiado/si así se requiere.

60 Cada cuerpo de material de grafeno/grafítico 14 en la forma de realización de la figura 2 forma una isla de material de grafeno/grafítico en la superficie de la capa fibrosa 12 y cada isla está rodeada por material fibroso deficiente en grafeno/grafito.

65

En la forma de realización de la figura 2 el material de grafeno/grafítico 14 está ubicado en una disposición o patrón regular de zonas, estando R1, R2, R3, R4 alineadas a lo largo de los vértices nominales de un cuadrilátero.

5 La figura 3 ilustra otra forma de realización de un material de moldeo compuesto fabricado según la presente invención, en la que características que son iguales o equivalentes a las características de la forma de realización de la figura 2 presentan el mismo número de referencia pero precedido de un "1". Con respecto a otras formas de realización descritas en la presente memoria que presentan características iguales o equivalentes, se hace referencia a las mismas con el mismo número pero precedido del número de prefijo respectivo.

10 En la forma de realización de la figura 3 el material de grafeno/grafítico 114 se ha aplicado en dos zonas localizadas R1, R2, que generalmente presentan la forma de un patrón simple de dos bandas o franjas que se extienden a través de la superficie 116 y son generalmente paralelas tanto entre sí como con respecto a los lados de la capa fibrosa 112 del material de moldeo compuesto 210.

15 El material de grafeno/grafítico se puede aplicar en cualquier número de zonas o configuración de zonas y esas zonas pueden formar una disposición o patrón regular sobre una superficie de la capa fibrosa, tal como disposiciones o patrones regulares de bandas, franjas, círculos, puntos, cuadrados, bloques, columnas, filas y/o cualquier disposición o patrón alineado a lo largo de los vértices nominales de formas poliédricas, por ejemplo hexágonos, pentágonos u otras formas teseladas.

20 En determinadas formas de realización, el material de grafeno/grafítico se proporciona en zonas localizadas, preseleccionadas y predeterminadas que definen entre las mismas un patrón o disposición irregular.

25 La figura 4 ilustra una forma de realización ejemplificativa de este tipo, en la que el material de grafeno/grafítico 214 se proporciona como un patrón o disposición irregular de zonas R1, R2, R3, R4, R5 en la superficie 216 de la capa fibrosa 212 del material de moldeo compuesto 310.

30 En otras formas de realización, el material de grafeno/grafítico se aplica a la superficie de la capa fibrosa en una disposición o patrón que es en una parte regular y en otra parte irregular.

Un ejemplo ilustrado de tales formas de realización se muestra en la figura 5, en la que las zonas R1, R2, R3, R4 proporcionan una parte regular de la disposición o patrón y R5, R6, R7 representan una parte irregular.

35 Dentro del alcance de la presente invención, el material de grafeno/grafítico se puede aplicar en cualquier configuración de zonas localizadas sobre la superficie de la capa fibrosa y una ventaja de la presente invención es que permite diseñar materiales que proporcionen las características y propiedades ventajosas del material de grafeno/grafítico y, en particular, disponer el material de grafeno/grafítico dentro del material de una manera selectiva y predeterminada, lo que a su vez permite lograr una serie de ventajas relacionadas, tal como se explicará.

40 A menudo se da el caso de que existen áreas o zonas particulares dentro de componentes de material compuesto fabricados usando materiales compuestos laminados reforzados con fibra en las que las deficiencias interlaminares típicas devienen o tienen más probabilidad de devenir problemáticas que en otras partes de los componentes y la presente invención proporciona la aplicación selectiva de material de grafeno/grafítico en zonas localizadas predeterminadas dentro de los materiales de moldeo compuestos que se puede utilizar para producir dichos componentes de material compuesto para permitir que los componentes de material compuesto se diseñen de forma que el material de grafeno/grafítico esté presente en esas áreas o zonas, proporcionando así a los compuestos las características de resistencia y tenacidad a la fractura interlaminar mejoradas que proporcionan el material de grafeno/grafítico precisamente allí donde se necesita y no en otros lugares en los que no se necesita.

50 Esta capacidad para diseñar de esta forma materiales compuestos con precisión presenta una serie de ventajas.

En primer lugar, por supuesto, permite la colocación precisa de las plaquetas de grafeno/grafito únicamente donde realmente se necesitan, lo que presenta eficacia de costes y otras eficacias de fabricación.

55 Ayuda a evitar añadir peso innecesariamente, ayuda a evitar o reducir problemas de procesamiento y costes debidos a la viscosidad/aglomeración de partículas que se observan cuando se incorporan nanomateriales de área de superficie específica elevada en la fabricación de productos intermedios tales como resinas formuladas, películas, cintas preimpregnadas, etc. Asimismo puede facilitar o permitir la utilización de resinas rentables y de menor viscosidad para impregnar fibras a presiones de consolidación más bajas y/o tiempos de ciclo más rápidos, reduciendo los niveles de residuos o desechos. Puede ayudar a reducir el efecto negativo sobre otras propiedades mecánicas o físicas y puede permitir que los materiales y/o diseños estructurales existentes se actualicen sin la necesidad de una revisión del proceso o del diseño.

65 La colocación precisa del material de grafeno/grafítico en el límite interlaminar mejorará la tenacidad a la fractura por medio de mecanismos de deflexión y puenteo de grietas. Se espera que esto dé como resultado una reducción en la propagación de grietas y una mejora en los diseños de material compuesto bajo fatiga. La tenacidad a la

5 fractura mejorada en el límite interlaminar mejora el rendimiento del material compuesto y permite un cambio en las metodologías de diseño de materiales compuestos. La utilización de dichos materiales modificados con plaquetas de grafeno/grafito deberá permitir que las estructuras de material compuesto se desarrollen con las mismas consideraciones de diseño de seguridad actuales, pero con un número menor de capas de material compuesto, lo que dará como resultado ventajas significativas con respecto a los materiales utilizados y al peso del componente de material compuesto.

10 En determinadas formas de realización, se proporcionan cuerpos de material de grafeno/grafítico dentro de una zona y los cuerpos comprenden una disposición o patrón de material de grafeno/grafito sobre una superficie de la capa fibrosa, dentro de una zona.

15 La figura 6 ilustra una de dichas formas de realización en un material de moldeo compuesto 410 fabricado según la presente invención, en la que se proporcionan tres cuerpos discretos B1, B2, B3 de material de grafeno/grafítico 414 en cada zona R1, R2, R3, R4.

20 Las zonas R1, R2, R3, R4 están dispuestas en un patrón regular entre sí y los cuerpos B1, B2, B3 dentro de cada zona están igualmente en un patrón regular entre sí. En esta forma de realización particular de la figura 6, los cuerpos B1, B2, B3 son cada uno una franja, que discurren paralelamente entre sí dentro de la zona respectiva R1, R2, R3, R4.

25 En otras formas de realización, el patrón o disposición de cuerpos de material de grafeno/grafítico dentro de la zona o una o más de las zonas son regulares de otra forma, tales como disposiciones o patrones regulares de bandas, círculos, puntos, cuadrados, bloques, columnas, filas o cualquier disposición alineada a lo largo de los vértices nominales de formas poliédricas, por ejemplo hexágonos, pentágonos u otras formas teseladas.

30 En otras formas de realización, los cuerpos dentro de una zona se aplican en una disposición o patrón que es irregular, tal como se ilustra por los cuerpos B1, B2, B3 en el material de moldeo compuesto 510 de la forma de realización de la figura 7.

35 En otras formas de realización, una o más de las zonas son regulares y los cuerpos dentro de la otra zona o de por lo menos una de las otras zonas son irregulares.

40 Un ejemplo ilustrativo de un material de moldeo 610 fabricado según la presente invención según dicha forma de realización se muestra en la figura 8, en la que los cuerpos B1, B2, B3 de material de grafeno/grafítico 614 presentes en la zona R1 se encuentran en un patrón o disposición irregular y los cuerpos B1, B2, B3 de material de grafeno/grafítico 614 presentes en la zona R2 se encuentran en una disposición regular de tres franjas o líneas paralelas entre sí sobre la superficie 612.

45 El material de grafeno/grafítico comprende una dispersión de plaquetas de grafeno/grafito dispersadas en un medio portador.

50 Las plaquetas de grafeno/grafito comprenden partículas en forma de placa o plaquetas que comprenden una pluralidad de capas de grafeno (monocapa), presentando cada plaqueta un espesor general (medido a través del espesor de las plaquetas, por lo general perpendicularmente a través del plano de la plaqueta) de entre 0.8 y 12 nanómetros en determinadas formas de realización, de entre 1.3 y 9.4 nanómetros en otras formas de realización, y de entre 2.5 y 6.0 nanómetros en todavía unas formas de realización adicionales.

