

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 905 454**

(51) Int. Cl.:

B32B 5/00	(2006.01)	B32B 15/04	(2006.01)
B32B 5/02	(2006.01)	B32B 19/00	(2006.01)
B32B 5/22	(2006.01)	B32B 19/02	(2006.01)
B32B 5/28	(2006.01)	B32B 19/04	(2006.01)
B32B 7/00	(2009.01)	B32B 25/00	(2006.01)
B32B 7/02	(2009.01)	B32B 25/02	(2006.01)
B32B 7/12	(2006.01)	B32B 25/04	(2006.01)
B32B 9/00	(2006.01)	B32B 25/16	(2006.01)
B32B 9/04	(2006.01)	B32B 27/00	(2006.01)
B32B 15/00	(2006.01)	B32B 27/06	(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2015 PCT/US2015/051202**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16048885**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2015 E 15780983 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.11.2021 EP 3197674**

(54) Título: **Materiales compuestos con alta conductividad eléctrica en la dirección Z**

(30) Prioridad:

22.09.2014 US 201462053469 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.04.2022

(73) Titular/es:

CYTEC INDUSTRIES INC. (100.0%)
504 Carnegie Center
Princeton, NJ 08540, US

(72) Inventor/es:

RESTUCCIA, CARMELO, LUCA;
LENZI, FIORENZO;
BONNEAU, MARK;
VILLEGRAS, JOSANLET y
FRULLONI, EMILIANO

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 905 454 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 compuestos con alta conductividad eléctrica en la dirección Z

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional U.S. No. 62/053.469, presentada el 22 de septiembre de 2014.

ANTECEDENTES

- 10 En la industria aeroespacial, el uso de materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras en estructuras primarias y secundarias de aeronaves es cada vez más frecuente. Las estructuras compuestas se fabrican tradicionalmente estratificando varias capas (u hojas) de refuerzo fibroso impregnado de resina (conocido como preimpregnados) sobre la superficie de molde, consolidando después y/o curando. El documento US2015166743 describe un material compuesto curable que puede usarse en aplicaciones en las que se requieren tanto un alto comportamiento mecánico como una alta conductividad eléctrica. El material compuesto curable incluye dos o más capas de fibras de refuerzo que se han infundido o impregnado con una resina de matriz curable, y una región interlaminar que contiene nanomateriales de carbono, por ejemplo nanotubos de carbono, y partículas endurecedoras poliméricas insolubles. Los nanomateriales de carbono son de tamaño significativamente más pequeño en comparación con las partículas endurecedoras poliméricas. Las partículas endurecedoras poliméricas son sustancialmente insolubles en la resina de matriz tras el curado del material compuesto, y permanecen como partículas discretas en la región interlaminar después del curado. También se describen métodos para fabricar materiales compuestos curables y estructuras compuestas curadas. El documento US5433995 describe una fuente infrarroja mejorada que comprende un material compuesto de matriz de resina reforzada con fibra que tiene una reflectividad superficial de infrarrojos baja y un recubrimiento óptico de cuarto de onda en una superficie del material compuesto para aumentar la reflectividad en una parte del infrarrojo y proporcionar a la superficie características de reflexión dicroica. Las ventajas de los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibra incluyen una alta relación resistencia a peso, excelente resistencia a la fatiga, resistencia a la corrosión, y flexibilidad, lo que permite una reducción significativa de los componentes y reduce la necesidad de sujetadores y juntas. Sin embargo, la aplicación de estos materiales para las estructuras primarias y secundarias de las aeronaves modernas presenta desafíos especiales debido a la naturaleza dieléctrica de la resina de matriz. Aunque el uso de fibras de carbono como fibras de refuerzo en materiales compuestos puede proporcionar cierto grado de conductividad eléctrica a lo largo de su dirección longitudinal debido a su naturaleza grafítica, las propiedades dieléctricas de las resinas de matriz en los materiales compuestos reducen la conductividad eléctrica general de los materiales compuestos. El documento WO2014011293 A2 describe material compuesto curable usado para obtener, por ejemplo, las estructuras de aeronaves que comprende una capa estructural de fibras de refuerzo (velo no tejido) impregnadas con matriz de resina; y partículas compuestas eléctricamente conductoras menores de 60 micrómetros.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 40 La FIG. 1 muestra la trayectoria típica de la corriente durante un evento de impacto de rayo en una caja de ala compuesta que genera el fenómeno de "brillo de borde".
- La FIG. 2 muestra un sellador aplicado en el borde de la viga de la construcción típica de un ala compuesta.
- 45 La FIG. 3 ilustra esquemáticamente un material compuesto curable con regiones interlaminares que contienen partículas endurecedoras poliméricas, nanopartículas conductoras, y velos de carbono según una realización de la presente descripción.
- 50 La FIG. 4 ilustra esquemáticamente una película de resina que contiene partículas y un velo de carbono que se laminan sobre cada lado de una capa de fibra de carbono, según una realización de la presente descripción.
- 55 La FIG. 5 es un resumen gráfico de los datos de conductividad eléctrica para diversos laminados compuestos, que muestra el efecto sinérgico de los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) y el velo de carbono sin partículas endurecedoras.
- 60 La FIG. 6 es un resumen gráfico de los datos de conductividad eléctrica para diversos laminados compuestos, que muestra el efecto sinérgico del MWCNT y el velo de carbono con partículas endurecedoras.
- 65 La FIG. 7 es un resumen gráfico de los datos de conductividad eléctrica para diversos laminados compuestos, que muestra el efecto sinérgico del negro de humo y el velo de carbono.
- La FIG. 8 es un resumen gráfico de los datos de Compresión Tras el Impacto (CAI) para diversos laminados compuestos, que muestra el efecto del velo de carbono y las nanopartículas conductoras.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- Es deseable aumentar la conductividad eléctrica de los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibra para cumplir los requisitos de protección contra rayos de una aeronave y evitar un fenómeno denominado "brillo de borde", 5 particularmente para el conjunto de ala compuesta. El fenómeno de brillo de borde se manifiesta como un resplandor brillante o una chispa en el conjunto de revestimiento/larguero compuesto, con energía suficiente para ser una fuente potencial de ignición de los vapores de combustible.
- Este fenómeno de brillo de borde puede aparecer durante un evento de impacto de rayo, especialmente en 10 laminados compuestos que tienen baja conductividad eléctrica en la dirección z. Durante un evento de impacto de rayo, una carga transitoria con corriente de alta intensidad viaja a través del revestimiento y después entra a la subestructura del ala (por ejemplo, larguero o costillas estructurales) debido a los sujetadores que conectan las dos partes compuestas. Por lo tanto, típicamente, en un conjunto de revestimiento/larguero compuesto, la corriente viaja parcialmente sobre el revestimiento y parcialmente a través del larguero que representa una de las paredes del tanque de combustible. 15
- La corriente pasa lateralmente desde los sujetadores a través de capas compuestas adyacentes del larguero y tiende a viajar a lo largo de las fibras debido a la conductividad eléctrica más alta en comparación con la matriz de resina. Esta trayectoria puede generar el brillo o las chispas típicas en el borde de la tapa del larguero/nervadura, lo 20 que los expertos en la técnica denominan fenómeno de "brillo de borde".
- La FIG. 1 muestra una trayectoria de corriente crítica potencial durante un evento de impacto de rayo en una caja de ala compuesta. El fenómeno de brillo de borde parece más crítico cuando la resina entre las capas de refuerzo de fibra es muy resistente, y en consecuencia, la corriente tiende a no fluir entre las capas adyacentes. Si la 25 conductividad eléctrica en la dirección z es demasiado baja, se pueden producir caídas de voltaje significativas entre las capas durante el impacto, aumentando así el riesgo de brillo de borde.
- El fenómeno de brillo de borde se asocia con eyeciones superficiales de electrones o generación de plasma en los 30 bordes compuestos, y a menudo aparece como una especie de explosión de resina. La incertidumbre con respecto a la naturaleza de este fenómeno ha planteado varias atenciones en relación con las capacidades de ignición de los vapores de combustible durante un evento de impacto de rayo.
- Una solución convencional es aplicar un sellador en el tanque de combustible (véase la FIG. 2). Un ejemplo de este 35 tipo de sellador para tanques de combustible es el sellador PR 1776 Clase B de Le Joint Francais. Sin embargo, dicho método conlleva un peso adicional, y no siempre es eficaz debido a la falta de estandarización y las dificultades en la aplicación del sellador. Con el tiempo, el sellador se vuelve ineficaz debido al envejecimiento, o puede ser eliminado totalmente por el combustible en el tanque. Además, un impacto de rayo puede dar como resultado la generación de gases a alta presión en el borde de corte que puede romper el sello del borde. Sigue existiendo la necesidad de un material compuesto multifuncional que pueda abordar el problema del brillo de borde 40 discutido anteriormente, al tiempo que proporcione buenas propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto y deslaminación.
- Está ampliamente aceptado en la industria aeroespacial que dos de los principales impulsores del diseño de las 45 estructuras compuestas de las aeronaves son su resistencia a impactos específicos y a la propagación del daño después de tales eventos.
- La deslaminación es un modo de falla importante para los materiales compuestos. La deslaminación ocurre cuando dos capas laminadas se desprenden entre sí. Los factores limitantes de diseño importantes incluyen la energía necesaria para iniciar la deslaminación y la energía necesaria para propagarla. 50
- La necesidad de mejorar el comportamiento de resistencia al impacto de las estructuras compuestas, especialmente para las estructuras primarias de aeronaves, ha desencadenado el desarrollo de una nueva generación de materiales compuestos endurecidos con partículas endurecedoras interlaminares, a menudo definidos como "materiales compuestos de tercera generación". Dicha solución tecnológica proporciona alta resistencia al impacto a 55 los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono, pero también crea una región interlaminar eléctricamente aislante entre capas adyacentes, lo que da como resultado una reducción significativa en la conductividad eléctrica de la estructura compuesta general, especialmente en la dirección z. La "dirección z" se refiere a la dirección ortogonal al plano en el que las fibras de refuerzo están dispuestas en una estructura compuesta, o el eje a través del grosor de la estructura compuesta.
- La conductividad eléctrica de los materiales compuestos se puede mejorar incorporando diferentes materiales 60 conductores, tales como partículas conductoras, en la resina de matriz del material compuesto polimérico reforzado con fibra, o en las regiones interlaminares de una estructura compuesta multicapa, por ejemplo un estratificado de preimpregnado. Por ejemplo, se pueden añadir cargas metálicas a altas cargas para aumentar la conductividad eléctrica de la resina, pero esto conduce a un aumento de peso significativo y una reducción en las propiedades 65 relacionadas con la resistencia al impacto, tales como la Resistencia a la Compresión Despues del Impacto (CSAI o