55 Las plaquetas de grafeno/grafito que se ha descubierto que presentan una utilidad particular en la presente invención comprenden hasta 25 capas o hasta 35 capas de grafeno/grafito. En determinadas formas de realización, las plaquetas de grafeno/grafito presentan entre 5 y 25 o 5 y 35 capas de grafeno/grafito y en otras formas de realización entre 5 y 15 o 25 y 35 capas de grafeno/grafito.

60 En determinadas formas de realización, las plaquetas de grafeno/grafito presentan un contenido de carbono de entre 40% y 99% en peso, aunque el contenido químico variará según la composición de las plaquetas.

65 Se ha descubierto que las plaquetas de grafeno/grafito con un contenido de sp<sup>2</sup> de entre 60% y 98% presentan una utilidad particular en la presente invención, aunque, de nuevo, el contenido de sp<sup>2</sup> variará según la composición de las plaquetas.

Normalmente, el contenido de oxígeno de las plaquetas de grafeno/grafito se encuentra entre 1% y 50%, variando según la composición de las plaquetas.

La tabla 1 muestra el porcentaje típico de contenido de carbono, contenido de sp<sup>2</sup> y porcentaje de oxígeno, en peso, de plaquetas de grafeno, óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno.

## ES 2 987 595 T3

	Grafeno	Óxido de grafeno reducido	Óxido de grafeno
% de carbono	97-99	80-99	40-60
contenido de sp <sup>2</sup>	98-95	60-95	40-60
% de oxígeno	1-3	5-10	20-50

Tabla 1

- 5 En unas formas de realización particulares de materiales de moldeo compuestos fabricados según la presente invención, las plaquetas de grafeno/grafito presentan un tamaño de plaqueta medio (medido en la dimensión más larga a lo largo del plano general de la plaqueta) de hasta 100 µm, un tamaño d90 de entre 30 µm y 60 µm y un tamaño d50 de entre 5 µm y 12 µm, o un tamaño d90 de entre 60 µm y 100 µm y un tamaño d50 de entre 10 µm y 30 µm. Los tamaños de partícula se miden utilizando un equipo Mastersizer 3000.
- 10 Las plaquetas de grafeno pueden comprender uno o más de grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, que normalmente está embebido en carbono grafitico.
- 15 En determinadas formas de realización, el medio portador comprende resina termoestable que comprende uno o más de entre epoxi, poliéster (insaturado), fenólico, éster vinílico, poliuretano, silicona, poliamida, poliamidaimida, bismaleimida, éster de cianato, benzoxazina.
- 20 En otras formas de realización, el medio portador comprende resina termoplástica, que en determinadas formas de realización se selecciona de entre uno o más de polietileno (PE), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), policarbonato (PC), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamida (PA o nylon) y polipropileno (PP). Resinas termoplásticas de alto rendimiento - polieterecetonas (PEEK), polietercetonas (PEK), poliamida-imida (PAI), poliarilsulfona (PAS), polieterimida (PEI), polietersulfona (PES), poli(sulfuro de fenileno) (PPS).
- 25 En determinadas formas de realización, el medio portador comprende resinas de base biológica que pueden comprender uno o más de entre almidón, mezclas de almidón y caprolactona, poliésteres - poli(succinatos de alquileno), poliesteramidas, polihidroxialcanoatos - polivinilbutiral - poli(valeato de vinilo), polihidroxiácidos, poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), acetato de celulosa, alcohol furfúrico/resinas de furano, poliésteres modificados con aceite - modificación de aceite vegetal - modificación de aceite de anacardo.
- 30 El medio portador puede comprender agua desionizada y/o disolvente, tal como uno o más de entre hexano, benceno, tolueno, xileno, dietil éter, 1,4-dioxano, acetato de etilo, acetato de n-butilo, acetato de t-butilo, etoxipropionato de etilo, acetato de propilenglicol monometil éter, acetato de metilo, carbonato de dimetilo, tetrahidrofurano, diclorometano, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, metil propil cetona, metil isoamil cetona, acetónitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, n-butanol, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, glicoles - etilenglicol, propilenglicol, paraclorobenzotrifluoruro.
- 35 En determinadas formas de realización, el medio portador comprende uno o más de entre resina termoestable, resina termoplástica, resina de base biológica, disolvente y agua.
- 40 En determinadas formas de realización, el medio portador puede ser un material cristalino de bajo punto de fusión o un material semicristalino de bajo punto de fusión tales como copoliésteres termoplásticos saturados lineales de alto peso molecular. Dichos copoliésteres están disponibles comercialmente en Bostik, Inc., Estados Unidos, con la denominación VITEL (marca comercial). Cuando el medio portador es o incluye dichos materiales, el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula que aplica una dispersión que comprende dicho medio portador se puede calentar con unos medios de calentamiento. El calentamiento puede realizarse a una temperatura predeterminada aproximadamente igual o superior al punto de fusión del medio portador. Asimismo se puede calentar el depósito en el que está almacenada la dispersión. El calentamiento del depósito puede realizarse a la misma temperatura que el calentamiento del cabezal de impresión de chorro por válvula o a una temperatura diferente.
- 45 En unas formas de realización preferidas, el medio portador es compatible con la resina de la capa fibrosa y en determinadas formas de realización el medio portador es el mismo material que la resina de la capa fibrosa.
- 50 En determinadas formas de realización, la dispersión presenta un contenido de plaquetas de grafeno/grafito en el intervalo de 0.001% en peso a 10% en peso, de 0.001% en peso a 1% en peso, pudiendo encontrarse en el intervalo de 0.01% en peso a 0.5% en peso, de 0.01% en peso a 5% en peso.
- 55 En determinadas formas de realización, la densidad superficial del material de grafeno/grafítico aplicado a la capa fibrosa se encuentra en el intervalo de 1 mg/m<sup>2</sup> a 35000 mg/m<sup>2</sup>, de 1 mg/m<sup>2</sup> a 2000 mg/m<sup>2</sup>, de 10 mg/m<sup>2</sup> a 100 mg/m<sup>2</sup>, 1000 mg/m<sup>2</sup> a 20000 mg/m<sup>2</sup>, de 1000 mg/m<sup>2</sup> a 10000 mg/m<sup>2</sup> o de 10 mg/m<sup>2</sup> a 20 mg/m<sup>2</sup>.
- 60 En determinadas formas de realización, la dispersión, en particular en el momento de la aplicación, presenta una

- viscosidad en el intervalo de 1 a 75 mPa·s, de 1 a 10000 mPa·s, de 1 a 7500 mPa·s, de 10 a 50 mPa·s, de 80 a 10000 mPa·s, de 80 a 7500 mPa·s, de 350 a 10000 mPa·s, de 350 a 7500 mPa·s, de aproximadamente 20 mPa·s o de aproximadamente 300 mPa·s. En dichas formas de realización, la dispersión normalmente comprende aproximadamente 20% en peso de resina, con un disolvente, tal como xileno o cualquiera de los otros portadores disolventes descritos en la presente memoria.
- 5
- En otras formas de realización, la viscosidad de la dispersión se encuentra en el intervalo de 0.9 a 50 mPa·s, y en dichas formas de realización la dispersión normalmente no contiene resina o está sustancialmente exenta de resina, estando las plaquetas de grafeno/grafito dispersadas en un medio portador no resinoso tal como un disolvente, siendo uno xileno, o cualquiera de los otros descritos en la presente memoria.
- 10
- Las viscosidades analizadas con respecto a la presente invención se miden en un reómetro Malvern Kinexus a una velocidad de cizallamiento ( $\dot{\gamma}$ ) de  $10 \text{ s}^{-1}$  a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 15
- El material de grafeno/grafítico se puede aplicar en una única etapa de impresión o en un proceso de impresión de múltiples etapas.
- Se ha descubierto que aplicar el material de grafeno/grafítico en forma de gotas con una separación entre gotas de entre 0.01 mm y 0.5 mm presenta una utilidad particular en la presente invención. Dicha impresión del material de grafeno/grafítico en una zona o en zonas predeterminadas y localizadas, en patrones o disposiciones de zonas predeterminados o dentro de zonas tal como se ha descrito anteriormente permite la deposición y provisión precisa y exacta de material de grafeno/grafítico para proporcionar materiales compuestos, lo que permite un diseño preciso de materiales de moldeo compuestos y un diseño subsiguiente de laminados de moldeo y componentes de material compuesto fabricados a partir de dichos moldeados de material compuesto, dentro de los cuales el material de grafeno/grafítico se localiza donde se anticipa una deslaminación o se considera que existe una probabilidad notable de que se produzca, donde se conocen o se anticipan tensiones o se considera que existe una probabilidad notable de que se produzcan o, si no, donde se considera ventajoso, dentro de un componente de material compuesto moldeado a partir del material de moldeo compuesto, proporcionando así ventajas precisas y localizadas que se obtendrán como resultado de la presencia del material de grafeno/grafítico, incluidas una resistencia y una tenacidad interlaminar mejoradas.
- 20
- 25
- 30
- En determinadas formas de realización, la capa fibrosa del material de moldeo compuesto comprende material fibroso parcialmente o totalmente impregnado con resina de matriz curable.
- 35
- En determinadas formas de realización, la capa fibrosa comprende un preimpregnado sin curar, un preimpregnado parcialmente curado, una preforma fibrosa sin curar o una preforma fibrosa parcialmente curada.
- En determinadas formas de realización, la capa fibrosa comprende una capa constitutiva de material fibroso y en otras formas de realización comprende una pluralidad de capas constitutivas de material fibroso.
- 40
- En determinadas formas de realización, la capa fibrosa comprende material fibroso seco (sin ninguna resina asociada) y en otras formas de realización comprende una o más capas constitutivas de material fibroso seco y una o más capas constitutivas de material fibroso preimpregnado con resina.
- 45
- El material fibroso de los materiales de moldeo compuestos de la presente invención puede ser formatos conocidos de refuerzo de fibra que se utilizan normalmente para materiales compuestos reforzados con fibra, incluidos uno o más de una estera tejida, estera no tejida, tejido continuo, tejido unidireccional, tejido trenzado, tejido de punto, tela tejida, estera discontinua, fibras cortadas, estopa de una sola fibra, cinta cortada impregnada, materiales tejidos en 3D, preimpregnado unidireccional, preimpregnado de cinta cortada, preimpregnado de estopa.
- 50
- El material fibroso puede comprender cualquier fibra orgánica y/o inorgánica adecuada y en determinadas formas de realización puede comprender una o más de fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de plástico, fibras de nailon, fibras de terileno, fibras de cáñamo y fibras de madera.
- 55
- En determinadas formas de realización, la resina de matriz curable de la capa fibrosa comprende resina termoestable, que puede seleccionarse de entre uno o más de epoxi, poliéster (insaturado), fenólico, éster vinílico, poliuretano, silicona, poliamida, poliamidaimida, bismaleimida, éster de cianato, benzoxazina.
- En otras formas de realización, la resina de matriz curable de la capa fibrosa comprende resina termoplástica, que puede seleccionarse de entre uno o más de polietileno (PE), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), policarbonato (PC), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamida (PA o nailon) y polipropileno (PP). Resinas termoplásticas de alto rendimiento - polieteretercetona (PEEK), polietercetona (PEK), poliamidaimida (PAI), poliarilsulfona (PAS), polieterimida (PEI), polietersulfona (PES), poli(sulfuro de fenileno) (PPS).
- 60
- 65
- La resina de matriz curable de la capa fibrosa puede comprender resinas de base biológica tales como uno o más de entre almidón, mezclas de almidón y caprolactona, poliésteres - poli(succinatos de alquileño), poliesteramidas,

polihidroxicanoatos – polivinilbutiral - poli(valeato de vinilo), polihidroxiácidos - poli(ácido láctico) - poli(ácido glicólico), acetato de celulosa, alcohol furfúrico/resinas de furano, poliésteres modificados con aceite - modificación de aceite vegetal - modificación de aceite de anacardo.

5 En determinadas formas de realización, la resina de matriz curable es el mismo o sustancialmente el mismo material que el medio portador del material de grafeno o, si no, es compatible con el mismo.

En determinadas formas de realización, la capa fibrosa comprende una estructura laminada, que comprende una pluralidad de capas constitutivas de material fibroso.

10 En determinadas formas de realización el material fibroso es el mismo entre laminados y en otras formas de realización el material fibroso puede ser diferente entre laminados.

15 La figura 9 es una sección transversal esquemática de una forma de realización ejemplificativa de un material de moldeo compuesto 710 que presenta una estructura laminada formada por tres capas constitutivas P1, P2, P3 de materiales fibrosos impregnados con un material resinoso sin curar que mantiene unidas las capas constitutivas entre sí. El material de grafeno/grafítico 714 se muestra sobre la superficie 716 de la capa fibrosa 712 en dos zonas localizadas R1, R2. El material de moldeo compuesto 710 se fabricó según la presente invención.

20 En determinadas formas de realización, se proporciona una capa exterior (no representada) sobre la superficie 716 para cubrir y generalmente para proteger el material de grafeno/grafítico 714 aplicado a la superficie 716. La capa exterior normalmente se elimina antes del curado, aunque en determinadas formas de realización permanece durante el proceso de curado y puede convertirse en parte del componente de material compuesto curado.

25 La invención asimismo proporciona laminados de moldeo que comprenden una pluralidad de materiales de moldeo compuestos en capas fabricados según la presente invención y tal como se ha descrito anteriormente.

Las figuras 10a y 10b ilustran una forma de realización de un laminado de moldeo 18 que comprende tres capas laminadas de material de moldeo compuesto 810A, 810B, 810C.

30 Los materiales de moldeo compuestos 810A, 810B, 810C son los mismos y las capas se laminan directamente una encima de la otra de modo que los cuerpos del material de grafeno/grafítico 814A, 814B, 814C presentes en las respectivas capas se alineen uno encima de otro en la dirección a través, en general, del plano (perpendicularmente al mismo) de las capas.

35 En una forma de realización alternativa, los materiales de moldeo compuestos difieren entre capas y, en determinadas formas de realización, cada capa es diferente de todas las otras capas dentro del laminado de moldeo.

40 En tales formas de realización, la ubicación del material de grafeno/grafítico puede encontrarse todavía en la misma zona en las respectivas capas, de modo que cuando se lamina el material de grafeno/grafítico pueda estar alineado, generalmente tal como se ilustra en las figuras 10a y 10b, a pesar de las diferencias entre, en particular, la capa fibrosa de cada material de moldeo compuesto.

45 En otras formas de realización más, se pueden laminar capas iguales o diferentes de modo que los cuerpos de material de grafeno/grafítico presentes en por lo menos algunas de las capas no estén alineados.

50 Las figuras 11a y 11b ilustran un laminado de moldeo 118 que comprende tres capas de material compuesto 910A, 910B, 910C, en las que los materiales de moldeo compuestos 910A y 910C son los mismos y los cuerpos de material de grafeno/grafítico 914A, 914C están generalmente alineados en la dirección generalmente perpendicular al (a través del) plano de las capas, y la capa intermedia 910B presenta un patrón o disposición de material de grafeno/grafítico 910B diferente o desplazado con respecto al de los materiales de moldeo compuestos 910A, 910C.

55 Dichas formas de realización proporcionan diferentes ubicaciones de material de grafeno/grafítico y, por tanto, ubicaciones que aumentan la tenacidad y la resistencia a través del espesor del laminado.

En determinadas formas de realización, se proporciona una capa laminada exterior para cubrir material de grafeno/grafítico que de lo contrario resultaría expuesto en la superficie exterior del apilamiento de capas.

60 La figura 12 representa los materiales de moldeo compuestos de las figuras 11a y 11b con dicha capa laminada exterior 20.

65 En determinadas formas de realización, la capa laminada exterior 20 es la misma que la capa fibrosa de uno o todos los materiales de moldeo compuestos del laminado de moldeo.

En otras formas de realización, la capa laminada exterior es de un material diferente, tal como una lámina o película protectora o de liberación.

5 Resultará evidente para los expertos en la materia que la configuración, la conformación y la composición de los materiales compuestos de moldeo y el laminado de moldeo se pueden diseñar, utilizando la precisión y flexibilidad proporcionadas por la presente invención en la aplicación selectiva y localizada del material de grafeno/grafítico para permitir diseñar una amplia abanico de materiales que aumenten la resistencia y la tenacidad de forma precisa, predeterminada y localizada, en particular la resistencia y la tenacidad interlaminar.