- CAI) y la tenacidad a la fractura interlaminar. Como tales, las soluciones del estado de la técnica son tales que se puede mejorar la conductividad en la dirección z de un material compuesto, pero no, simultáneamente, su comportamiento mecánico. Un material compuesto curado con un comportamiento de impacto mejorado es uno con CAI y tenacidad a la fractura mejorados. CAI mide la capacidad de un material compuesto para tolerar daños. En el ensayo para medir CAI, el material compuesto curado se somete a un impacto de una energía determinada, y después se carga en compresión. El área dañada y la profundidad de la abolladura se miden después del impacto y antes del ensayo de compresión. Durante este ensayo, el material compuesto se restringe para garantizar que no se produzca inestabilidad elástica, y se registra la resistencia del material compuesto.
- 10 La tenacidad a la fractura es una propiedad que describe la capacidad de un material que contiene una fisura para evitar la fractura, y es una de las propiedades más importantes de un material para aplicaciones aeroespaciales. La tenacidad a la fractura es una forma cuantitativa de expresar la resistencia de un material a la fractura frágil cuando hay una grieta.
- 15 La tenacidad a la fractura se puede cuantificar como tasa de liberación de energía de deformación (G_C), que es la energía disipada durante la fractura por unidad de superficie de fractura recién creada. G_C incluye G_{Ic} (Modo I - modo de apertura) o G_{IIc} (Modo II - en cizallamiento del plano). El subíndice "Ic" denota la apertura de la grieta en Modo I, que se forma bajo un esfuerzo de tracción normal perpendicular a la grieta, y el subíndice "IIc" denota la grieta en Modo II producida por un esfuerzo cortante que actúa paralelo al plano de la grieta y perpendicular al frente de la grieta. El inicio y el crecimiento de una deslaminación se pueden determinar examinando la tenacidad a la fractura en Modo I.
- 20 En algunas realizaciones, la combinación de nanopartículas conductoras y velo de carbono ligero en la región interlaminar de un material compuesto multicapa produce un efecto sinérgico que da como resultado una mejora en la conductividad eléctrica en la dirección z. En la presente invención, se ha encontrado que la combinación de nanopartículas conductoras y velo de carbono, que se compone de fibras de carbono dispuestas al azar, da como resultado una conductividad eléctrica en la dirección z que es más de 2 órdenes de magnitud mayor en comparación con la versión sin modificar del mismo material compuesto sin ninguna reducción en el comportamiento mecánico, incluyendo el CAI y la resistencia a la deslaminación en el Modo I (G_{Ic}), y sin afectar negativamente la capacidad de fabricación del material y la capacidad del procedimiento. Además, el efecto de conductividad obtenido al tener la combinación de nanopartículas conductoras y velo de carbono es mucho mayor que la suma de sus efectos de conductividad individuales.
- 25 Una realización de la presente descripción se refiere a un material compuesto curable compuesto por dos o más capas de fibras de refuerzo que han sido infundidas o preimpregnadas con una resina curable o termoendurecible. La región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo contiene nanopartículas conductoras dispersas a lo largo de una resina de matriz curable, partículas endurecedoras poliméricas, y un velo de carbono embebido en la misma resina de matriz. Las nanopartículas conductoras son de tamaño significativamente más pequeño en comparación con las partículas endurecedoras poliméricas. Las partículas endurecedoras poliméricas pueden ser sustancialmente insolubles en la resina de matriz tras el curado del material compuesto, y permanecen como partículas discretas en la región interlaminar después del curado (denominadas aquí partículas "insolubles"). En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas son partículas hinchables, que aumentan de tamaño cuando se calienta la resina circundante. En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas incluyen tanto partículas insolubles como partículas termoplásticas "solubles". Las partículas termoplásticas "solubles" se refieren a partículas sólidas que se disuelven en la resina de matriz circundante cuando la mezcla de las mismas se calienta o durante el ciclo de curado de la resina de matriz, y no permanecen como partículas discretas en la matriz de resina curada.
- 30 Una realización de la presente descripción se refiere a un material compuesto curable compuesto por dos o más capas de fibras de refuerzo que han sido infundidas o preimpregnadas con una resina curable o termoendurecible. La región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo contiene nanopartículas conductoras dispersas a lo largo de una resina de matriz curable, partículas endurecedoras poliméricas, y un velo de carbono embebido en la misma resina de matriz. Las nanopartículas conductoras son de tamaño significativamente más pequeño en comparación con las partículas endurecedoras poliméricas. Las partículas endurecedoras poliméricas pueden ser sustancialmente insolubles en la resina de matriz tras el curado del material compuesto, y permanecen como partículas discretas en la región interlaminar después del curado (denominadas aquí partículas "insolubles"). En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas son partículas hinchables, que aumentan de tamaño cuando se calienta la resina circundante. En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas incluyen tanto partículas insolubles como partículas termoplásticas "solubles". Las partículas termoplásticas "solubles" se refieren a partículas sólidas que se disuelven en la resina de matriz circundante cuando la mezcla de las mismas se calienta o durante el ciclo de curado de la resina de matriz, y no permanecen como partículas discretas en la matriz de resina curada.
- 35 Una realización de la presente descripción se refiere a un material compuesto curable compuesto por dos o más capas de fibras de refuerzo que han sido infundidas o preimpregnadas con una resina curable o termoendurecible. La región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo contiene nanopartículas conductoras dispersas a lo largo de una resina de matriz curable, partículas endurecedoras poliméricas, y un velo de carbono embebido en la misma resina de matriz. Las nanopartículas conductoras son de tamaño significativamente más pequeño en comparación con las partículas endurecedoras poliméricas. Las partículas endurecedoras poliméricas pueden ser sustancialmente insolubles en la resina de matriz tras el curado del material compuesto, y permanecen como partículas discretas en la región interlaminar después del curado (denominadas aquí partículas "insolubles"). En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas son partículas hinchables, que aumentan de tamaño cuando se calienta la resina circundante. En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas incluyen tanto partículas insolubles como partículas termoplásticas "solubles". Las partículas termoplásticas "solubles" se refieren a partículas sólidas que se disuelven en la resina de matriz circundante cuando la mezcla de las mismas se calienta o durante el ciclo de curado de la resina de matriz, y no permanecen como partículas discretas en la matriz de resina curada.
- 40 Una realización de la presente descripción se refiere a un material compuesto curable compuesto por dos o más capas de fibras de refuerzo que han sido infundidas o preimpregnadas con una resina curable o termoendurecible. La región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo contiene nanopartículas conductoras dispersas a lo largo de una resina de matriz curable, partículas endurecedoras poliméricas, y un velo de carbono embebido en la misma resina de matriz. Las nanopartículas conductoras son de tamaño significativamente más pequeño en comparación con las partículas endurecedoras poliméricas. Las partículas endurecedoras poliméricas pueden ser sustancialmente insolubles en la resina de matriz tras el curado del material compuesto, y permanecen como partículas discretas en la región interlaminar después del curado (denominadas aquí partículas "insolubles"). En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas son partículas hinchables, que aumentan de tamaño cuando se calienta la resina circundante. En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas incluyen tanto partículas insolubles como partículas termoplásticas "solubles". Las partículas termoplásticas "solubles" se refieren a partículas sólidas que se disuelven en la resina de matriz circundante cuando la mezcla de las mismas se calienta o durante el ciclo de curado de la resina de matriz, y no permanecen como partículas discretas en la matriz de resina curada.
- 45 Una realización de la presente descripción se refiere a un material compuesto curable compuesto por dos o más capas de fibras de refuerzo que han sido infundidas o preimpregnadas con una resina curable o termoendurecible. La región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo contiene nanopartículas conductoras dispersas a lo largo de una resina de matriz curable, partículas endurecedoras poliméricas, y un velo de carbono embebido en la misma resina de matriz. Las nanopartículas conductoras son de tamaño significativamente más pequeño en comparación con las partículas endurecedoras poliméricas. Las partículas endurecedoras poliméricas pueden ser sustancialmente insolubles en la resina de matriz tras el curado del material compuesto, y permanecen como partículas discretas en la región interlaminar después del curado (denominadas aquí partículas "insolubles"). En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas son partículas hinchables, que aumentan de tamaño cuando se calienta la resina circundante. En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas incluyen tanto partículas insolubles como partículas termoplásticas "solubles". Las partículas termoplásticas "solubles" se refieren a partículas sólidas que se disuelven en la resina de matriz circundante cuando la mezcla de las mismas se calienta o durante el ciclo de curado de la resina de matriz, y no permanecen como partículas discretas en la matriz de resina curada.
- 50 Una realización de la presente descripción se refiere a un material compuesto curable compuesto por dos o más capas de fibras de refuerzo que han sido infundidas o preimpregnadas con una resina curable o termoendurecible. La región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo contiene nanopartículas conductoras dispersas a lo largo de una resina de matriz curable, partículas endurecedoras poliméricas, y un velo de carbono embebido en la misma resina de matriz. Las nanopartículas conductoras son de tamaño significativamente más pequeño en comparación con las partículas endurecedoras poliméricas. Las partículas endurecedoras poliméricas pueden ser sustancialmente insolubles en la resina de matriz tras el curado del material compuesto, y permanecen como partículas discretas en la región interlaminar después del curado (denominadas aquí partículas "insolubles"). En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas son partículas hinchables, que aumentan de tamaño cuando se calienta la resina circundante. En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas incluyen tanto partículas insolubles como partículas termoplásticas "solubles". Las partículas termoplásticas "solubles" se refieren a partículas sólidas que se disuelven en la resina de matriz circundante cuando la mezcla de las mismas se calienta o durante el ciclo de curado de la resina de matriz, y no permanecen como partículas discretas en la matriz de resina curada.
- 55 Una realización de la presente descripción se refiere a un material compuesto curable compuesto por dos o más capas de fibras de refuerzo que han sido infundidas o preimpregnadas con una resina curable o termoendurecible. La región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo contiene nanopartículas conductoras dispersas a lo largo de una resina de matriz curable, partículas endurecedoras poliméricas, y un velo de carbono embebido en la misma resina de matriz. Las nanopartículas conductoras son de tamaño significativamente más pequeño en comparación con las partículas endurecedoras poliméricas. Las partículas endurecedoras poliméricas pueden ser sustancialmente insolubles en la resina de matriz tras el curado del material compuesto, y permanecen como partículas discretas en la región interlaminar después del curado (denominadas aquí partículas "insolubles"). En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas son partículas hinchables, que aumentan de tamaño cuando se calienta la resina circundante. En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas incluyen tanto partículas insolubles como partículas termoplásticas "solubles". Las partículas termoplásticas "solubles" se refieren a partículas sólidas que se disuelven en la resina de matriz circundante cuando la mezcla de las mismas se calienta o durante el ciclo de curado de la resina de matriz, y no permanecen como partículas discretas en la matriz de resina curada.
- 60 Una realización de la presente descripción se refiere a un material compuesto curable compuesto por dos o más capas de fibras de refuerzo que han sido infundidas o preimpregnadas con una resina curable o termoendurecible. La región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo contiene nanopartículas conductoras dispersas a lo largo de una resina de matriz curable, partículas endurecedoras poliméricas, y un velo de carbono embebido en la misma resina de matriz. Las nanopartículas conductoras son de tamaño significativamente más pequeño en comparación con las partículas endurecedoras poliméricas. Las partículas endurecedoras poliméricas pueden ser sustancialmente insolubles en la resina de matriz tras el curado del material compuesto, y permanecen como partículas discretas en la región interlaminar después del curado (denominadas aquí partículas "insolubles"). En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas son partículas hinchables, que aumentan de tamaño cuando se calienta la resina circundante. En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas incluyen tanto partículas insolubles como partículas termoplásticas "solubles". Las partículas termoplásticas "solubles" se refieren a partículas sólidas que se disuelven en la resina de matriz circundante cuando la mezcla de las mismas se calienta o durante el ciclo de curado de la resina de matriz, y no permanecen como partículas discretas en la matriz de resina curada.
- 65 Una realización de la presente descripción se refiere a un material compuesto curable compuesto por dos o más capas de fibras de refuerzo que han sido infundidas o preimpregnadas con una resina curable o termoendurecible. La región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo contiene nanopartículas conductoras dispersas a lo largo de una resina de matriz curable, partículas endurecedoras poliméricas, y un velo de carbono embebido en la misma resina de matriz. Las nanopartículas conductoras son de tamaño significativamente más pequeño en comparación con las partículas endurecedoras poliméricas. Las partículas endurecedoras poliméricas pueden ser sustancialmente insolubles en la resina de matriz tras el curado del material compuesto, y permanecen como partículas discretas en la región interlaminar después del curado (denominadas aquí partículas "insolubles"). En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas son partículas hinchables, que aumentan de tamaño cuando se calienta la resina circundante. En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas incluyen tanto partículas insolubles como partículas termoplásticas "solubles". Las partículas termoplásticas "solubles" se refieren a partículas sólidas que se disuelven en la resina de matriz circundante cuando la mezcla de las mismas se calienta o durante el ciclo de curado de la resina de matriz, y no permanecen como partículas discretas en la matriz de resina curada.

tienen aproximadamente el mismo diámetro), y la profundidad de la región interlaminar es aproximadamente igual o ligeramente mayor que el diámetro medio de las partículas endurecedoras 26.

En algunas realizaciones, el material compuesto curado que contiene la combinación de nanopartículas conductoras, 5 partículas endurecedoras poliméricas y velo de carbono en la región interlaminar tiene las siguientes propiedades: conductividad eléctrica en la dirección z mayor que alrededor de 10 S/m (Siemens por metro) medido en condiciones de CC según un método de ensayo de 4 sondas, CAI a 270 in-lbs (o 30,5 J) de más de alrededor de 35 ksi (o alrededor de 241 MPa), medido según ASTM-D7137, y tenacidad a la fractura interlaminar en el modo I (G_{lc}) de más de alrededor de 1,7 in-lb/in² (o alrededor de 295 J/m²) medido según ASTM-D5528.

En una realización alternativa, la región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo contiene la 10 combinación de nanopartículas conductoras dispersas en una matriz de resina y un velo de carbono embebido en la misma matriz de resina, pero no están presentes las partículas endurecedoras poliméricas. Como ejemplo, el material compuesto curable ilustrado en la FIG. 3 puede modificarse de modo que las regiones interlaminares 21a y 15 21b contengan una resina de matriz curable con nanopartículas conductoras dispersas 25 y el velo de carbono 27, pero no partículas endurecedoras poliméricas 26. En esta realización, la profundidad de la región interlaminar está determinada por el grosor del velo de carbono.

En algunas realizaciones, la combinación de nanopartículas conductoras y velo de carbono ligero en la región 20 interlaminar de un material compuesto multicapa produce un efecto sinérgico que da como resultado una mejora en la conductividad eléctrica en la dirección z. En la presente invención, se ha encontrado que la combinación de nanopartículas conductoras y velo de carbono, que se compone de fibras de carbono dispuestas al azar, da como resultado una conductividad eléctrica en la dirección z que es más de 1 orden de magnitud mayor en comparación 25 con la versión sin modificar del mismo material compuesto, pero sin reducción en el comportamiento mecánico, incluyendo el CAI y la resistencia a la deslaminação en el Modo I (G_{lc}). Además, el efecto de conductividad obtenido al tener la combinación de nanopartículas conductoras y velo de carbono es mucho mayor que la suma de sus efectos de conductividad individuales.

En algunas realizaciones, el material compuesto curado, que contiene en la región interlaminar la combinación de 30 nanopartículas conductoras y velo de carbono, pero no partículas poliméricas, tiene las siguientes propiedades: conductividad eléctrica en la dirección z mayor que alrededor de 10 S/m (Siemens por metro) medido en condiciones de CC según un método de ensayo de 4 sondas, CAI a 270 in-lbs (o 30,5 J) de más de alrededor de 30 ksi (o alrededor de 206 MPa) medido según ASTM-D7137, y una tenacidad a la fractura interlaminar en el modo I (G_{lc}) de más de alrededor de 1,5 in-lb/in² (o alrededor de 260 J/m²) medido según ASTM-D5528.

El material compuesto descrito aquí es un material multifuncional, que puede usarse con éxito en aquellas 35 aplicaciones de aeronaves en las que se requieren un alto comportamiento mecánico y una alta conductividad eléctrica. En estado curado, la conductividad eléctrica mejorada del material compuesto puede funcionar para extender o disipar corrientes eléctricas, tales como las generadas por un impacto de rayo, sobre un área mayor de una estructura compuesta producida a partir del material compuesto, reduciendo así la probabilidad de un daño catastrófico a porciones localizadas de la estructura compuesta. Como tal, el uso de este material compuesto multifuncional puede ser una solución eficaz para mitigar el efecto directo del impacto del rayo y para prevenir el fenómeno del brillo de borde en materiales compuestos discutidos anteriormente. Además, el material compuesto curado proporciona el beneficio adicional del blindaje electromagnético.

45 Nanopartículas conductoras

El término "nanopartículas", como se usa aquí, se refiere a materiales que tienen al menos una dimensión más 50 pequeña que alrededor de 0,1 micrómetros (<100 nanómetros), y una relación de aspecto de alrededor de 50:1 a alrededor de 5000: 1. Las dimensiones de las nanopartículas se pueden determinar mediante una técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DSL). Por ejemplo, se puede usar un analizador de nanopartículas, tal como el SZ-100 de Horiba.

Las nanopartículas pueden tener cualquier forma tridimensional adecuada, incluyendo, por ejemplo, esféricas, 55 elipsoidales, esferoidales, discoidales, dendríticas, de varillas, discos, cuboides, o poliédricas.

La expresión "relación de aspecto", como se usa aquí, se refiere a la relación entre la dimensión más larga y la dimensión más corta de un cuerpo tridimensional. Cuando esta expresión se usa en relación con partículas esféricas o sustancialmente esféricas, la relación relevante sería la del diámetro de la sección transversal más grande al diámetro de la sección transversal más pequeño del cuerpo esférico. Por ejemplo, una partícula perfectamente esférica tendría una relación de aspecto de 1: 1.

En una realización, las nanopartículas son nanopartículas de carbono compuestas total o principalmente por átomos 65 de carbono dispuestos, a escala molecular, en pentágonos o hexágonos, o ambos. Las estructuras nanométricas de carbono adecuadas para el fin pretendido aquí incluyen nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanocuerdas de carbono, nanocintas de carbono, nanofibrillas de carbono, nanoagujas de carbono, nanoláminas de carbono,

nanovarillas de carbono, nanoconos de carbono, nano-rollos de carbono (formas similares a rollos), y nano-ohmios de carbono, negro de humo, nanoplaquetas o nanopuntos de grafito, grafenos, y otros tipos de materiales fulerénicos. Cualquiera de estos materiales fulerénicos puede tener un recubrimiento metálico parcial o total.