10 Tal como se describe en la presente memoria, el material fibroso de los materiales de moldeo compuestos de la presente invención puede ser de muchas maneras conocidas y presentar formas y tamaños casi ilimitados, siendo las principales limitaciones que los materiales sean de un tamaño manejable y procesable y que presenten una superficie sobre la que se pueda aplicar material de grafeno/grafítico a la capa fibrosa en una o más zonas localizadas sobre esa superficie. Así, por ejemplo, el material puede presentar la forma de una lámina o capa constitutiva, una preforma 3D, una cinta o una estopa.

15 La invención asimismo proporciona un componente de material compuesto reforzado con fibra que comprende una pluralidad de capas fibrosas mantenidas dentro de una resina de matriz curada y material de grafeno/grafítico en una o más zonas localizadas entre por lo menos dos de las capas fibrosas para proporcionar tenacidad a la fractura interlaminar a dicha o dichas zonas.

20 La figura 13 ilustra una forma de realización de un componente de material compuesto reforzado con fibra 22 que comprende cuatro capas fibrosas 1012A, 1012B, 1012C, 1012D, consolidadas dentro de una resina de matriz con material de grafeno/grafítico 1014A, 1014B, 1014C ubicada entre cada una de las cuatro capas fibrosas 1012A, 1012B, 1012C, 1012D en una zona generalmente central dentro del componente.

25 La presencia del material de grafeno/grafítico 1014A, 1014B, 1014C proporciona tenacidad a la fractura interlaminar en el sitio en el que este está ubicado y en la forma de realización que se muestra en la figura 13 la alineación del material de grafeno/grafítico 1014A, 1014B, 1014C en la dirección a través del espesor del componente 22 proporciona una zona central de tenacidad mejorada que se extiende a través del espesor del componente 22.

30 Esta tenacidad interlaminar a través del espesor proporciona características físicas beneficiosas localizadas y precisas al componente 22.

35 Esto puede presentar una serie de ventajas y utilidades, una de las cuales es proporcionar mayor resistencia y tenacidad para que las fijaciones o sujeciones mecánicas pasen de forma central a través de la zona central (tal como se representa) del componente compuesto reforzado con fibra 22.

40 La figura 14 es una ilustración esquemática de una sujeción mecánica F, tal como un remache, un perno o similar, que pasa a través de la zona central ilustrada de dos componentes de material compuesto reforzado con fibra 22, para sujetarlos entre sí.

45 Sin la presencia del material de grafeno/grafítico en el lugar en el que la sujeción pasa a través de los componentes 22, cuando la sujeción F se introduce a través de los componentes o cuando se perfora el orificio para alojar la sujeción F, existe un riesgo significativo de daño y fatiga interlaminar en materiales compuestos convencionales reforzados con fibra.

50 La provisión del material de grafeno/grafítico según la presente invención proporciona tenacidad a la fractura interlaminar mejorada y resistencia a dicha deslaminación interlaminar y propagación de grietas y, por lo tanto, proporciona unos componentes con tenacidad y resistencia a la deslaminación mejoradas, aunque localizadas.

55 Se apreciará que, por ejemplo, cuando se requiere una serie de medios de sujeción para sujetar componentes de material compuesto entre sí o para hacerlos pasar de otra forma a través de un componente de material compuesto, entonces, según la presente invención, los materiales de moldeo compuestos, los laminados de moldeo y los componentes de material compuesto reforzado con fibra se pueden diseñar mediante la provisión selectiva, predeterminada y localizada con precisión de material de grafeno/grafítico en las ubicaciones en las que se van a utilizar los medios de sujeción, proporcionando una tenacidad interlaminar y una resistencia mejoradas de una forma específica, precisa, rentable y por lo demás ventajosa.

60 La presente invención asimismo proporciona un procedimiento de fabricación de un componente de material compuesto reforzado con fibra, comprendiendo el procedimiento proporcionar una pluralidad de capas fibrosas, una resina de matriz curable para consolidar las capas fibrosas y aplicar una dispersión de grafeno/grafítica en una o más zonas localizadas sobre una superficie de por lo menos una de las capas fibrosas, posicionando las capas fibrosas de modo que el material de grafeno/grafítico esté ubicado entre dos capas fibrosas adyacentes y sometiendo a condiciones para curar la resina de matriz alrededor del material fibroso.

65

5 Se pueden utilizar técnicas y procesos conocidos para formar componentes reforzados con fibras como parte del procedimiento de fabricación de la presente invención. Por ejemplo, se puede utilizar la disposición manual y automatizada de capas constitutivas de capas fibrosas una encima de otra, el moldeo al vacío, el moldeo en autoclave, la colocación de fibras, la pultrusión, la colocación de cintas, etc.

10 La figura 15 es una ilustración esquemática de un proceso de moldeo al vacío simple utilizado para formar un componente de material compuesto a partir del laminado de moldeo 118 de la figura 11b. El laminado 118 se sella sobre la superficie de un molde M, debajo de una membrana impermeable IM. Se extrae el aire de debajo de la membrana IM, tal como se muestra esquemáticamente con la flecha A, a medida que se aplica calor al laminado para consolidar el laminado y curar la resina de matriz.

15 Se apreciará que los procesos de esta naturaleza son particularmente adecuados para moldear materiales de moldeo compuestos de conformaciones particulares (generalmente en forma de láminas).

Pueden usarse procesos tales como bobinado de filamentos, colocación de cintas y pultrusión para moldear materiales de moldeo compuestos de la presente invención en forma de estopas o cintas y pueden utilizarse para moldear materiales de moldeo compuestos según la presente invención.

20 Se apreciará que según la presente invención, el material de grafeno/grafítico se puede aplicar a una capa fibrosa que está preimpregnada con resina, o a una capa fibrosa seca (no preimpregnada con resina) o, dentro de determinadas formas de realización de laminado de material compuesto según la presente invención, a ambas.

25 Las técnicas y los procesos para moldear materiales fibrosos preimpregnados y materiales fibrosos secos (por ejemplo, transferencia de resina) son bien conocidos por los expertos en la materia y se entenderá que tales técnicas y procesos pueden utilizarse en el contexto de la presente invención.

30 Se apreciará que se pueden proporcionar laminados de moldeo según la presente invención disponiendo en capas cualquier número de combinaciones iguales o diferentes de materiales de moldeo compuestos que se encuentren comprendidos dentro del alcance de la presente invención, ya sea en forma parcialmente, totalmente o no alineada, y la naturaleza de la alineación puede variar entre las respectivas capas en laminados multicapa.