- 5 Las nanopartículas de carbono preferidas son los nanotubos de carbono (CNT). Normalmente, los CNT son estructuras tubulares en forma de hebra, que tienen diámetros externos en el intervalo de alrededor de 0,4 nm a alrededor de 100 nm, por ejemplo el diámetro externo puede ser menor que alrededor de 50 nm o menor que alrededor de 25 nm.
- 10 Los CNT pueden tener cualquier quiralidad. Se contemplan nanotubos de sillón. Además, los CNT pueden ser nanotubos semiconductores, o cualquier otro tipo que muestre conductividad eléctrica. Los CNT adecuados pueden incluir nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), nanotubos de carbono de pared doble (DWCNT), y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). En una realización, los nanomateriales de carbono son MWCNT.
- 15 En otra realización, las nanopartículas conductoras pueden incluir nanopartículas metálicas, nanopartículas recubiertas de metal o carbono, y combinaciones de las mismas, que tienen una conductividad eléctrica mayor que alrededor de 1000 S/m. Las nanopartículas metálicas adecuadas incluyen partículas de cualquier metal conocido, incluyendo plata, oro, platino, paladio, níquel, cobre, plomo, estaño, aluminio, titanio, aleaciones y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los materiales metálicos tienen una conductividad eléctrica mayor que alrededor de 1×10^7 S/m, o mayor que alrededor de 3×10^7 S/m.
- 20

Nanopartículas orgánicas o inorgánicas adecuadas que pueden estar recubiertas de metal incluyen nanoarcillas, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, fularenos, nanocuerdas de carbono, nanocintas de carbono, nanofibrillas de carbono, nanoagujas de carbono, nanoláminas de carbono, nanovarillas de carbono, nanoconos de carbono, nano-rollos de carbono, y nano-ohmios de carbono, así como los correspondientes componentes de nitruro de boro, nanopartículas o nanofibras inorgánicas tales como nanoesferas de vidrio, nanoesferas de sílice, nanotubos de sílice, nanotitania, nanopartículas huecas, nanopartículas o nanofibras poliméricas tales como nanofibras de polietersulfona, nanoesferas de polietersulfona, nanofibras de polieteretersulfona, nanoesferas de polieteretersulfona, nanofibras de polieterimida, nanoesferas de poliimida, nanofibras de poliimida, nanofibras de poliamida, nanoesferas de poliamida, nanoesferas elastoméricas, nanofibras de poliariletercetonas (PAEK), nanoesferas de poliariletercetonas, nanofibras de polisulfuro de fenileno, nanofibras de poliamidaimida, nanofibras de polímeros de cristal líquido.

- 35 Las nanopartículas metálicas pueden tener cualquier forma y morfología adecuadas, y pueden tener una superficie específica alta y una densidad aparente baja, tales como escamas, polvos, fibras, esferas, dendritas, discos, o cualquier otro cuerpo tridimensional con una dimensión nanométrica, individualmente o en combinación. En algunas realizaciones, las nanopartículas metálicas pueden tener una densidad aparente (DA) de menos de alrededor de 2,0 g/cm³, y una superficie específica (SSA) mayor que alrededor de 0,1 m²/g. DA se puede determinar mediante la norma internacional ISO 60. SSA se puede determinar a partir del método de BET que se describe en J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938) por Brunauer, Emmett y Teller, isoterma de adsorción de nitrógeno.
- 40

- 45 Las nanopartículas conductoras para los fines pretendidos aquí pueden estar presentes en el intervalo de alrededor de 0,1% en peso a alrededor de 10% en peso del contenido total de resina en el material compuesto. En una realización, las nanopartículas conductoras son CNT, que están presentes en una cantidad en el intervalo de alrededor de 0,5% en peso a alrededor de 1,5% en peso del contenido total de resina. Como se usa aquí, "% en peso" se refiere a porcentaje en peso.

Velo de carbono

- 50 El velo de carbono es un velo ligero, no tejido, de fibras dispuestas al azar, que tiene un gramaje de alrededor de 1 gsm (g/m²) a alrededor de 30 gsm, incluyendo alrededor de 2 gsm a alrededor de 10 gsm, y en algunas realizaciones, alrededor de 2 gsm a alrededor de 6 gsm.

- 55 Las fibras del velo son fibras de carbono, que pueden estar recubiertas de metal. El recubrimiento metálico puede ser de cualquier metal adecuado, incluyendo plata, oro, platino, paladio, níquel, cobre, plomo, estaño, aluminio, titanio, aleaciones y mezclas de los mismos.

- 60 El velo no tejido está compuesto de fibras entremezcladas y dispuestas al azar y una pequeña cantidad de aglutinante polimérico para mantener las fibras juntas. Es deseable proporcionar un velo no tejido que tenga una cantidad suficiente de aglutinante para mantener juntas las fibras, pero la cantidad de aglutinante es suficientemente pequeña para dejar el velo resultante permeable/poroso a fluidos tales como resina líquida. Para ese fin, la cantidad de aglutinante es menor que 30% en peso basado en el peso total del velo. Los aglutinantes típicos incluyen poli(alcohol vinílico) (PVA), poliéster, poliéster, estireno acrílico, vinilo acrílico, epoxi, fenoxi, poliuretanos, poliamidas, acrilatos, híbridos y copolímeros de los mismos. Un ejemplo de un velo de carbono adecuado es Optiveil™, suministrado por Technical Fiber Products Ltd. (TFP, Reino Unido).
- 65

En algunas realizaciones, el velo no tejido es flexible y autoportante, lo que significa que no requiere un portador de soporte. Además, el velo no tejido es un material de una sola capa, que no está unido a otra capa de fibras. Las fibras del velo no tejido pueden ser filamentos de fibras cortadas o continuas, o una combinación de los mismos.

- 5 La mayoría de las fibras no tejidas del velo pueden tener diámetros de sección transversal en el intervalo de alrededor de 0,01 a alrededor de 15 micrómetros. En algunas realizaciones, la mayor parte de las fibras se encuentra en el intervalo de alrededor de 4 a alrededor de 7 micrómetros de diámetro.
 - 10 El velo de carbono no tejido discutido anteriormente se puede producir mediante un procedimiento convencional de tendido en húmedo, como ejemplo. En un procedimiento de tendido en húmedo, las fibras cortadas húmedas se dispersan en una suspensión acuosa que contiene aglutinante o aglutinantes y otros agentes químicos, tales como tensioactivo o tensioactivos, modificador o modificadores de la viscosidad, agente o agentes desespumantes, etc. Una vez que las fibras cortadas se introducen en la suspensión, la suspensión se agita intensamente para que las fibras se dispersen. La suspensión que contiene las fibras se deposita sobre un tamiz móvil en el que se elimina una parte sustancial del agua para formar una banda. Opcionalmente, se aplica entonces un aglutinante líquido a la banda. El velo resultante se seca para eliminar cualquier resto de agua, y si es necesario, para curar el o los aglutinantes. El velo no tejido resultante es un conjunto de filamentos de fibras individuales dispersos dispuestos en una orientación aleatoria. Los procedimientos de tendido en húmedo se utilizan típicamente cuando se desea una distribución uniforme de fibras y/o peso.
 - 15
 - 20
 - 25
 - 30
 - 35
 - 40
 - 45
 - 50
 - 55
 - 60
 - 65
- En una realización, el velo de carbono se metaliza con una capa delgada de metal sobre al menos, un lado como se describe en la solicitud de patente de U.S. publicada con el número de publicación 2011/10159764. Alternativamente, también se puede usar cualquier otro procedimiento de metalización del estado de la técnica para producir el velo recubierto con metal, incluyendo la deposición física, tal como pulverización catódica, sinterización, y deposición electrolítica. En una realización, el velo de carbono recubierto de metal tiene un gramaje de alrededor de 1 gsm a alrededor de 30 gsm, o alrededor de 1 gsm a alrededor de 15 gsm, y un contenido de metal de alrededor de 5% a alrededor de 50% en peso, basado en el peso total del velo.

Partículas endurecedoras poliméricas

- Las partículas endurecedoras poliméricas que son adecuadas para los fines aquí incluyen partículas termoplásticas o elastoméricas. Estas partículas endurecedoras poliméricas no tienen un recubrimiento conductor tal como el metal.
- En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas incluyen partículas que son sustancialmente insolubles en la resina de matriz termoendurecible de los materiales compuestos durante el curado de los mismos, y permanecen como partículas discretas en la resina de matriz curada después del curado. En ciertas realizaciones, las partículas poliméricas insolubles también son partículas hinchables en la resina de matriz termoendurecible del material compuesto durante el curado. Como se discutió anteriormente, las partículas poliméricas insolubles se pueden usar en combinación con partículas termoplásticas solubles como un agente endurecedor adicional.
- En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras se dispersan uniformemente en la región interlaminar formada entre capas adyacentes de fibras de refuerzo, en un contenido de alrededor de 2% a alrededor de 20% en peso basado en el peso total de la resina de matriz contenida en el material compuesto, incluyendo alrededor de 5% a alrededor de 15%, y alrededor de 8% a alrededor de 12%.
- Las partículas endurecedoras poliméricas pueden tener cualquier forma tridimensional, y en algunas realizaciones, son sustancialmente esféricas. En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras tienen una relación de aspecto menor que 5:1, por ejemplo la relación de aspecto puede ser de alrededor de 1:1. Con referencia a las partículas endurecedoras, la expresión "relación de aspecto" se refiere a la relación entre la dimensión de la sección transversal más grande de la partícula y la dimensión de la sección transversal más pequeña de la partícula.
- Para partículas esféricas (con una relación de aspecto de aproximadamente 1:1), el tamaño medio de partícula se refiere a su diámetro. Para partículas no esféricas, el tamaño medio de partículas se refiere a la dimensión de la sección transversal más grande de las partículas.
- Para los fines descritos aquí, las partículas endurecedoras poliméricas pueden tener un tamaño medio de partícula (d50) menor que alrededor de 100 μm , por ejemplo dentro del intervalo de alrededor de 10 μm a alrededor de 50 μm , o dentro del intervalo de alrededor de 15 μm a alrededor de 30 μm . Los tamaños medios de partícula como se describen aquí se pueden medir mediante una técnica de difracción láser, por ejemplo usando Malvern Mastersizer 2000 que opera en el intervalo de 0,002 nanómetros - 2000 micrómetros. "d50" representa la mediana de la distribución del tamaño de partícula, o alternativamente, es el valor de la distribución tal que el 50% de las partículas tienen un tamaño de partícula de este valor o menos.
- En algunas realizaciones, las partículas endurecedoras poliméricas son de mayor tamaño en comparación con las nanopartículas conductoras. Por ejemplo, el tamaño medio de partícula (d50) de las partículas endurecedoras poliméricas puede ser al menos 100 veces mayor que la dimensión más pequeña de las nanopartículas conductoras.

Por ejemplo, cuando las nanopartículas conductoras son nanotubos de carbono, el tamaño medio de partícula (d50) de la partícula endurecedora es al menos 100 veces mayor que el diámetro de los nanotubos de carbono, o 1000 veces mayor.

- 5 Determinar si ciertas partículas son insolubles o solubles se relaciona con la solubilidad de las partículas en un sistema de resina particular en el que residen. El sistema de resina puede incluir una o más resinas termoendurecibles, agentes de curado, y/o catalizadores, y cantidades menores de aditivos opcionales para modificar las propiedades de la resina de matriz curada o no curada.
- 10 La microscopía de platina caliente se puede usar para determinar si una partícula es insoluble, parcialmente soluble, o hinchable en un sistema de resina. En primer lugar, una muestra de partículas poliméricas secas (que no se combinan con una resina) se caracteriza por microscopía, y las imágenes se analizan utilizando el software ImageJ de los National Institutes of Health (Bethesda, Maryland, USA) para determinar el tamaño y el volumen promedio de las partículas. En segundo lugar, se dispersa una muestra de partículas en la resina de matriz deseada mediante mezclamiento mecánico. En tercer lugar, se coloca una muestra de la mezcla resultante en un portaobjetos de microscopio, que entonces se coloca en una platina caliente bajo un microscopio. Después, la muestra se calienta a la temperatura de curado deseada a la velocidad de rampa deseada, y cualquier cambio en el tamaño, volumen o forma de las partículas se registra continuamente a 10 fotogramas por segundo. El diámetro se mide normalmente para partículas esféricas, mientras que el lado más largo se mide en el caso de las no esféricas para determinar los cambios de tamaño y volumen utilizando el software Image J. Todos los ensayos en platina caliente se pueden llevar a cabo con una carga de partículas del 10% en peso en una resina de matriz que no contiene agente de curado o catalizador.
- 15 20 25 30 Cuando las partículas endurecedoras se someten al análisis de microscopía de platina caliente anterior y el cambio en el diámetro o el volumen de la partícula es cero o menor que 5%, en comparación con las partículas "secas" originales, entonces la partícula se considera insoluble, y no hinchable. Cuando la partícula endurecedora se somete al análisis de microscopía de platina caliente anterior y hay un aumento en el diámetro o volumen de la partícula en más del 5%, entonces la partícula se considera "hinchable" así como insoluble. El hincharse es causado por la infusión de la resina circundante en la superficie exterior de la partícula.
- 35 En algunas realizaciones, las partículas insolubles incluyen partículas que se funden durante el análisis de microscopía de platina caliente pero que son incompatibles con la resina de matriz, y por lo tanto se reforman en partículas discretas al enfriarse. Solo para fines analíticos, las partículas insolubles pueden fluir durante el análisis de microscopía de platina caliente, y el grado de cristalinidad también puede cambiar.
- 40 45 En los casos en que sea difícil determinar el diámetro o el volumen, se puede usar un análisis alternativo. Un panel compuesto quasi-isotrópico de 16 capas hecho de cintas preimpregnadas unidireccionales y que contiene una carga de partículas del 10% basado en el peso de la resina de matriz total en las regiones interlaminares ricas en resina se puede fabricar según un programa de curado, y después el panel curado se corta en sección transversal para su evaluación mediante microscopía. Si las partículas permanecen como partículas discretas discernibles después del curado, entonces se considera que las partículas son partículas insolubles. Si las partículas se disuelven completamente tanto en la región interlaminar como en la matriz que rodea el lecho de fibras, y no son discernibles como partículas discretas al enfriarse, entonces las partículas no se consideran partículas interlaminares insolubles.
- 50 55 60 Para la resina de matriz a base de epoxi, la composición de partículas poliméricas insolubles puede contener al menos un polímero seleccionado de: poliamidas alifáticas (PA), poliamidas cicloalifáticas, poliamidas aromáticas, poliftalamida (PPA), poliariletercetonas (PAEK), tales como poliésteretercetona (PEEK) y poliétertercetonacetona (PEKK), polisulfuro de fenileno (PPS), poliamidaimida, polímeros de cristal líquido (LCP), copolímeros de los mismos, y derivados de los mismos. En algunas realizaciones, la composición de las partículas poliméricas contiene al menos un polímero elastomérico o material seleccionado de: polibutadieno reticulado, poliacrílico, poliacrilonitrilo, poliestireno, copolímeros de los mismos, y derivados de los mismos (por ejemplo, DuoMod DP5045 vendido por Zeon Chemicals Inc.).
- 65 En algunas realizaciones, las partículas insolubles son partículas termoplásticas insolubles que no se disuelven durante el procedimiento de curado y permanecen como partículas discretas dentro de las regiones interlaminares del material compuesto curado. Ejemplos de partículas termoplásticas insolubles adecuadas incluyen partículas de poliamidaimida (PA1) y partículas de poliamida (PA) (por ejemplo, náilon), y partículas de poliftalamida (PPA), que son insolubles en el sistema de resina epoxi durante su ciclo de curado.
- Ciertos grados de partículas de poliimida pueden ser adecuadas como partículas endurecedoras insolubles. Por ejemplo, poliimidas preparadas a partir de dianhídrido de ácido benzofenona tetracarboxílico (BTDA), 4,4'-metilendianilina (MDA), y 2,4-toluenodiamina (TDA), y que tienen un contenido de carbono sin ftalimida que contiene entre 90 y 92 por ciento de carbonos aromáticos.

- Se ha descubierto que las partículas termoplásticas insolubles son eficaces como endurecedores interlaminares para evitar la pérdida de comportamiento en caliente/húmedo. Debido a que estas partículas termoplásticas permanecen insolubles en una resina de matriz incluso después del curado, imparten una tenacidad mejorada, tolerancia al daño, comportamiento en caliente/húmedo, procesamiento, resistencia a las microfisuras, y menor sensibilidad del disolvente a la resina curada.
- El método de fabricación de las partículas insolubles descritas aquí puede incluir, en cualquier orden, emulsionamiento, precipitación, polimerización en emulsión, lavado, secado, extrusión, molienda, trituración, criotrituración, molienda por chorro, y/o tamizado de las partículas. Los expertos en la técnica apreciarán que estas etapas se pueden lograr mediante cualquiera de los numerosos métodos conocidos en la técnica.
- Las partículas insolubles utilizadas para los fines previstos aquí incluyen partículas termoplásticas reticuladas. Según una realización, la partícula termoplástica reticulada está compuesta por una red de reticulación creada al hacer reaccionar uno o más polímeros termoplásticos reticulables que tienen uno o más grupos reactivos con un agente de reticulación que es químicamente reactivo con los grupos reactivos, en la que el agente de reticulación reticula directamente las cadenas de polímero entre sí a través de los grupos reactivos. Los grupos reactivos pueden ser grupos terminales o grupos colgantes en la cadena principal del polímero. La reacción de reticulación directa de esta realización puede describirse como "atar" las moléculas de polímero mediante la reticulación directa de las cadenas de polímero usando uno o más grupos reactivos.
- Las partículas termoplásticas reticuladas anteriores pueden producirse mediante el procedimiento descrito en la Solicitud de Patente U.S. con el número de publicación 2010/0304118, publicada el 2 de diciembre de 2010. Este método incluye disolver un polímero termoplástico con grupos funcionales reactivos, un agente de reticulación, y un catalizador, en un disolvente común, que es inmiscible con agua. A continuación, se crea una emulsión en agua utilizando un tensioactivo no iónico, mediante lo cual se forman partículas emulsionadas. Las partículas emulsionadas se secan y curan posteriormente de manera que las cadenas poliméricas se reticulan químicamente. Las condiciones de reacción y el tipo de agente de reticulación determinarán las propiedades finales de las partículas. Las condiciones de reacción tal como la temperatura dan como resultado una mayor reticulación. Se prefieren los agentes de reticulación con dos o más sitios reactivos (es decir, grupos funcionales). Las partículas termoplásticas reticuladas resultantes son partículas discretas que se mueven libremente y que pueden añadirse a una resina curable. Estas partículas termoplásticas reticuladas también se hinchan en la resina curable durante el curado.
- Ejemplos de polímeros termoplásticos adecuados que portan grupos reactivos que son susceptibles en la reticulación incluyen uno o más de un poliéster, policarbonato, polieterimida (PEI), poliamida, poliimida, polisulfona, polietersulfona (PES), poli(óxido de fenileno) (PPO), poliétercetonas, poliariletercetonas (PAEK) tales como polietererercetona (PEEK) y polieterercetonacetona (PEKK), polisulfuros de fenilo (PPS), polihidroxíteres, estireno-butadieno, poliacrilatos, poliacetol, politereftalato de butileno, poliamida-imida, polieteretersulfona (PEES), mezclas de los mismos, o un copolímero de los mismos, homopolímeros de PES (tales como SUMIKAXCEL 5003P de Sumitomo Chemical Co., o Radel® PES de Solvay), u homopolímeros de PEES. Los ejemplos específicos de copolímeros de PES incluyen copolímero de PES/PEES con diversas relaciones de unidades de repetición. Los termoplásticos enumerados anteriormente se pueden usar como un solo componente para formar una partícula, o, cuando se usa más de un polímero termoplástico, se forma una estructura híbrida, o una partícula híbrida.
- En otras realizaciones, las partículas termoplásticas reticuladas se forman a partir de una mezcla de polímeros termoplásticos. En todavía otras realizaciones, las partículas reticuladas descritas aquí pueden formarse a partir de una estructura híbrida en la que se utilizan dos o más polímeros termoplásticos.
- Los grupos reactivos en los polímeros termoplásticos reticulables pueden ser uno o más de los siguientes: amina; hidroxilo; anhídrido; glicidilo; ácido carboxílico; maleimida; isocianato; fenólico; nadimida; éster de cianato; acetileno; vinilo; éster de vinilo; dieno; o derivados de los mismos. En algunos casos, las insaturaciones en la cadena del polímero pueden servir como puntos de reticulación (para la familia acrílica y metacrílica, así como algunos cauchos insaturados, ésteres vinílicos, o poliésteres insaturados). El número de grupos reactivos puede ser un mínimo de un grupo reactivo por cadena, y, en algunas realizaciones, se considera como la fracción más baja necesaria para crear una cadena principal polimérica conectada; se prefiere un número alrededor o mayor que uno para producir un polímero fuertemente reticulado o una red interpenetrante. Los polímeros con funcionalidades mayores que 2 producirán fácilmente geles de alta reacción.
- Dependiendo de la naturaleza química de los grupos terminales/funcionalidades del polímero termoplástico, se puede seleccionar un agente de reticulación multifuncional apropiado con múltiples sitios reactivos. Ejemplos de tales agentes reticulantes son: derivados de melamina alquilada (por ejemplo, CYMEL® 303), cloruros de ácido (por ejemplo, tricloruro de 1,3,5 bencenotricarbonilo), epoxis multifuncionales (por ejemplo, ARALDITE® MY0500, MY721), ácidos carboxílicos (por ejemplo, ácido bencenotetracarboxílico).
- En otra realización, la partícula termoplástica reticulada está compuesta por una red de polímero interpenetrante (IPN), que está compuesta por cadenas de polímero termoplástico entrelazadas con una red de reticulación

- independiente. La IPN se crea haciendo reaccionar uno o más compuestos (por ejemplo, monómeros o polímeros reticulables) que tienen uno o más grupos reactivos con un agente de reticulación que es químicamente reactivo con los grupos reactivos en presencia de un polímero termoplástico. La reacción (que se produce en determinadas condiciones de reticulación o curado) hace que los compuestos se reticulen a través de los grupos reactivos, formando así una red de reticulación independiente. Como tal, las cadenas de polímero termoplástico se entrelazan con la red de reticulación independiente a nivel molecular para formar una IPN. Este enfoque puede describirse como “atar” las cadenas de polímero termoplástico mediante la formación de una red de reticulación separada e independiente, creando así una red interpenetrante. De este modo, en esta realización, el polímero termoplástico no necesita tener grupos reactivos en el mismo. Este tipo de partículas reticuladas puede producirse mediante el procedimiento descrito en la patente U.S. nº 8.846.818. Las partículas termoplásticas reticuladas resultantes son partículas discretas que se pueden añadir a una resina curable. Estas partículas termoplásticas reticuladas también se hinchan en la resina curable durante el curado.
- Como ejemplo, una partícula reticulada con una IPN se puede crear: (i) formando una emulsión que contiene un polímero termoplástico, una resina epoxi multifuncional, y un agente de curado de amina capaz de reticular la resina epoxi; (ii) eliminando el disolvente de la emulsión y recogiendo el condensado, que se encuentra en forma de partículas sólidas; (iii) secando las partículas, seguido del curado (por ejemplo, por calentamiento) de modo que la resina epoxi se reticule. Como resultado del curado, el epoxi reticulado forma una IPN con el polímero termoplástico en cada partícula.
- Las partículas termoplásticas reticuladas hinchables también forman una “interfaz de gradiente” con la resina de matriz circundante en la que residen durante el curado. La expresión “interfaz de gradiente”, como se usa aquí, se refiere a la interfaz gradual y fuerte entre cada una de las partículas y la resina de matriz circundante. Una interfaz de gradiente se logra mediante el uso de partículas termoplásticas reticuladas diseñadas que son termodinámicamente compatibles con la resina termoendurecible, por ejemplo epoxi. La concentración de polímero termoplástico en el núcleo de una partícula termoplástica reticulada es mayor en el centro y disminuye gradualmente hacia la superficie exterior de la partícula a medida que la resina de matriz entra en la partícula desde la superficie exterior y se mueve hacia el núcleo. Esta disminución gradual de la concentración termoplástica desde el núcleo hasta la superficie exterior de la partícula termoplástica forma la interfaz de gradiente entre cada una de las partículas termoplásticas y la resina de matriz circundante. De este modo, no hay una delimitación o transición nítida entre la resina termoendurecible y la partícula termoplástica. Si estuviera presente una delimitación o transición nítida, la interfaz entre el termoplástico y la resina termoendurecible sería mucho más débil en un material compuesto en comparación con un material compuesto que contiene una interfaz de gradiente. Como tales, estas partículas termoplásticas reticuladas se consideran “hinchables” debido a que la resina, que rodea la partícula, se difunde en las partículas a través de la superficie exterior de la partícula cuando la resina se calienta y su viscosidad se reduce, dando de ese modo como resultado un aumento en el tamaño de partícula. Sin embargo, las partículas reticuladas permanecerán como partículas discretas y discernibles después del curado de la resina.
- Las partículas termoplásticas reticuladas descritas aquí son partículas discretas que se mueven libremente (es decir, en estado dividido) que se pueden añadir a una resina termoendurecible, tal como una resina a base de epoxi, y están químicamente reticuladas para evitar su disolución total en la resina durante el ciclo de curado de la resina. Además, están diseñadas para ser termodinámicamente compatibles con la resina termoendurecible.
- “Partícula discreta”, como se usa aquí, se refiere a una partícula que es discernible en una resina de matriz, y que puede detectarse usando microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica, o microscopía de contraste de interferencia diferencial (DIC).
- Cuando se usan, las partículas termoplásticas solubles incluyen polímeros termoplásticos en partículas seleccionados de: poliarilsulfonas, por ejemplo polietersulfona (PES), polieteretersulfona (PEES), polieterimida (PEI), y poliimidadas (PI). Como se mencionó anteriormente, estas partículas termoplásticas solubles son partículas sólidas (por ejemplo, polvo) que se disuelven en la matriz de resina circundante cuando su mezcla se calienta o durante el ciclo de curado de la resina de matriz, y no permanecen como partículas discretas en la resina de matriz curada. Como se usa aquí, “se disuelve” en la resina circundante significa que forma una fase homogénea o continua con la resina.
- ### Resina de matriz
- La resina de matriz curable (o composición de resina) para impregnar/infundir las fibras de refuerzo es una resina endurecible o termoendurecible que contiene una o más resinas termoendurecibles sin curar, que incluyen resinas epoxi, imidas (tales como poliimidada y bismaleimida), resinas de éster de vinilo, resinas de éster de cianato, resinas epoxi modificadas con isocianato, resinas fenólicas, benzoxazinas, resinas de condensado de formaldehído (tales como urea, melamina y fenol), poliésteres insaturados, híbridos, mezclas y combinaciones de las mismas.
- Las resinas epoxi adecuadas incluyen derivados de poliglicidilo de diamina aromática, aminas monoprimerarias aromáticas, aminofenoles, fenoles polihidroxilados, alcoholes polihidroxilados, poliácidos carboxílicos. Ejemplos de

resinas epoxi adecuadas incluyen éteres poliglicidílicos de los bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, y bisfenol K; y éteres poliglicidílicos de novolacas a base de cresol y fenol.

Ejemplos específicos son los derivados tetraglicidílicos de 4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM), éter diglicidílico de resorcinol, triglicidil-p-aminofenol, triglicidil-m-aminofenol, éter diglicidílico de bromobisfenol F, derivados tetraglicidílicos de diaminodifenilmetano, éter triglicidílico de trihidroxifenilmetano, éter poliglicidílico de novolaca de fenol-formaldehido, éter poliglicidílico de novolaca de o-cresol, o éter tetraglicidílico de tetrafeniletano.

Las resinas epoxi comercialmente disponibles adecuadas para uso en la resina de matriz incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil diamino difenilmetano (por ejemplo, MY 9663, MY 720 y MY 721 de Huntsman); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno (por ejemplo, EPON 1071 de Momentive); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno, (por ejemplo, EPON 1072 de Momentive); éteres triglicidílicos de p-aminofenol (por ejemplo, MY 0510 de Hunstman); éteres triglicidílicos de m-aminofenol (por ejemplo, MY 0610 de Hunstman); éteres diglicidílicos de materiales basados en bisfenol A tales como 2,2-bis(4,4'-dihidroxifenil)propano (por ejemplo, DER 661 de Dow, o EPON 828 de Momentive, y resinas de novolaca preferiblemente de una viscosidad 8-20 Pa·s a 25°C; éteres glicidílicos de resinas de fenol-novolaca (por ejemplo, DEN 431 o DEN 438 de Dow); novolaca fenólica a base de diciclopentadieno (por ejemplo, Tactix 556 de Huntsman); 1,2-ftalato de diglicidilo (por ejemplo, GLY CEL A-100); derivado diglicidílico de dihidroxi difenil metano (bisfenol F) (por ejemplo, PY 306 de Huntsman). Otras resinas epoxi adecuadas incluyen cicloalifáticos tales como carboxilato de 3',4'-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexano (por ejemplo, CY 179 de Huntsman).