35 El material de moldeo compuesto con un laminado de moldeo puede disponerse en capas de modo que la orientación de los respectivos materiales de moldeo compuestos se pueda variar, tal como alternar entre capas sucesivas, de modo que la superficie respectiva que porta el material de grafeno/grafítico se alterne a través de la estructura, permitiendo que el material de grafeno/grafítico presente en capas adyacentes entre en contacto cuando se alinee.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto que comprende una capa fibrosa y una dispersión de grafeno/grafítica aplicada a la capa fibrosa en una o más zonas localizadas sobre una superficie de la capa fibrosa, en el que la dispersión de grafeno/grafítica está compuesta por nanoplacas de grafeno, nanoplacas de óxido de grafeno, nanoplacas de óxido de grafeno reducido, nanoplacas de grafeno bicapa, nanoplacas de óxido de grafeno bicapa, nanoplacas de óxido de grafeno reducido bicapa, nanoplacas de grafeno de pocas capas, nanoplacas de óxido de grafeno de pocas capas, nanoplacas de grafeno reducido de pocas capas, nanoplacas de grafeno/grafito de 6 a 14 capas de átomos de carbono, escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y 40 o menos capas de átomos de carbono, escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y 25 a 30 capas de átomos de carbono, escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y 25 a 35 capas de átomos de carbono, escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y 20 a 35 capas de átomos de carbono, o escamas de grafito con dimensiones a escala nanométrica y 20 a 40 capas de átomos de carbono, en el que la dispersión se aplica a la capa fibrosa utilizando por lo menos un cabezal de impresión de chorro por válvula.
2. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según la reivindicación 1, en el que uno o más cabezales de impresión de chorro por válvula presentan un diámetro de boquilla de entre 50  $\mu\text{m}$  y 600  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$  o 600  $\mu\text{m}$ .
3. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según la reivindicación 2 o 3, en el que la dispersión de grafeno/grafítica se presuriza o se almacena a presiones de hasta 689.5 kPa, hasta 2757.9 kPa o hasta 4826.3 kPa, antes de su aplicación mediante el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula.
4. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que uno o más cabezales de impresión de chorro por válvula presentan unos medios de calentamiento.
5. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la dispersión de grafeno/grafítica se almacena en un depósito antes de su aplicación, y el depósito está provisto de unos medios de calentamiento.
6. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula se mueve con respecto a la capa fibrosa para aplicar la dispersión de grafeno/grafítica a las una o más zonas localizadas, o la capa fibrosa se mueve con respecto al o a cada cabezal de impresión de chorro por válvula para aplicar la dispersión de grafeno/grafítica a las una o más zonas localizadas, o en el que tanto el o cada cabezal de impresión de chorro por válvula como la capa fibrosa se mueven uno con respecto a otra para aplicar la dispersión de grafeno/grafítica a las una o más zonas localizadas.
7. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según la reivindicación 6, en el que las direcciones de movimiento del o de cada cabezal de impresión de chorro por válvula y de la capa fibrosa se encuentran a 90° una con respecto a otra.
8. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material de grafeno/grafítico se ubica selectivamente en por lo menos una zona predeterminada sobre una superficie de la capa fibrosa, y en la que las zonas están espaciadas y son discretas entre sí, y en el que por lo menos una zona abarca un área de superficie de la capa fibrosa de entre 0.01  $\text{mm}^2$  y 1.5  $\text{mm}^2$ , entre 0.01  $\text{mm}^2$  y 1.0  $\text{mm}^2$ , entre 0.5  $\text{mm}^2$  y 1.5  $\text{mm}^2$ , superior a 0.5  $\text{mm}^2$  o superior a 1  $\text{mm}^2$ .
9. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material de grafeno/grafítico se ubica en o dentro de una disposición o un patrón de zonas sobre una superficie de la capa fibrosa, y en el que la disposición o el patrón es una disposición regular, una disposición irregular o una disposición que es regular en una parte e irregular en otra parte.
10. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el material de grafeno/grafítico comprende plaquetas que comprenden una pluralidad de capas de grafeno/grafíticas y presentan un espesor medio de entre 0.8 y 12 nanómetros, entre 1.3 y 9.4 nanómetros, o entre 2.5 y 6 nanómetros.
11. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el material de grafeno/grafítico comprende plaquetas de hasta 25 capas de grafeno, hasta 35 capas de grafeno, entre 5 y 25 capas de grafeno, entre 5 y 35 capas de grafeno, entre 5 y 15 capas de grafeno, o entre 25 y 35 capas de grafeno.
12. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el material de grafeno/grafítico comprende un medio portador, en el que el medio portador

- comprende uno de entre una resina, una resina termoestable, una resina epoxi, una resina de poliéster (insaturada), una resina fenólica, una resina de éster vinílico, una resina de poliuretano, una resina de silicona, una resina de poliamida, una resina de poliamidaimida, una resina de bismaleimida, una resina de éster de cianato, una resina de benzoxazina, una resina termoplástica, una resina de polietileno (PE), una resina de poli(tereftalato de etileno) (PET), una resina de poli(tereftalato de butileno) (PBT), una resina de policarbonato (PC), una resina de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), una resina de poliamida (PA o nailon), una resina de polipropileno (PP), una resina termoplástica de alto rendimiento, una resina de polieterecetona (PEEK), una resina de polieterecetona (PEK), una resina de poliamida-imida (PAI), una resina de poliarilsulfona (PAS), una resina de polietereimida (PEI), una resina de polietersulfona (PES), una resina de poli(sulfuro de fenileno) (PPS), una resina de base biológica, una resina de base biológica compuesta por almidón, una resina de base biológica compuesta por una mezcla de almidón caprolactona, una resina de base biológica compuesta por poliésteres, una resina de base biológica compuesta por un poli(succinato de alquileo), una resina de base biológica compuesta por una poliesteramida, una resina de base biológica compuesta por un polihidroxialcanoato, una resina de base biológica compuesta por un polivinilbutiral, una resina de base biológica compuesta por un poli(valeato de vinilo), una resina de base biológica compuesta por un polihidroxiácido, una resina de base biológica compuesta por un poli(ácido láctico), una resina de base biológica compuesta por un poli(ácido glicólico), una resina de base biológica compuesta por un acetato de celulosa, una resina de base biológica compuesta por un alcohol furfurílico, una resina de base biológica compuesta por una resina de furano, una resina de base biológica compuesta por un poliéster modificado con aceite, una resina de base biológica compuesta por una modificación de aceite vegetal, una resina de base biológica compuesta por una modificación de aceite de anacardo, agua desionizada, un disolvente, hexano, benceno, tolueno, xileno, dietil éter, 1,4-dioxano, acetato de etilo, acetato de n-butilo, acetato de t-butilo, etoxi-propionato de etilo, acetato de propilenglicol monometil éter, acetato de metilo, carbonato de dimetilo, tetrahidrofurano, diclorometano, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, metil propil cetona, metil isoamil cetona, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, n-butanol, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, glicoles - etilenglicol, propilenglicol, paraclorobenzotrifluoruro, un material cristalino de bajo punto de fusión o un material semicristalino de bajo punto de fusión, un copoliéster saturado lineal de alto peso molecular termoplástico, o una mezcla o combinación de dos o más de los anteriores.
13. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que la dispersión de grafeno/grafítica presenta un contenido de grafeno/grafito en el intervalo de 0.001% en peso a 10% en peso, de 0.001% en peso a 1% en peso, de 0.01% en peso a 0.5% en peso, o de 0.01% en peso a 5% en peso.
14. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en el que la dispersión de grafeno/grafítica aplicada a la capa fibrosa presenta una densidad superficial en el intervalo de 1 mg/m<sup>2</sup> a 35000 mg/m<sup>2</sup>, de 1 mg/m<sup>2</sup> a 2000 mg/m<sup>2</sup>, de 10 mg/m<sup>2</sup> a 100 mg/m<sup>2</sup>, de 1000 mg/m<sup>2</sup> a 20000 mg/m<sup>2</sup>, de 1000 mg/m<sup>2</sup> a 10000 mg/m<sup>2</sup>, o de 10 mg/m<sup>2</sup> a 20 mg/m<sup>2</sup>.
15. Procedimiento de fabricación de un material de moldeo compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en el que la dispersión de grafeno/grafito presenta una viscosidad de 1 a 75 mPa·s, 1 a 10000 mPa·s, 1 a 7500 mPa·s, 10 a 50 mPa·s, 80 a 10000 mPa·s, 80 a 7500 mPa·s, 350 a 10000 mPa·s, 350 a 7500 mPa·s, aproximadamente 20 mPa·s, o aproximadamente 300 mPa·s como se mide a una velocidad de cizallamiento ( $\dot{\gamma}$ ) de 10 s<sup>-1</sup> a 23 °C.

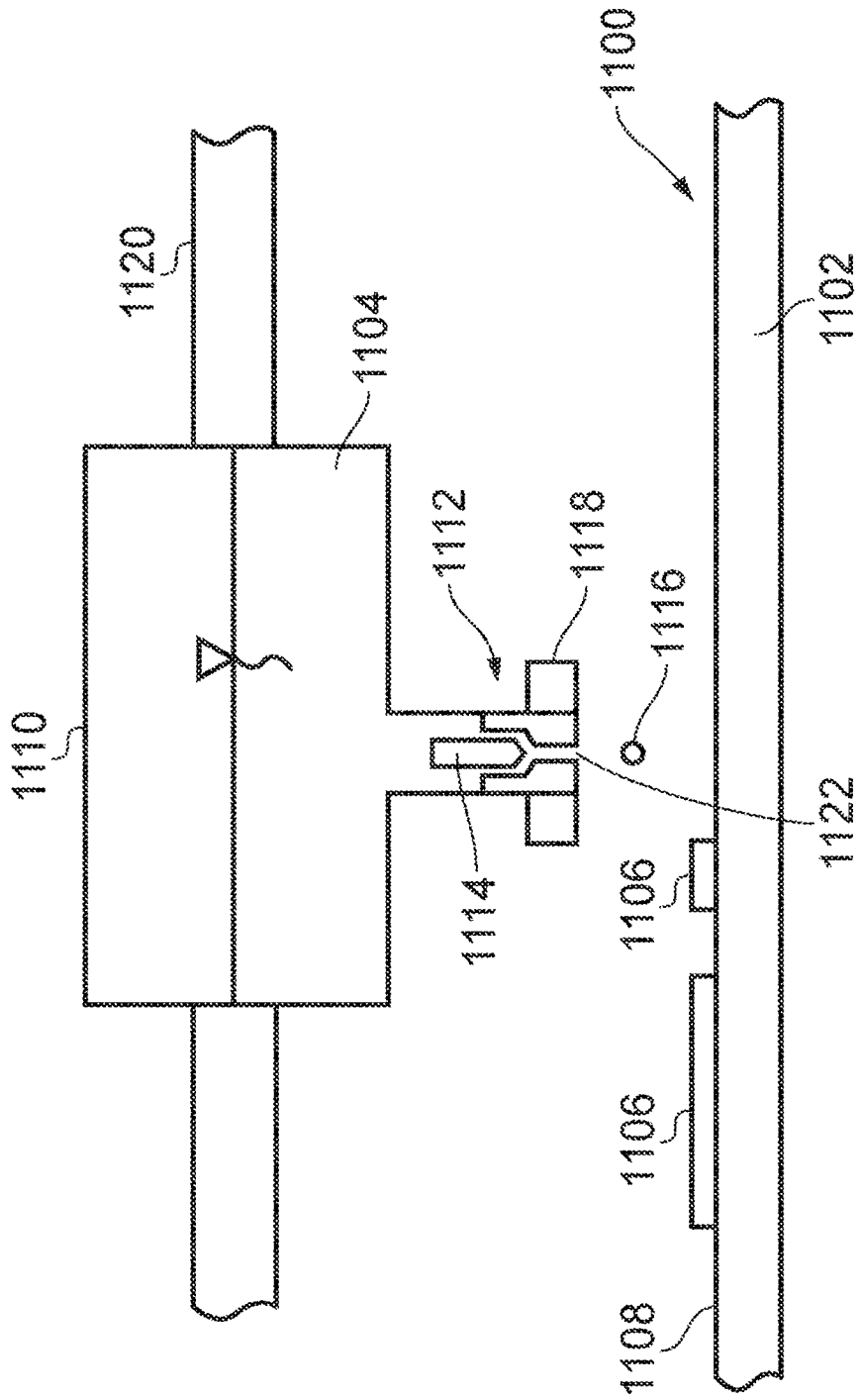


FIG. 1

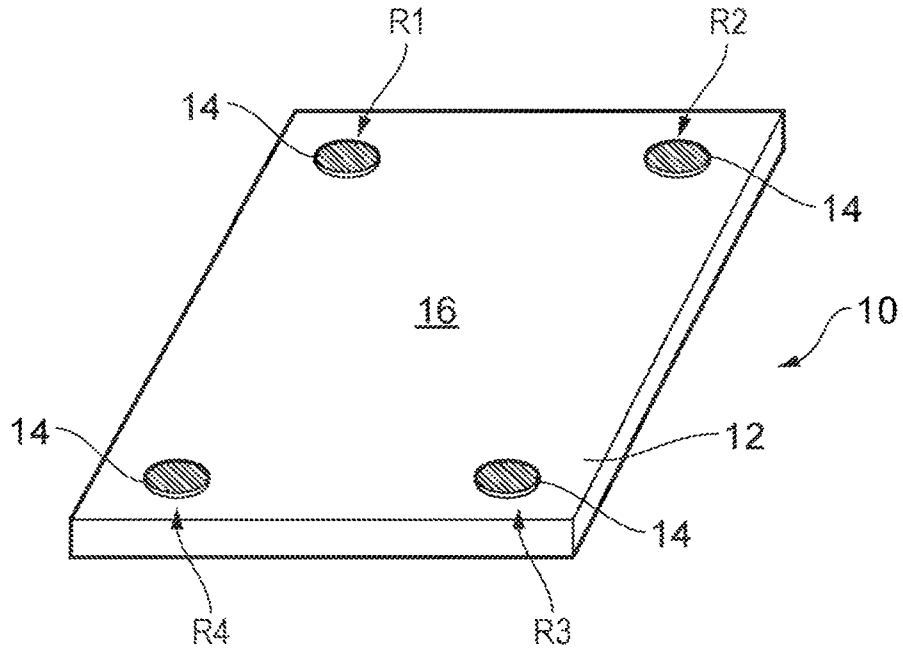


FIG. 2

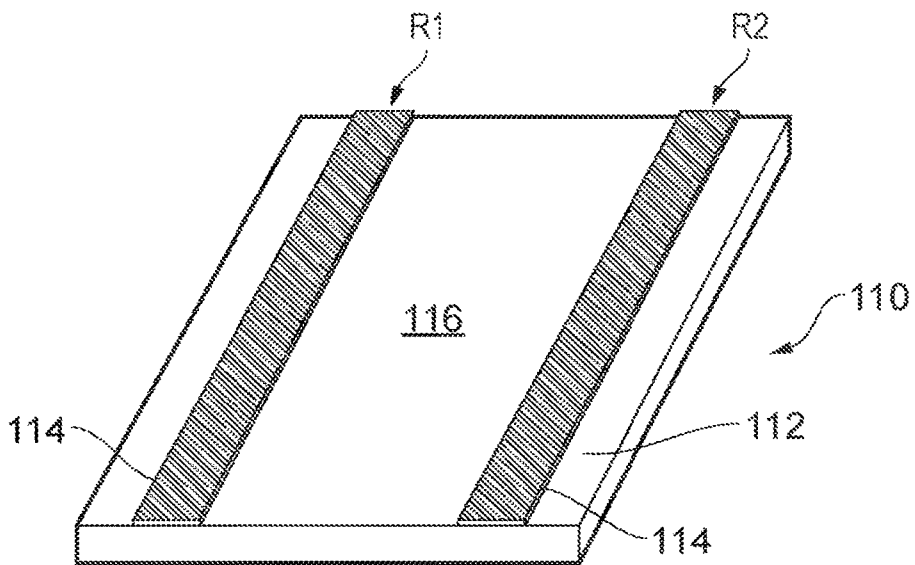


FIG. 3

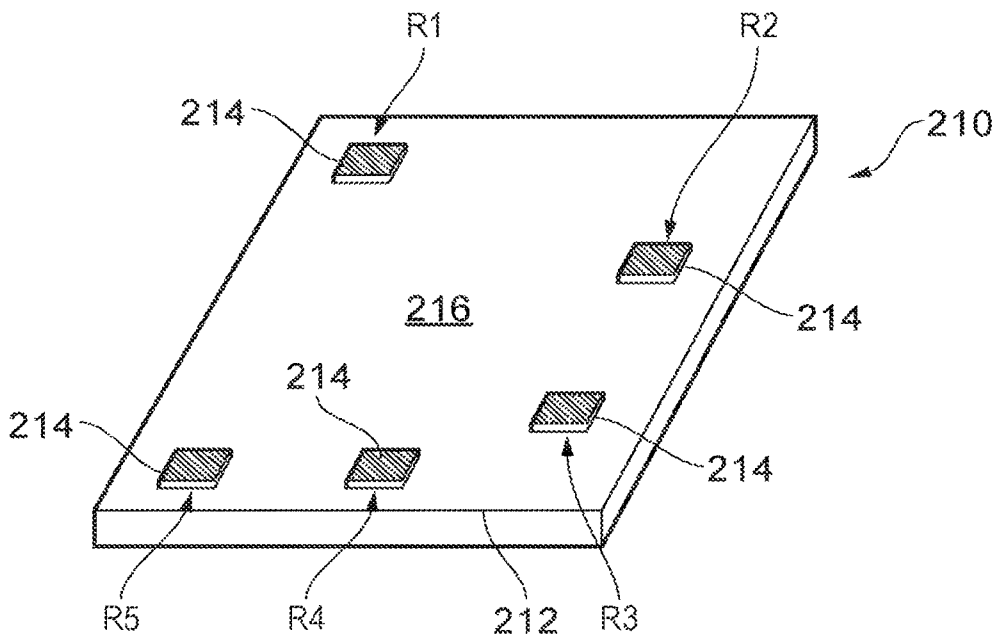


FIG. 4

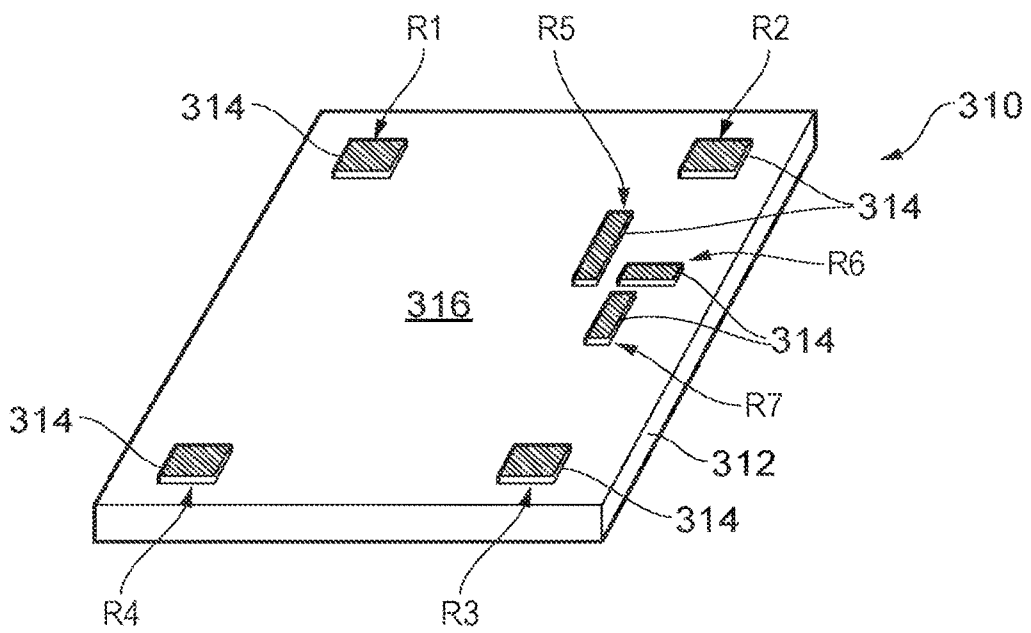


FIG. 5