Generalmente, la resina de matriz curable contiene una o más resinas termoendurecibles, y puede estar en combinación con otros aditivos tales como agentes de curado, catalizadores de curado, comonómeros, agentes de control de la reología, agentes de pegajosidad, cargas inorgánicas u orgánicas, polímeros termoplásticos y/o elastoméricos como agentes endurecedores, estabilizadores, inhibidores, pigmentos, colorantes, retardantes de la llama, diluyentes reactivos, y otros aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica para modificar las propiedades de la resina de matriz antes o después del curado.

Los agentes endurecedores adecuados para la composición de resina de matriz curable incluyen homopolímeros o copolímeros, solos o en combinación, de poliamidas, copoliamidas, poliimidas, aramidas, policetonas, polieterimidas (PEI), polietercetonas (PEK), polietercetonaceta (PEKK), polietererectetonas (PEEK), polietersulfonas (PES), polieteretersulfonas (PEES), poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, polisulfuros, polioxido de fenileno (PPO) y PPO modificado, polí(oxido de etileno) (PEO) y polí(oxido de propileno, poliestirenos, polibutadienos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrílicos, polifenilsulfona, polímeros hidrocarbonados de altas prestaciones, polímeros de cristal líquido, elastómeros y elastómeros segmentados.

La adición de agente o agentes de curado y/o catalizador o catalizadores en la resina de matriz curable es opcional, pero su uso puede aumentar la velocidad de curado y/o reducir las temperaturas de curado, si se desea. El agente de curado se selecciona adecuadamente de agentes de curado conocidos, por ejemplo aminas aromáticas o alifáticas, o derivados de guanidina. Se prefiere un agente de curado de amina aromática, preferiblemente una amina aromática que tenga al menos dos grupos amino por molécula, y particularmente preferibles son las diaminodifenil sulfonas, por ejemplo en las que los grupos amino están en las posiciones meta o para con respecto al grupo sulfona. Son ejemplos particulares 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS); metilendianilina; bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno; bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno; 4,4'metilenbis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA de Lonza); 4,4'metilenbis-(3-cloro,2,6-dietil)-anilina (MCDEA de Lonza); 4,4'metilenbis-(2,6-diisopropil)-anilina (M-DIPA de Lonza); 3,5-dietiltolueno-2,4/2,6-diamina (D-ETDA 80 de Lonza); 4,4'metilenbis-(2-isopropil-6-metil)-anilina (M-MIPA de Lonza); 4-clorofenil-N,N-dimetil-urea (por ejemplo, Monuron); 3,4-diclorofenil-N,N-dimetil-urea (por ejemplo, DIURON TM), y dicianodiama (por ejemplo, AMICURE TM CG 1200 de Pacific Anchor Chemical).

Los agentes de curado adecuados también incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídrido nádico, anhídrido metilnádico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, y anhídrido trimelítico.

La resina de matriz curable en la región interlaminar es también una resina curable o termoendurecible que contiene una o más resinas termoendurecibles sin curar del tipo discutido anteriormente. En ciertas realizaciones, la resina de matriz curable en la región interlaminar es la misma que la resina de matriz en la región que contiene las fibras de refuerzo. En otras realizaciones, la resina en la región interlaminar es diferente de la resina de matriz en la región que contiene las fibras de refuerzo.

Fibras de refuerzo

Las fibras de refuerzo para los fines aquí incluyen fibras de carbono o grafito con una alta resistencia a la tracción, por ejemplo mayor que 500 ksi (o 3447 MPa). Las fibras de refuerzo pueden estar en forma de estopas continuas formadas por múltiples filamentos, como fibras continuas unidireccionales o multidireccionales, como tejidos tejidos o tejidos multiaxiales. Las fibras unidireccionales se refieren a fibras que corren (o se extienden) en una sola

dirección. Los tejidos mutiaxiales incluyen tejidos no rizados. En algunas realizaciones, las fibras de refuerzo tienen forma de fibras unidireccionales o tejido tejido, no una capa no tejida. Además, las fibras de carbono pueden estar encoladas o sin encolar.

- 5 Para aplicaciones estructurales, el contenido de fibras de refuerzo en un material preimpregnado o compuesto puede estar dentro del intervalo de 30% a 70% en volumen; en algunas realizaciones, de 50% a 70% en volumen.

Fabricación de preimpregnados y laminados de material compuesto

- 10 El término "preimpregnado", como se usa aquí, se refiere a una lámina o capa de fibras que ha sido impregnada con una composición de resina curable dentro de al menos una porción del volumen fibroso. El preimpregnado utilizado para fabricar estructuras aeroespaciales suele ser una lámina impregnada de resina de fibras de refuerzo unidireccionales, por ejemplo fibras de carbono, que a menudo se denomina como "cinta" o "cinta unidireccional". Los preimpregnados pueden ser preimpregnados completamente impregnados o preimpregnados parcialmente impregnados. La resina de matriz que impregna las fibras de refuerzo puede estar en un estado parcialmente curado o sin curar. El término "impregnado", como se usa aquí, se refiere a fibras que se han sometido a un procedimiento de impregnación mediante el cual las fibras están al menos parcialmente rodeadas por o embebidas en una resina de matriz.
- 15 20 Típicamente, el preimpregnado tiene una forma maleable o flexible que está lista para estratificarse y moldearse en una configuración tridimensional, seguido del curado en una pieza/estructura compuesta final. Este tipo de preimpregnados es particularmente adecuado para la fabricación de piezas estructurales portantes, tales como alas, fuselajes, mamparas, y superficies de control de aeronaves. Las propiedades importantes de los preimpregnados curados son alta resistencia y rigidez con un peso reducido.
- 25 30 35 40 45 50 55 60 65 Para formar una estructura compuesta, se puede colocar una pluralidad de capas de preimpregnado sobre una herramienta en una secuencia de apilamiento para formar un "estratificado de preimpregnado". Las capas de preimpregnado dentro del estratificado se pueden colocar en una orientación seleccionada con respecto a otra, por ejemplo 0°, ± 45°, 90°, etc. Los estratificados de preimpregnado pueden fabricarse mediante técnicas que pueden incluir la estratificación manual, la estratificación automática de cinta (ATL), la estratificación avanzada de fibras (AFP), y el devanado de filamentos. Según una realización, cantidades específicas de nanopartículas conductoras y partículas endurecedoras poliméricas se mezclan con una composición de resina curable antes de la impregnación de las fibras de refuerzo de carbono (es decir, antes de la fabricación del preimpregnado). En esta realización, una película de resina se fabrica en primer lugar revistiendo la composición de resina que contiene partículas sobre un papel liberable. A continuación, una o dos de tal película de resina se laminan sobre uno o ambos lados de una capa de fibras de carbono con la ayuda de calor y presión para impregnar las fibras, formando así una capa de fibra impregnada de resina (o capa de preimpregnado) con un gramaje de fibra y contenido de resina específicos. Durante el procedimiento de laminación, las partículas endurecedoras se filtran y permanecen externas a la capa de fibra debido al hecho de que el tamaño de las partículas es mayor que el espacio entre los filamentos de fibra. Posteriormente, dos o más capas de preimpregnado que contienen partículas endurecedoras en su interior se colocan una encima de la otra para formar un estratificado compuesto, con la colocación de un velo de carbono no tejido entre las capas de preimpregnado adyacentes. Como resultado del procedimiento de estratificación, las partículas endurecedoras poliméricas y el velo de carbono se colocan en la región interlaminar entre dos capas de fibra de carbono adyacentes. Cuando el estratificado se consolida con la aplicación de presión, al menos algunas partículas endurecedoras poliméricas y al menos algunas nanopartículas conductoras penetran a través del velo de carbono debido al grosor y las características porosas del velo de carbono. Tras el curado, el velo de carbono se incrusta en la resina de matriz en la región interlaminar. En esta realización, la resina de matriz en la región interlaminar es la misma que la resina de matriz que impregna las fibras de refuerzo, y las nanopartículas conductoras se dispersan uniformemente por toda la resina de matriz.
- En otra realización, que se ilustra esquemáticamente en la FIG. 4, una película de resina curable 41, que contiene nanopartículas conductoras y partículas endurecedoras poliméricas, y un velo de carbono 42 se laminan en cada lado de una capa de fibra de carbono 43 de manera que el velo 42 quede intercalado entre cada película de resina 41 y la capa de fibra de carbono 43. La laminación se lleva a cabo con la ayuda de calor y presión para impregnar las fibras, formando así una capa de preimpregnado con un gramaje de fibra y un contenido de resina específicos. Durante el procedimiento de laminación, las partículas poliméricas se filtran y permanecen externas a la capa de fibra de carbono, y al menos algunas partículas poliméricas y al menos algunas nanopartículas conductoras penetran a través del velo. Una pluralidad de tales capas de preimpregnado se colocan para formar un laminado compuesto con velos de carbono, nanopartículas conductoras y partículas poliméricas incrustados en las regiones interlaminares.
- En una realización alternativa, el método descrito con referencia a la FIG. 4 se modifica de modo que la película de resina curable 41 contenga nanopartículas conductoras dispersas, pero no partículas endurecedoras poliméricas. El laminado compuesto resultante contiene entonces velos de carbono y nanopartículas conductoras incrustados en las regiones interlaminares.

Según otra realización, se mezclan cantidades específicas de nanopartículas conductoras con una composición de resina curable antes de la impregnación de las fibras de refuerzo de carbono (es decir, antes de la fabricación del preimpregnado). En esta realización, una película de resina se fabrica en primer lugar revistiendo la composición de resina que contiene partículas sobre un papel liberable. A continuación, una o dos de tal película de resina se laminan sobre uno o ambos lados de una capa de fibras de carbono con la ayuda de calor y presión para impregnar las fibras, formando así una capa de fibra impregnada de resina (o capa de preimpregnado) con un gramaje de fibra y contenido de resina específicos. Posteriormente, se colocan dos o más capas de preimpregnado, una encima de la otra, para formar un estratificado compuesto, con la colocación de un velo de carbono no tejido entre las capas de preimpregnado adyacentes. Como resultado del procedimiento de estratificación, el velo de carbono se coloca en la región interlaminar entre dos capas de fibra de carbono adyacentes. Cuando el estratificado se consolida, al menos algunas nanopartículas conductoras penetran a través del velo de carbono debido al grosor y las características porosas del velo de carbono. Tras el curado, el velo de carbono se incrusta en la resina de matriz en la región interlaminar. En esta realización, la resina de matriz en la región interlaminar es la misma que la resina de matriz que impregna las fibras de refuerzo, y las nanopartículas conductoras se dispersan uniformemente por toda la resina de matriz.

El curado del material compuesto o del estratificado de preimpregnado descritos aquí se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas de hasta alrededor de 200°C, por ejemplo en el intervalo de alrededor de 170°C a alrededor de 190°C, y opcionalmente, con aplicación de presión elevada para restringir los efectos deformantes de los gases de escape, o para restringir la formación de espacios vacíos. La presión adecuada puede ser de hasta 10 bares (1 MPa), por ejemplo en el intervalo de alrededor de 3 bares (0,3 MPa) a alrededor de 7 bares (0,7 MPa). En algunas realizaciones, la temperatura de curado se logra calentando hasta 5°C/min, por ejemplo 2°C/min a 3°C/min, y se mantiene durante el período requerido de hasta 9 h, o hasta 6 h, por ejemplo entre 2 h y 4 h. El uso de un catalizador en la resina de matriz puede permitir temperaturas de curado incluso más bajas. La presión puede liberarse por completo, y la temperatura puede reducirse enfriando hasta alrededor de 5°C/min, por ejemplo hasta 3°C/min. Se puede realizar un curado posterior a temperaturas en el intervalo de 190°C a 350°C y presión atmosférica, empleando velocidades de calentamiento adecuadas para mejorar la temperatura de transición vítreas de la resina de matriz.

30 Aplicaciones

Las composiciones de resina descritas aquí se pueden usar para fabricar materiales estructurales moldeados o fundidos, y son particularmente adecuadas para la fabricación de estructuras compuestas reforzadas con fibras que soportan cargas o resisten los impactos, con una conductividad eléctrica volumétrica mejorada.

35 Los materiales compuestos descritos aquí son aplicables a la fabricación de componentes para aplicaciones de transporte, incluyendo vehículos aeroespaciales, aeronáuticos, náuticos y terrestres, automoción, y ferrocarriles. Por ejemplo, los materiales compuestos pueden usarse para fabricar estructuras de aeronaves primarias y secundarias, estructuras espaciales y balísticas. Dichos componentes estructurales incluyen estructuras de ala compuestas. Los 40 materiales compuestos descritos aquí también encuentran utilidad en aplicaciones de edificación y construcción, así como en otras aplicaciones comerciales. En particular, los materiales compuestos son particularmente adecuados para la fabricación de estructuras de soporte de carga o resistentes a impactos.

EJEMPLOS

45 Métodos de medida

Las muestras compuestas fabricadas en los siguientes Ejemplos se ensayaron según los siguientes procedimientos para medir la conductividad eléctrica en la dirección z y las propiedades mecánicas.

50 Medidas de conductividad eléctrica

Las dimensiones y tolerancias de la muestra de ensayo se definen en la Tabla 1.

55 Tabla 1 - Dimensión de cupones de conductividad

Longitud (l)	1 pulgada
Anchura (w)	1 pulgada
Grosor (t)	0,110 pulgada

60 Las superficies de la muestra se pulieron para eliminar el exceso de resina; después se utilizó pasta de plata para crear dos electrodos en las superficies opuestas. Las muestras se sujetaron entre dos placas de cobre para reducir la resistencia de contacto entre los cables y las superficies de la muestra.

La conductividad eléctrica de CC en la dirección z se determinó utilizando el sistema MODO DELTA Keithley 6221/2182A según el método de medida voltamperométrica de 4 sondas.

5 Se prepararon y evaluaron muestras de ensayo (1 pulgada x 1 pulgada) aplicando una corriente de 10 mA. Los valores de voltaje potencial entre los electrodos se registraron después de estabilizar la corriente dentro del 2%. La resistividad y conductividad en la dirección z se calcularon según las siguientes fórmulas:

$$\text{Resistividad} (\rho) [\text{ohm-m}] = (V/I)/t \cdot A$$

10 $\text{Conductividad} (\sigma) (\text{S/m}) = 1/\rho$

en las que:

15 V = voltaje potencial (voltios)

I = corriente forzada (amperios)

T = grosor de la muestra que es la dimensión z (m)

20 A = área de la sección transversal que tiene las dimensiones X por Y (m^2)

Las medidas se realizaron a 25°C en condiciones de humedad estándar. Se dieron a conocer los resultados de la desviación estándar promedio y correspondiente.