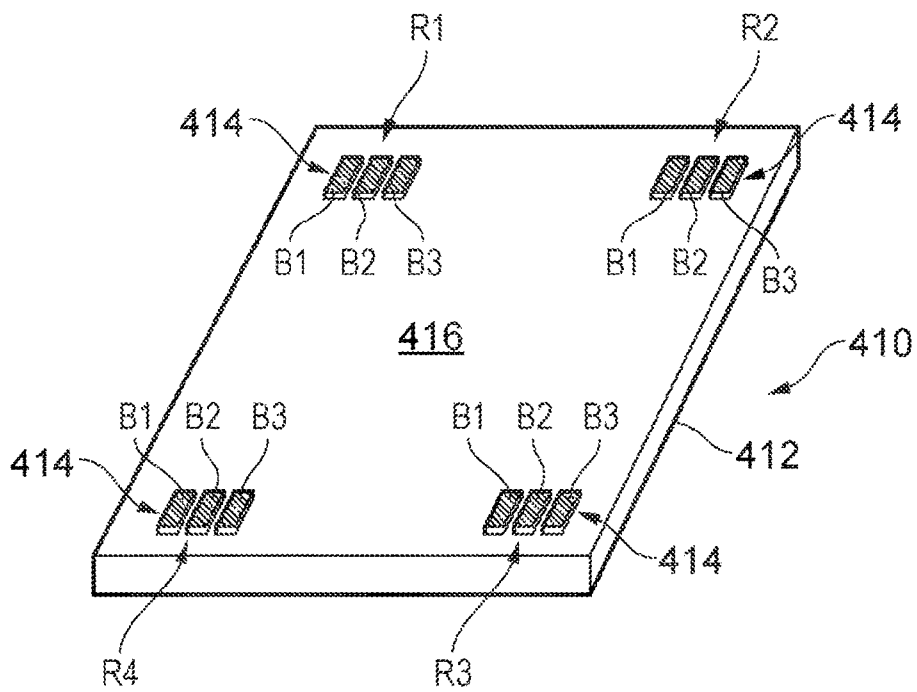


FIG. 6

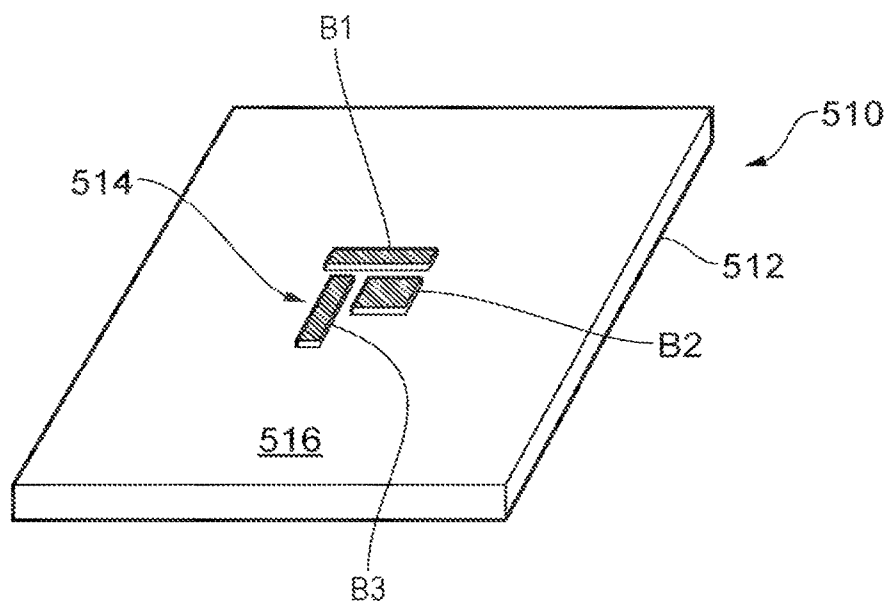


FIG. 7

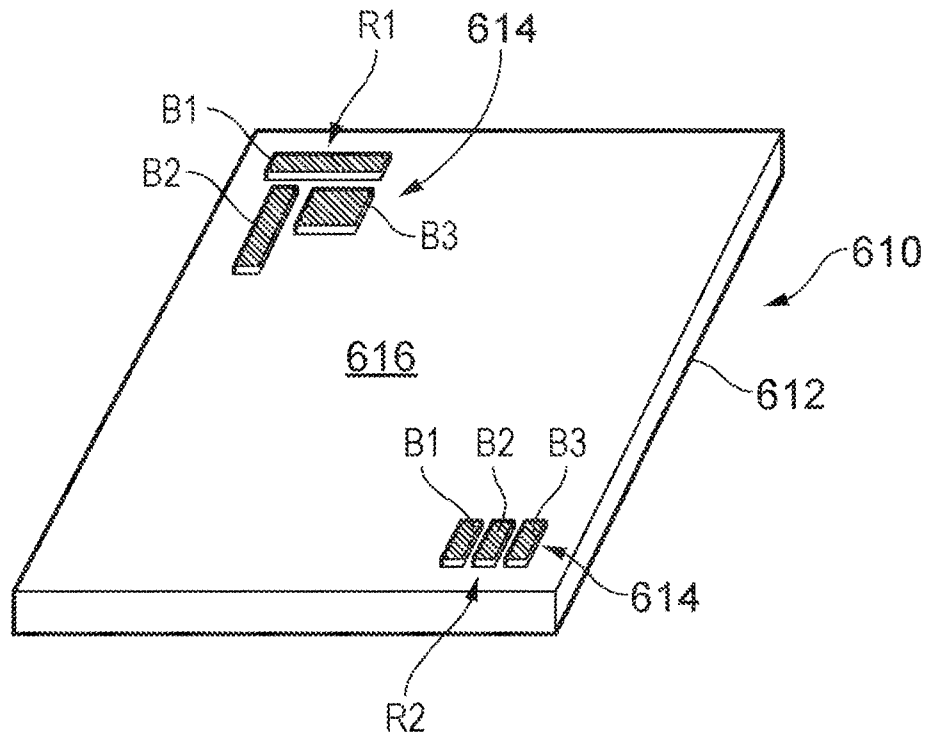


FIG. 8

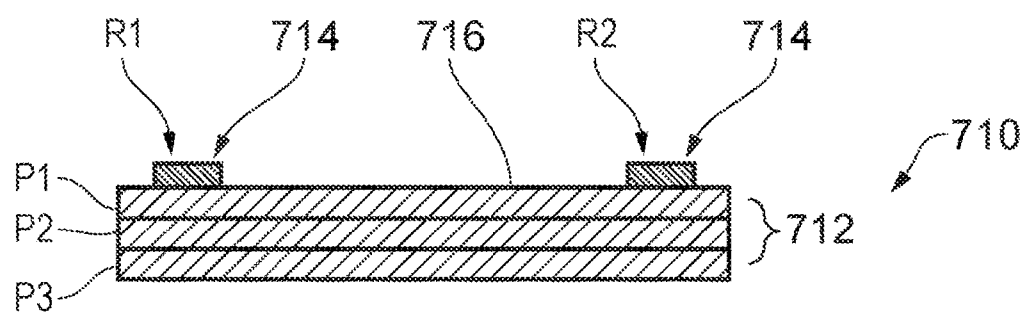


FIG. 9

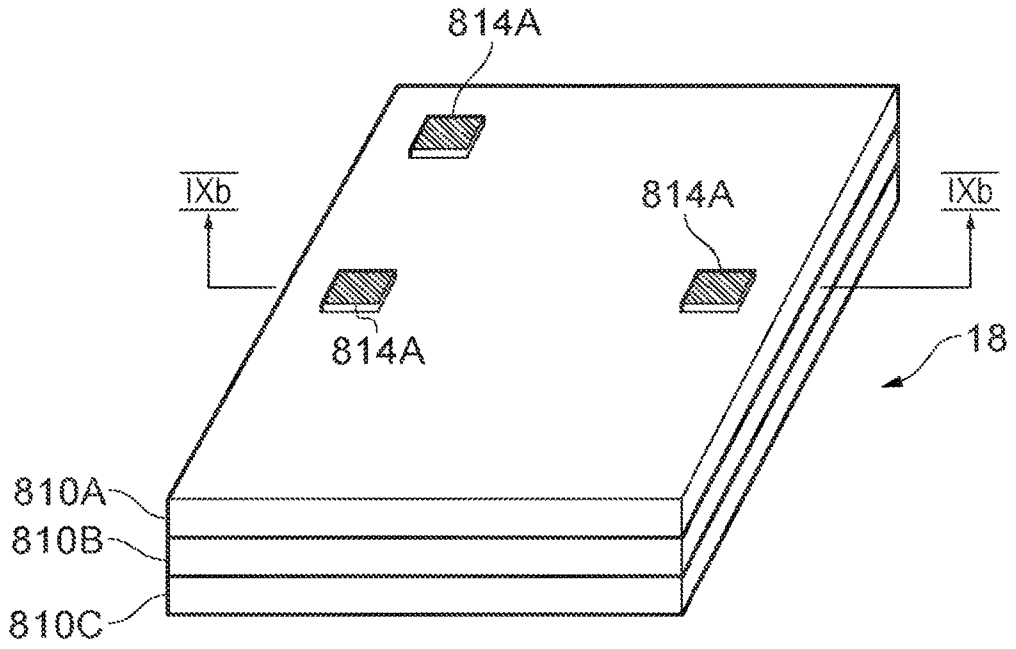


FIG. 10a