25 **Caracterización mecánica**

Los ensayos para medir el comportamiento mecánico se realizaron según los métodos dados a conocer en la Tabla 2.

30 Tabla 2 - Ensayos mecánicos y método de ensayo correspondiente

Propiedad	Acondicionamiento	g temperatura	Estratificación	Unidad de medida	Norma
CAI 230 in-lbs	-	RT	[+/-0/90]3s	Ksi	ASTM-D7136 y ASTM-D7137
CAI 270 in-lbs	-	RT	[+/-0/90]3s	Ksi	
G_{IC} - DCB	-	RT	[0] ₂₀	in-lb/in ²	ASTM-D5528
	remojo en agua durante 2 semanas a 160°F	70°C (158°F)	[0] ₂₀	in-lb/in ²	
Tensión de orificio abierto (OHT)	-	RT	[+90/-0]2s	Ksi	ASTM-D5766
	(-75°F)		[+90/-0]2s	Ksi	
Compresión de orificio abierto (OHC)	-	RT seco	[+90/-0]2s	Ksi	ASTM-D6484
	remojo en agua durante 2 semanas a 160°F	82°C (180 °F)	[+90/-0]2s	Ksi	
Módulo de corte en el plano (IPSM)	-	RT	[+45/-45]s	Msi	ASTM-D3518
	Remojo en MEK	RT	[+45/-45]s	Msi	
	Remojo en agua	RT	[+45/-45]s	Msi	

RT en la Tabla 2 denota temperatura ambiente.

Ejemplo 1

35 Se prepararon cuatro composiciones de resina diferentes basadas en las formulaciones descritas en la Tabla 3. El Control 1.1 y el Control 2.1 son dos sistemas de resina de referencia con y sin partículas interlaminares, y la Resina 1.0 y la Resina 2.0 son dos versiones modificadas con MWCNT de los mismos. Las composiciones se expresan en porcentajes en peso por peso (p/p).

Tabla 3 - Composiciones de resina

Componentes	Código de resina			
	Resina 1.0	Resina 2.0	Resina 1.1 de Control	Resina 2.1 de Control
Araldite® PY306	26,00	22,93	6,74	22,93
Araldite® MY0510	26,00	22,93	6,74	22,93
SUMIKAEXCEL 5003P	19,46	17,15	9,44	17,15
MWCNT	1,45	1,27		-
TGP3551	-	3,69		3,69
partículas de TP reticuladas	-	3,69		3,69
P84	-	4,62		4,62
4,4'DDS	27,09	23,89	7,08	23,89

Araldite® PY306 es una resina de éter diglicidílico de bisfenol F, disponible de Huntsman,
Araldite® MY0510 es una resina de éter triglicidílico de p-aminofenol, disponible de Huntsman,
SUMIKAEXCEL 5003P es un polímero de polietersulfona, disponible en Sumitomo Chemical Co.,
MWCNT se refiere a nanotubos de carbono de paredes múltiples que tienen un diámetro promedio de 15 nm y una longitud promedio de alrededor de 1 mm,
TGP3551 se refiere a Vestasint® TGP3551, un polvo de poliamida de Evonik que es insoluble al curar,
Las partículas P84 son partículas de poliimida aromática de Evonik con una distribución de tamaño de partícula promedio d50 de 44 micrómetros, que se hinchan y se solubilizan en la resina al curar.
Las partículas de TP reticuladas son partículas de PES-PEES reticulado, con un tamaño medio de partícula de 25 micrómetros, de Cytec Industries Inc., y
4,4'DDS se refiere a 4,4'-diaminodifenilsulfona.

- 5 La cantidad predeterminada de MWCNT se dispersó en la mezcla de resina epoxi. Después, los componentes restantes se añadieron a la mezcla madre y se mezclaron hasta que se obtuvo una mezcla homogénea.
- 10 Las composiciones de resina se usaron entonces para producir cuatro preimpregnados unidireccionales (UD) diferentes usando un procedimiento de impregnación de fusión en caliente. Las películas de resina se produjeron revistiendo la composición de resina sobre un papel liberable. A continuación, se laminaron dos de tales películas de resina sobre ambos lados de una capa continua de fibras de carbono unidireccionales (IM65E de Toho Tenax, USA), con ayuda de calor y presión, para formar un preimpregnado. Las características de los preimpregnados se muestran en la Tabla 4. El porcentaje (%) que se muestra es el porcentaje en peso.

15

Tabla 4 - Preimpregnados

Código del preimpregnado	Código de resina	MWCNT (%)	Partículas interlaminares (%)	FAW (gsm)	Contenido sin (%)
3,0	1,0	1,2	0	187,97	28,87
4,0	2,0	1,2	12	189,68	31,15
Control 3.1	Control 1.1	0	0	191,75	32,05
Control 4.1	Control 2.1	0	12	191,50	33,22

Los laminados compuestos se fabricaron colocando los preimpregnados para formar capas con una configuración quasi-isotrópica (teniendo cada estratificado un grosor de alrededor de 0,110 pulgadas), seguido de consolidación y curado en un autoclave durante 2 horas a 177°C. Algunos laminados se produjeron según el mismo procedimiento, pero se presionó un único velo de carbono no tejido de 4 gsm sobre un lado del preimpregnado antes de colocarlo de modo que el velo de carbono fuera una intercalación entre dos preimpregnados adyacentes.

Cada velo de carbono no tejido estaba compuesto por fibras de carbono de módulo intermedio, y se fabricó usando un procedimiento de tendido en húmedo (es decir, fabricación de papel) y una emulsión de copolímero de epoxi-uretano como aglutinante. El velo de carbono era muy delgado y poroso, de modo que las partículas termoplásticas, cuando estaban presentes, penetraban a través del velo durante la consolidación de los estratificados.

Se midió la conductividad eléctrica en la dirección z de los laminados curados, y los resultados se dan a conocer en la Tabla 5. El porcentaje (%) que se muestra es el porcentaje en peso.

15

Tabla 5 - Resultados de conductividad en la dirección z

Código del laminado	Código del preimpregnado	MWCNT (%)	Velo (gsm)	Partículas interlaminares	Conductividad (S/m)
Control 5.0	Control 3.1			NO	0,77 ± 0,20
Control 6.0	Control 4.1			SÍ	0,07 ± 0,01
5,1	3,0	1,2		NO	15,30 ± 0,85
6,1	4,0	1,2		SÍ	5,54 ± 0,27
5,2	3,1			NO	8,01 ± 0,63
6,2	4,1			SÍ	11,07 ± 1,66
5,3	3,0	1,2	4	NO	65,22 ± 3,85
6,3	4,0	1,2	4	SÍ	31,46 ± 2,87

20 Los resultados demuestran que la combinación de nanotubos de carbono y velo de carbono puede producir mejoras en la conductividad en la dirección z de los laminados curados, muy por encima de lo que se esperaría al sumar los valores de conductividad obtenidos para los sistemas de resina modificados por solo uno de los dos materiales de carbono por separado.

25 Para laminados sin partículas endurecedoras interlaminares, el Laminado 5.3 tiene un valor de conductividad en la dirección z de 65,22 S/m, que es mucho mayor que la suma de los valores de conductividad del Laminado 5.1 con MWCNT solamente (15,3 S/m) y el Laminado 5.2 con velos de carbono solamente (8,01 S/m). La FIG. 5 es un resumen gráfico de los resultados de conductividad en la dirección z dados a conocer en la Tabla 5, que muestra el efecto sinérgico de MWCNT y velo de carbono sin partículas endurecedoras.

30 Para laminados con partículas endurecedoras interlaminares, se midió un valor de conductividad en la dirección z de 31,46 S/m para el Laminado 6.3. Este valor es mayor que la suma de los valores de conductividad del Laminado 6.1 con MWCNT solamente (5,54 S/m) y del Laminado 6.2 que solo contenía velos de carbono (11,07 S/m). La FIG. 6 es un resumen gráfico de los resultados de conductividad en la dirección z dados a conocer en la Tabla 5, que muestra el efecto sinérgico de MWCNT y el velo de carbono con la presencia de partículas endurecedoras.

35 Se cree que los altos valores de conductividad obtenidos para los Laminados 5.3 y 6.3 son el resultado de efectos sinérgicos entre el velo conductor y MWCNT. Estas interacciones positivas son evidentes en materiales compuestos con y sin partículas endurecedoras interlaminares. Además, la presencia de velo de carbono y MWCNT dio como resultado una región interlaminar bien definida entre capas adyacentes de fibras estructurales. Este efecto también redujo el coeficiente de variabilidad (COV) de las medidas eléctricas.

40

Ejemplo 2

45 Se prepararon tres composiciones de resina diferentes según las formulaciones descritas en la Tabla 6. Las formulaciones se expresan en porcentaje en peso por peso (p/p). Control 7.0 es un sistema de resina endurecida con partículas de referencia; Resina 7.1 y Resina 7.2 son sus versiones modificadas con carbono. Se seleccionaron concentraciones relativamente bajas de cargas de carbono para producir formulaciones con un perfil reológico adecuado para los procedimientos estándar de fabricación de preimpregnados.

Tabla 6 - Composiciones de resina (%)

Componentes	Código de resina		
	Control 7.0	Resina 7.1	Resina 7.2
Araldite® PY306	24,07	24,1	24,1
Araldite® MY0510	24,07	24,1	24,1
SUMIKAEXEL 5003P	16,96	17,0	17,0
4,4'DDS	21,90	21,9	21,9
Vestamid® Z2649	13,00	13,0	13,0
Negro de humo	-	-	3,0
MWCNT	-	0,5	-

Vestamid® Z2649 es un polvo de poliamida 10,10 de Evonik que es insoluble al curarlo en el sistema de resina. El negro de humo usado fue Ensaco 250, suministrado por Timcal, UK

5 La cantidad predeterminada de cargas de carbono (MWCNT o negro de humo) se dispersó primero en los componentes epoxi. Después, los componentes restantes se añadieron a la mezcla madre y se mezclaron hasta que se obtuvo una mezcla homogénea.

10 Las tres composiciones de resina se usaron entonces para producir diferentes preimpregnados unidireccionales (UD) mediante un procedimiento de impregnación de fusión en caliente. Las características de los preimpregnados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7 - Preimpregnados

Código preimpregnado	del	Código de la resina	Optiveil® (4 gsm)	FAW (gsm)	Contenido de resina (%)
Control 8.0		Control 7.0	No	190,30	33,25
Control 9.0		Control 7.0	Sí	194,50	33,78
8,1		7,1	No	190,05	33,98
9,1		7,1	Sí	194,70	34,55
8,2		7,2	No	190,31	33,59
9,2		7,2	Sí	194,33	33,64

15 Los laminados compuestos se fabricaron colocando los preimpregnados para formar estratificados de 0,118 pulgadas de grosor con una configuración cuasi isotrópica, seguido del curado en un autoclave durante 2 horas a 180°C. Algunos laminados se produjeron con un solo velo de carbono no tejido de 4 gsm (Optiveil® de Technical Fiber Products) como un intercalado entre dos preimpregnados adyacentes. Se midió la conductividad en la dirección z de los laminados curados, y los resultados se dan en la Tabla 8.

20

Tabla 8 - Resultados eléctricos en la dirección Z

Código del laminado	Código preimpregnado del	MWCNT	Negro de humo	Optiveil® (4 gsm)	Conductividad (S/m)
Control 10.0	8,0	No	No	No	0,05 ± 0,02
Control 11.0	9,0	No	No	Sí	7,42 ± 0,32
10,1	8,1	Sí	No	No	0,57 ± 0,16
11,1	9,1	Sí	No	Sí	12,17 ± 0,61
10,2	8,2	No	Sí	No	0,26 ± 0,07
11,2	9,2	No	Sí	Sí	18,09 ± 0,97

- Se observó que la adición de concentraciones relativamente bajas de nanotubos de carbono o negro de humo solo puede producir mejoras moderadas en la conductividad en la dirección z de los laminados curados, como se muestra para el Laminado 10.1 (0,57 S/m) y el Laminado 10.2 (0,26 S/m). Cuando solo se utiliza un velo de carbono con un gramaje bajo para modificar un preimpregnado endurecido con partículas (Control 11.0), se puede lograr
- 5 alguna mejora (conductividad = 7,42 S/m). En particular, cuando se utilizó la combinación de cargas de carbono y velo de carbono, la mejora en la conductividad en la dirección z del laminado curado fue muy superior a la que se esperaría al sumar el valor de conductividad de un laminado modificado con cargas de carbono únicamente y a la de un laminado modificado con velo de carbono únicamente.
- 10 Con referencia a la Tabla 8, el Laminado 11.1 (velo de carbono + MWCNT) produjo una conductividad en la dirección z de 12,17 S/m, que es aproximadamente 50% mayor que el valor acumulado esperado (7,99 S/m) del Control 11.0 (velo únicamente) y Laminado 10.1 (MWCNT únicamente).
- 15 Se observó la misma tendencia para los sistemas de resina modificados con negro de humo. El Laminado 11.2 produjo una conductividad eléctrica en la dirección z de 18,09 S/m, que es más del doble del valor acumulado esperado (7,68 S/m) del Control 11.0 (velo únicamente) y el Laminado 10.2 (negro de humo únicamente).
- 20 La FIG. 7 es un resumen gráfico de los resultados de conductividad en la dirección z dados a conocer en la Tabla 8, que muestra el efecto sinérgico del velo de carbono y el negro de humo. Se cree que los altos valores de conductividad medidos para los Laminados 11.1 y 11.2 son el resultado de una sinergia positiva entre el velo de carbono ligero y las nanopartículas conductoras en la región interlaminar de los laminados curados. La sinergia puede ser el resultado de una formación in situ de una nano-red conductora dentro de una micro-red de fibras de carbono conductora durante el curado.
- 25 Se llevaron a cabo ensayos mecánicos de los laminados curados, y los resultados se dan a conocer en la Tabla 9.