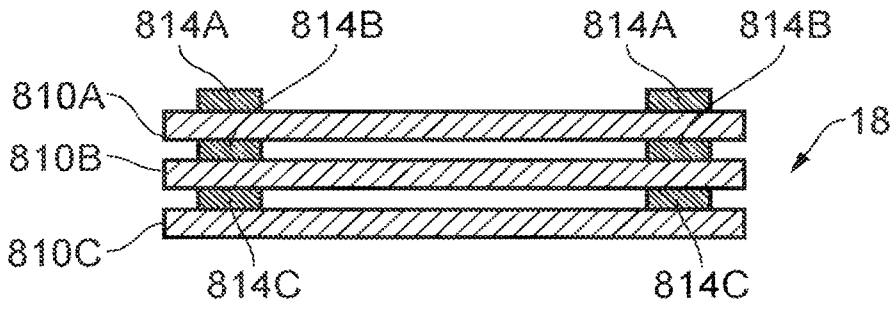


FIG. 10b

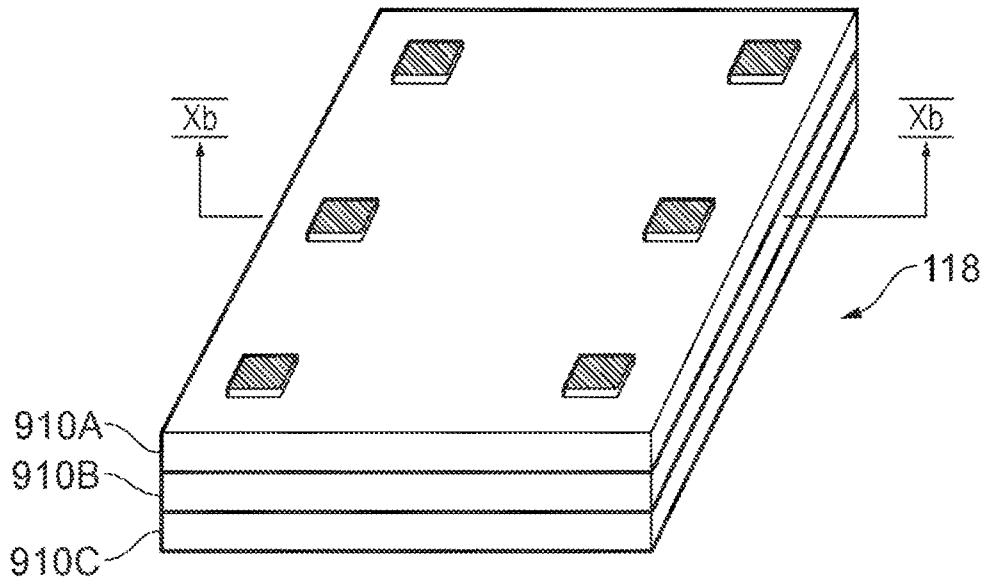


FIG. 11a

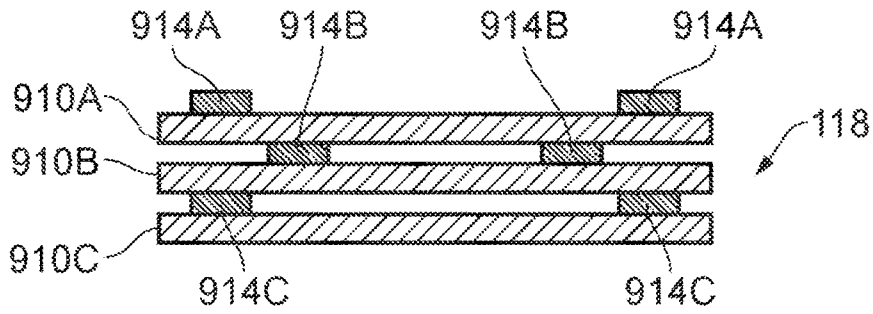


FIG. 11b

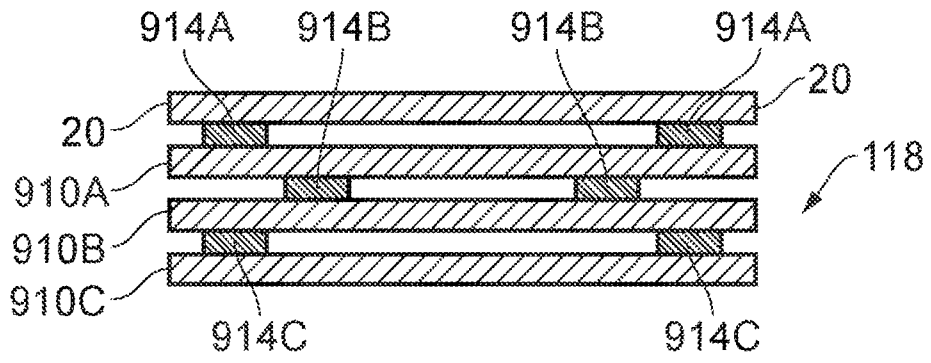


FIG. 12

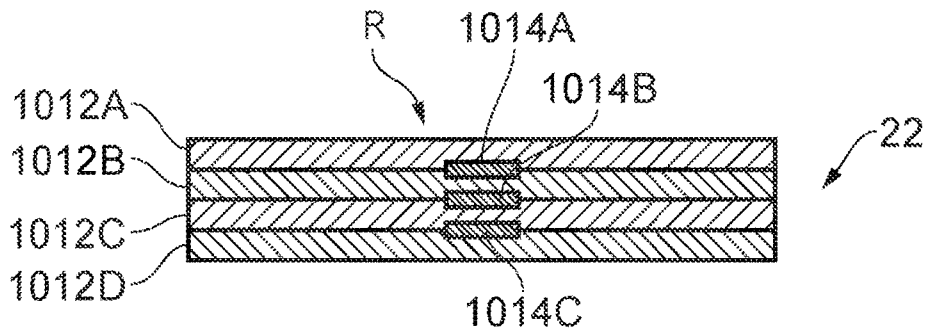


FIG. 13