Tabla 9 - Resultados mecánicos

Propiedad	Código del laminado					
	Control 10.0	Control 11.0	10,1	11,1	10,2	11,2
CAI 230 in-lbs (Ksi)	45,28	44,01	41,90	42,15	44,11	42,66
CAI 270 in-lbs (Ksi)	41,59	40,24	39,25	40,32	44,61	40,32
G_{IC} - DCB (in-lb/in²)	1,59	2,83	1,80	2,98	1,73	2,39
OHT @RT (Ksi)	80,04	79,74	79,60	77,66	78,77	79,86
OHT @-75°F (Ksi)	75,76	71,88	77,25	76,23	73,27	77,94
OHC @RT (Ksi)	52,74	48,54	50,65	N.A.	53,75	50,68
OHC @180°F (Ksi)	36,52	36,99	37,02	N.A.	37,84	38,85
IPSM @RT (Msi)	0,70	0,75	0,66	0,74	0,63	0,75
IPSM_(MEK)(Msi)	0,64	0,69	0,59	0,68	0,57	0,71
IPSS_(H2O)(Msi)	0,64	0,69	0,60	0,67	0,58	0,69

- 30 Los resultados demuestran que la combinación de velo de carbono ligero y nanopartículas no produjo ninguna variación significativa en el comportamiento mecánico del material compuesto. La FIG. 8 muestra un resumen gráfico de los resultados para CAI a un impacto de 230 in-lbs dados a conocer en la Tabla 9. Como puede verse en la FIG. 8, los valores de CAI no se vieron afectados sustancialmente por la presencia del velo de carbono o nanopartículas conductoras.

35

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto curable, que comprende:
 - 5 al menos dos capas de fibras de carbono de refuerzo impregnadas con una resina de matriz curable; y una región interlaminar formada entre capas adyacentes de fibras de carbono de refuerzo, comprendiendo la región interlaminar (i) partículas conductoras de tamaño nanométrico dispersas en la misma, y (ii) un velo de carbono no tejido que se compone de fibras de carbono dispuestas al azar,
 - 10 en el que cada una de las partículas conductoras de tamaño nanométrico tiene al menos una dimensión menor que 100 nm, y
 - 15 en el que las dimensiones de las nanopartículas se determinan mediante una técnica de dispersión dinámica de luz (DSL).
2. El material compuesto curable de la reivindicación 1, en el que la región interlaminar comprende además partículas poliméricas, preferiblemente con un contenido de 2% a 20% en peso basado en el peso total de la resina de matriz en el material compuesto.
- 20 3. El material compuesto curable de la reivindicación 1 o 2, en el que el velo de carbono no tejido tiene un gramaje de 1 gsm a 30 gsm, o 2 gsm a 10 gsm.
- 25 4. El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la región interlaminar comprende una resina de matriz curable, y el velo de carbono no tejido está incrustado en la resina de matriz curable en la región interlaminar.
- 30 5. El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas conductoras de tamaño nanométrico son estructuras de tamaño nanométrico a base de carbono, seleccionadas del grupo que consiste en: nanotubos de carbono (CNT), nanofibras de carbono, nanocuerdas carbono, nanocintas de carbono, nanofibrillas de carbono, nanoagujas de carbono, nanojuntas de carbono, nanovarillas de carbono, nanoconos de carbono, nanorollos de carbono que tienen formas de rollos, nano-ohmios de carbono, partículas de negro de humo, nanoplaquetas de grafito, nanopuntos de grafito, grafenos, y combinaciones de los mismos.
- 35 6. El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas conductoras de tamaño nanométrico están presentes en una cantidad en del intervalo de 0,1% a 10% en peso basado en el peso total de la resina de matriz en el material compuesto.
- 40 7. El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el velo de carbono no tejido está compuesto de fibras de carbono recubiertas con metal dispuestas al azar, o el velo de carbono no tejido está recubierto con una capa de metal o aleación metálica.
- 45 8. El material compuesto curable de la reivindicación 2, en el que al menos algunas partículas poliméricas penetran a través del velo de carbono no tejido.
- 50 9. El material compuesto curable según la reivindicación 2 u 8, en el que las partículas poliméricas son partículas termoplásticas o elastoméricas insolubles, y
 - dichas partículas insolubles permanecen como partículas discretas en la región interlaminar tras el curado del material compuesto.
 - 55 10. El material compuesto curable de la reivindicación 9, en el que las partículas poliméricas son partículas termoplásticas insolubles que comprenden al menos un material termoplástico seleccionado del grupo que consiste en: poliimida, poliamidaimida, poliamida, poliftalamida, polieteretercetona, polieterceretonacetona, poliariletercetonas, polisulfuro de fenileno, polímeros de cristal líquido, y copolímeros de los mismos, o
 - partículas elastoméricas insolubles que comprenden al menos un material polimérico seleccionado del grupo que consiste en: polibutadieno reticulado, poliacrílico, poliacrilonitrilo, y poliestireno, o
 - 60 60 partículas reticuladas, comprendiendo cada partícula uno de:
 - (a) una red de reticulación creada reticulando un polímero termoplástico reticulable que tiene uno o más grupos reactivos con un agente de reticulación que es químicamente reactivo con los grupos reactivos, y
 - (b) una red de polímero interpenetrante (IPN) que comprende cadenas de polímero termoplástico entrelazadas con una red de reticulación independiente, en la que dicha IPN se crea haciendo reaccionar al menos un compuesto que

- tiene uno o más grupos reactivos, un agente de reticulación que es químicamente reactivo con los grupos reactivos, y un polímero termoplástico.
- 5 11. El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de matriz curable que impregna las fibras de refuerzo comprende además partículas conductoras de tamaño nanométrico totalmente dispersas.
- 10 12. El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de matriz que impregna las fibras de refuerzo comprende una o más resinas termoendurecibles; preferiblemente, las resinas termoendurecibles se seleccionan de: resinas epoxi, imidas, resinas de éster de vinilo, resinas de éster de cianato, resinas fenólicas, benzoxazinas, resinas de condensado de formaldehído, poliésteres insaturados, y combinaciones de las mismas.
- 15 13. Un método para fabricar una estructura compuesta, que comprende:
- 15 (a) formar una pluralidad de capas de preimpregnado, comprendiendo cada capa de preimpregnado una capa de fibra de fibras de carbono de refuerzo incrustadas en una resina de matriz curable, y partículas conductoras de tamaño nanométrico, preferiblemente nanotubos de carbono, dispersas por toda la resina de matriz;
- 20 (b) colocar las capas de preimpregnado junto con al menos un velo de carbono no tejido en una disposición de apilamiento de modo que al menos un velo de carbono no tejido se coloque entre dos capas de preimpregnado adyacentes, formando un laminado;
- 25 (c) consolidar el laminado con aplicación de presión; y
- 25 (d) curar el laminado;
- 30 en el que el al menos un velo de carbono no tejido está compuesto por fibras de carbono dispuestas al azar, y cada una de las partículas conductoras de tamaño nanométrico tiene al menos una dimensión menor que 100 nm, y
- 30 en el que las dimensiones de las nanopartículas se determinan mediante una técnica de dispersión dinámica de luz (DSL).
- 35 14. El método de la reivindicación 13, en el que cada capa de preimpregnado en (a) comprende además partículas poliméricas colocadas adyacentes a al menos un lado de la capa de fibras de carbono de refuerzo, y después de consolidar en (c), al menos algunas partículas poliméricas penetran a través del velo de carbono no tejido.
- 40 15. Un método para fabricar un material compuesto, que comprende:
- 40 (a) formar al menos una película de resina curable que comprende partículas conductoras de tamaño nanométrico, preferiblemente nanotubos de carbono, dispersas en la misma;
- 45 (c) combinar la al menos una película de resina curable con al menos un velo de carbono no tejido y una capa de fibra de fibras de carbono de refuerzo, de modo que el velo de carbono no tejido se coloque entre la película de resina y la capa de fibra;
- 45 (e) aplicar calor y presión a la película de resina curable, el velo de carbono no tejido y la capa de fibra para formar una capa de preimpregnado con fibras de carbono impregnadas de resina y velo de carbono impregnado de resina,
- 50 en el que el al menos un velo de carbono no tejido está compuesto por fibras de carbono dispuestas al azar, y las partículas conductoras de tamaño nanométrico tienen al menos una dimensión menor que 100 nm, y
- 50 en el que las dimensiones de las nanopartículas se determinan mediante una técnica de dispersión dinámica de luz (DSL).
- 55 16. El método de la reivindicación 15, en el que la al menos una película de resina curable en (a) comprende además partículas poliméricas, y después de aplicar calor y presión en (e), al menos algunas partículas poliméricas penetran a través del velo de carbono no tejido.
- 60 17. El método de la reivindicación 15 o 16, en el que dos películas de resina curable se forman en (a), y dos velos de carbono no tejidos se combinan con las dos películas de resina y la capa de fibra en (c) de modo que la capa de fibra se coloca entre los dos velos de carbono no tejidos, y cada película de resina está en contacto con uno de los velos de carbono no tejidos.
- 65 18. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, en el que el velo de carbono no tejido tiene un gramaje de 1 gsm a 30 gsm, o 2 gsm a 10 gsm.

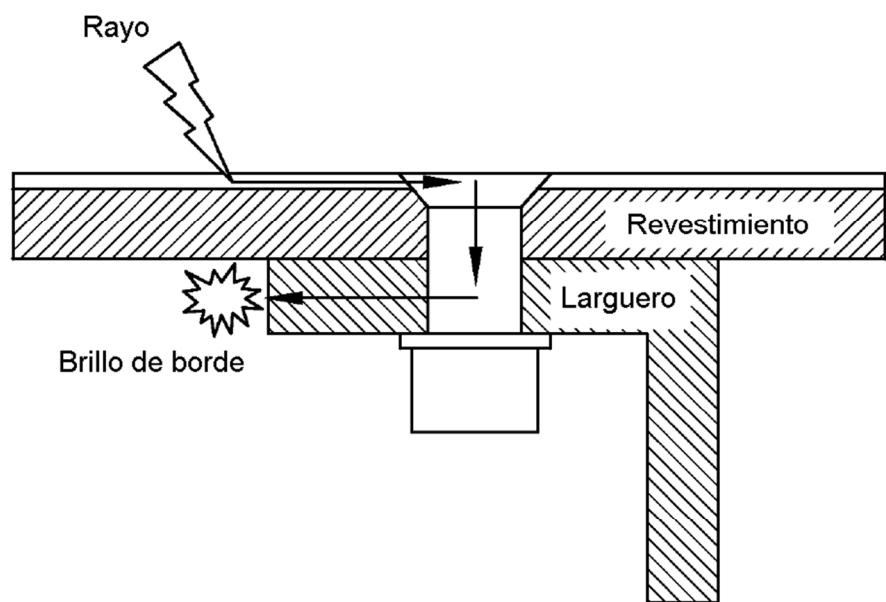


FIG. 1

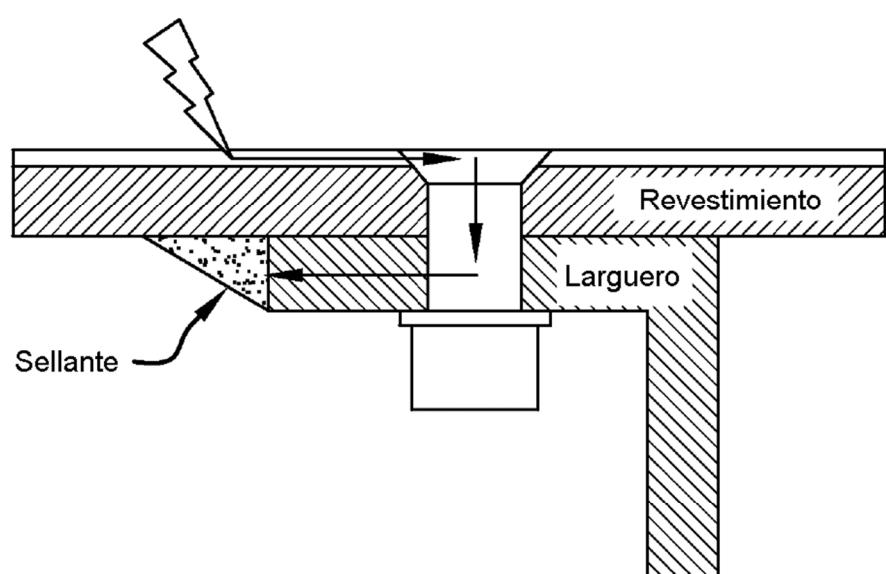


FIG. 2

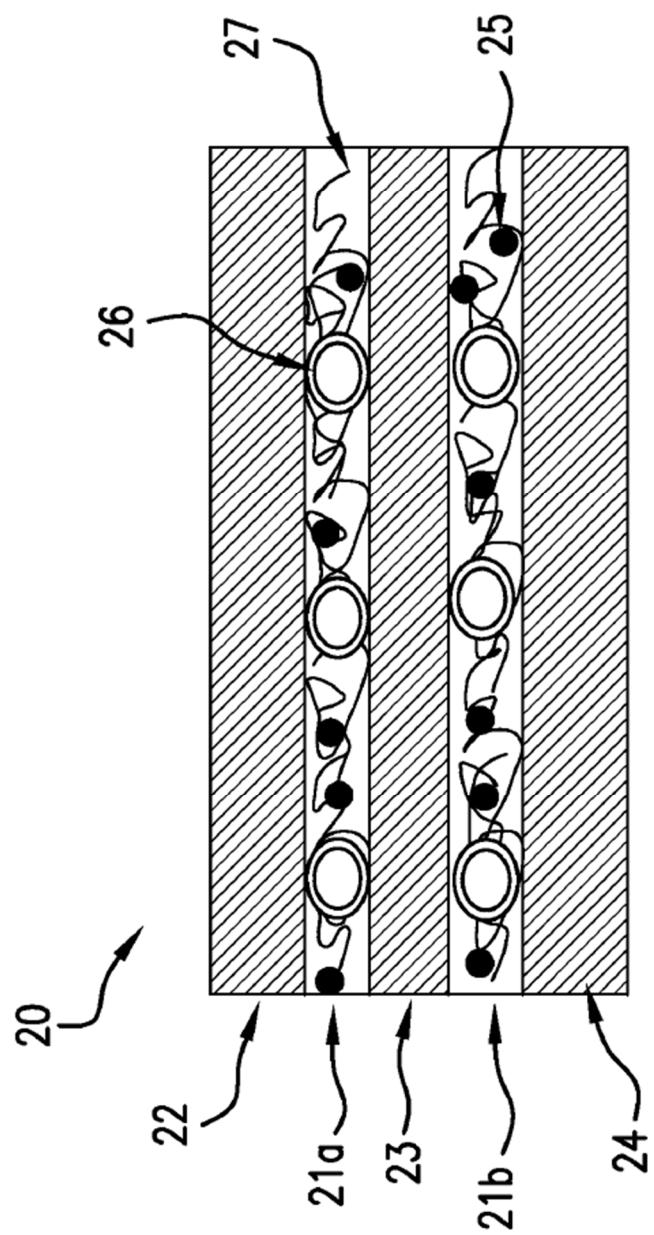


FIG.3

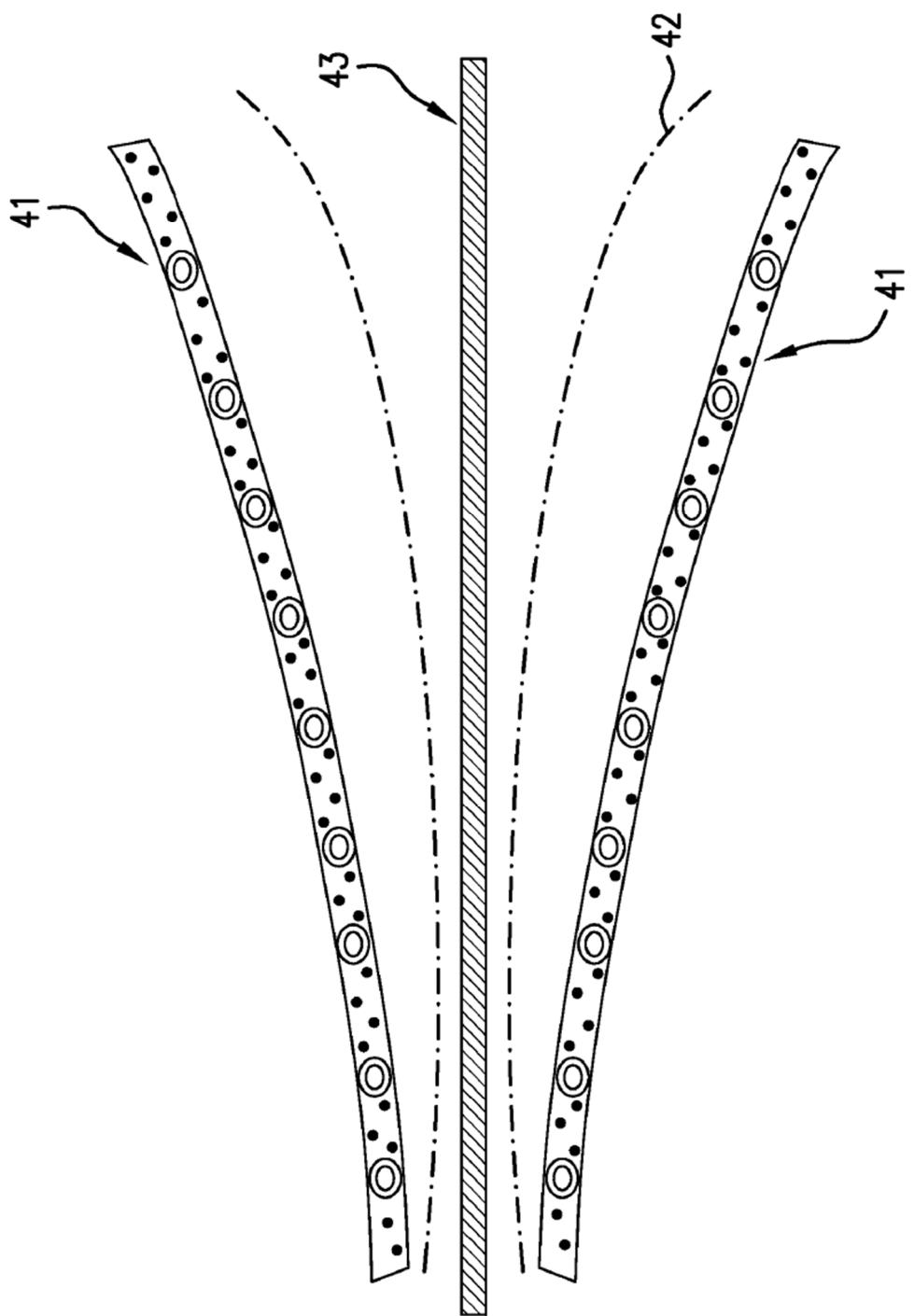


FIG.4

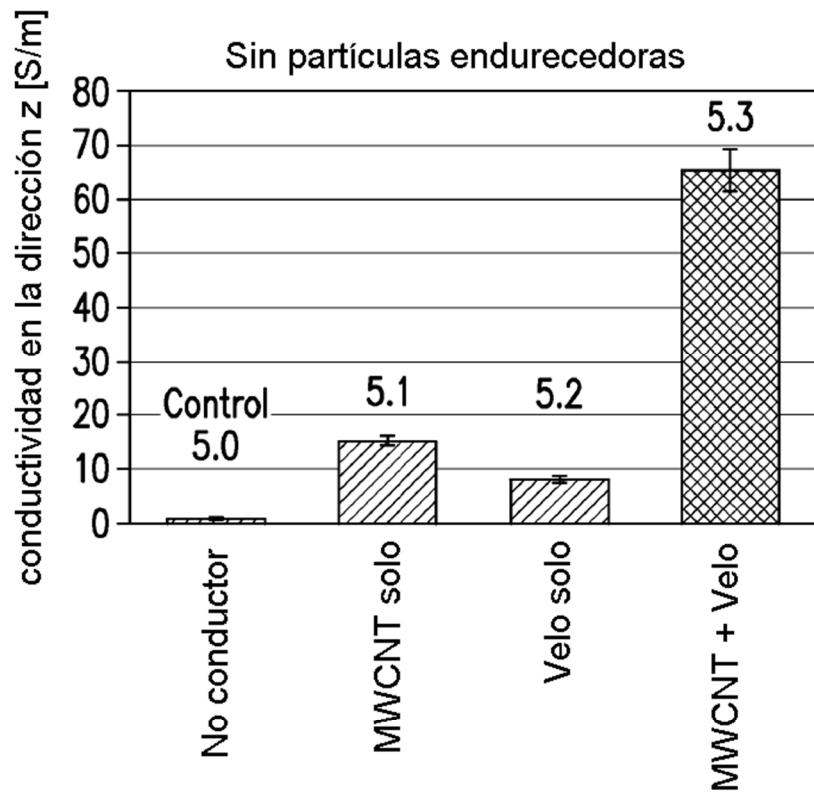


FIG.5

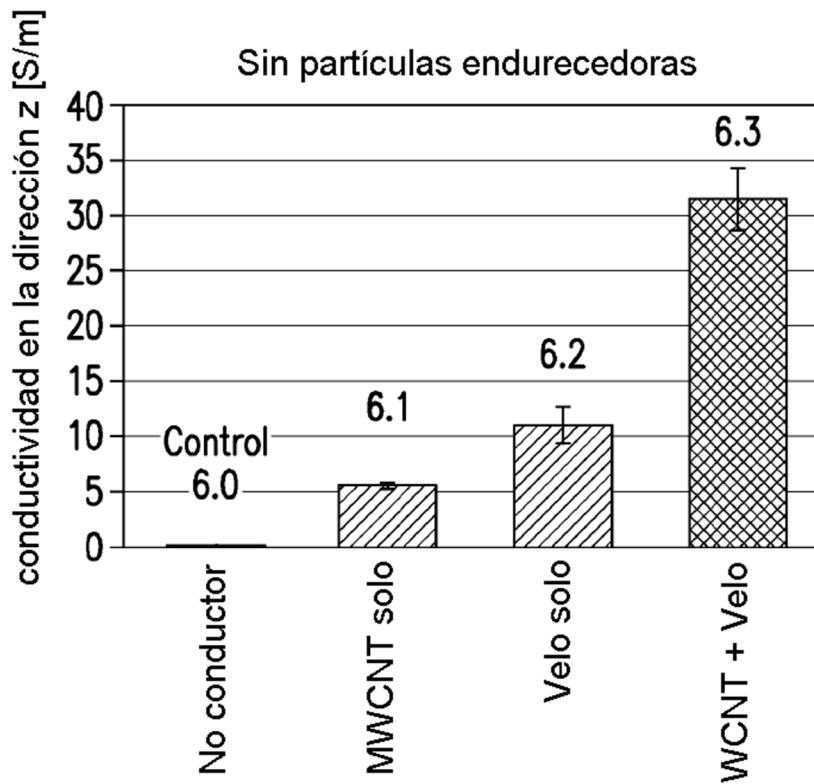


FIG.6

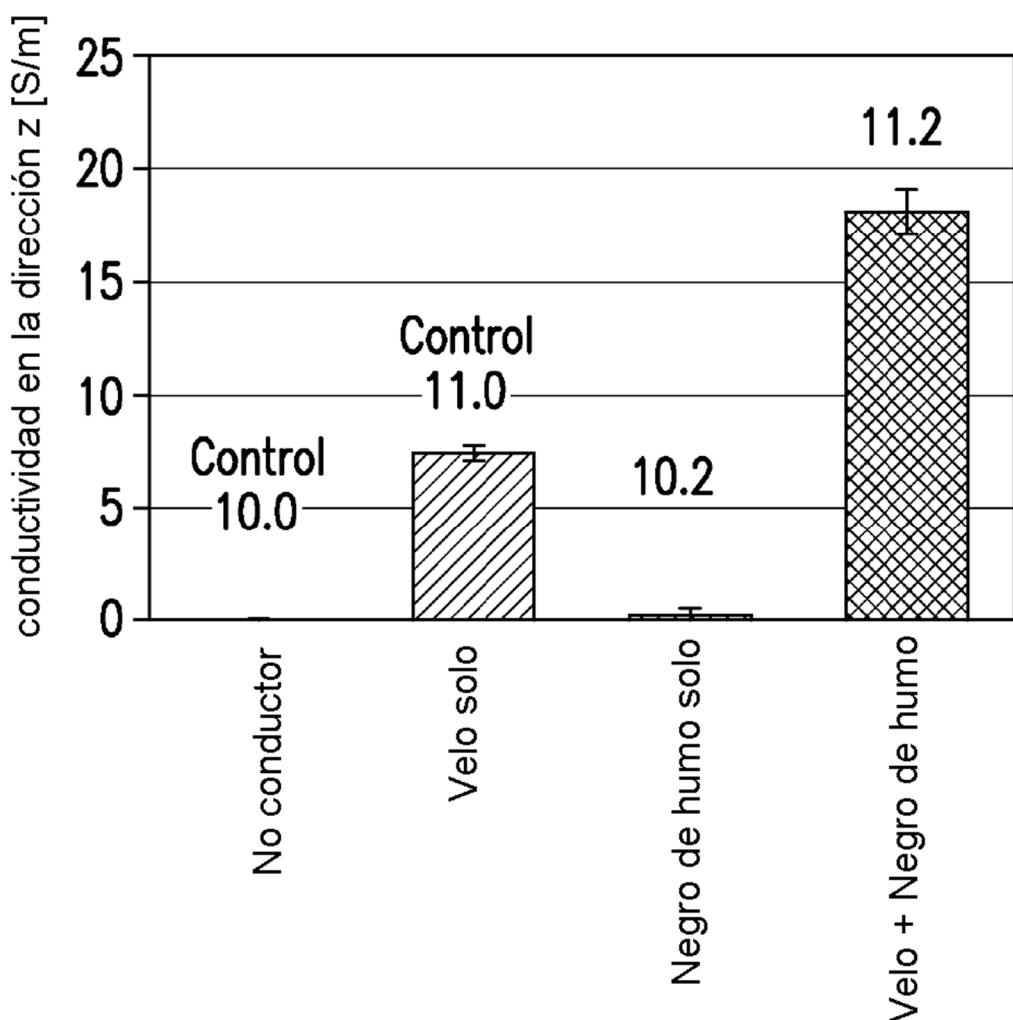


FIG.7

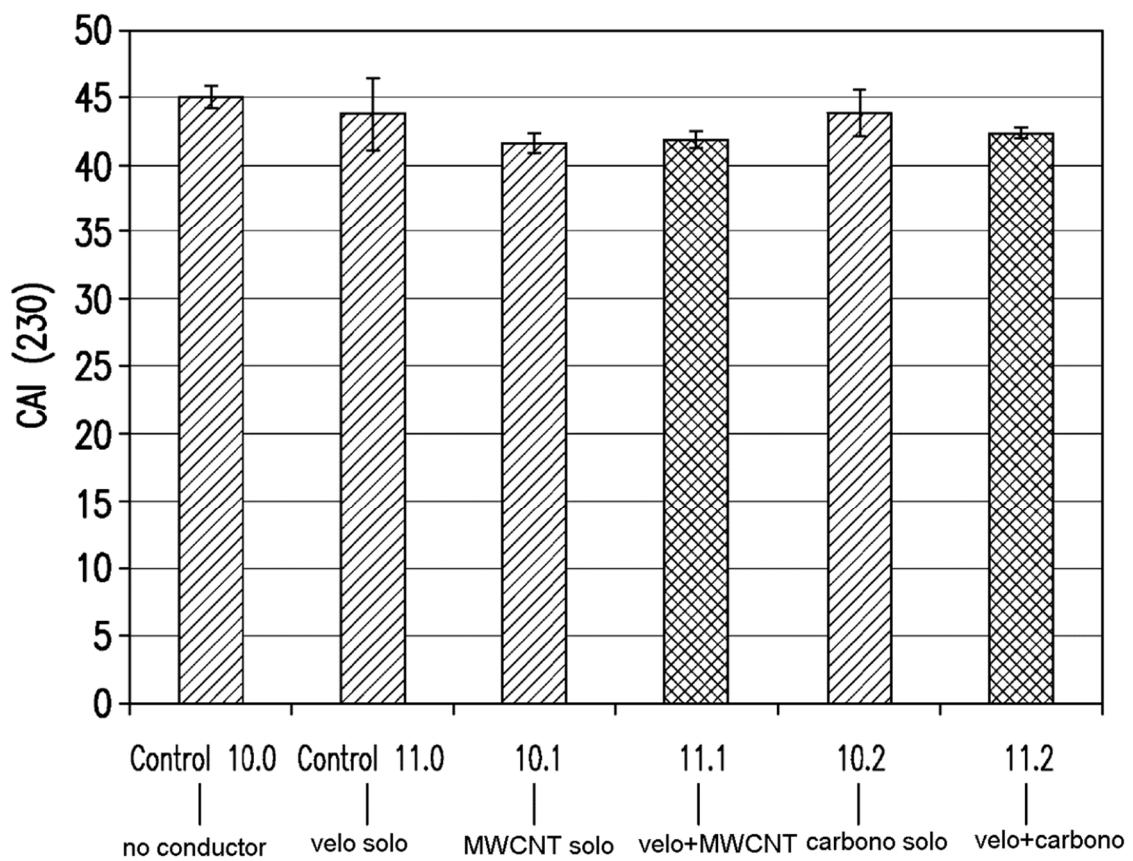


FIG.8