

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 531**

51 Int. Cl.:

<b>B29C 70/88</b>	(2006.01)	<b>B64D 45/02</b>	(2006.01)	<b>B29B 9/06</b>	(2006.01)
<b>B32B 7/02</b>	(2009.01)	<b>C08J 5/24</b>	(2006.01)	<b>B29B 11/16</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/12</b>	(2006.01)	<b>C08K 3/08</b>	(2006.01)		
<b>B29B 9/14</b>	(2006.01)	<b>C08K 7/06</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/20</b>	(2006.01)	<b>H01B 3/42</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/36</b>	(2006.01)	<b>B29B 9/12</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/38</b>	(2006.01)	<b>B29C 70/02</b>	(2006.01)		
<b>B32B 5/26</b>	(2006.01)	<b>B32B 27/30</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)	<b>H01B 3/00</b>	(2006.01)		
<b>B64C 1/00</b>	(2006.01)	<b>B32B 5/02</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2013 PCT/US2013/036555**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14011293**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2013 E 13789401 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 2838702**

54 Título: **Materiales compuestos**

30 Prioridad:

**19.04.2012 GB 201206885**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.03.2021**

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)  
300 Delaware Avenue  
Wilmington, DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**RESTUCCIO, CARMELO, LUCA;  
FRULLONI, EMILIANO y  
LENZI, FIORENZO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 813 531 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

**ANTECEDENTES**

5 En la industria aeroespacial, el uso de materiales compuestos es cada vez más importante, ya que un gran número de estructuras primarias y secundarias en los aviones están fabricadas de materiales compuestos. Las ventajas de los materiales compuestos en los diseños de aviones incluyen una alta relación entre la resistencia y el peso, excelente resistencia a la fatiga, resistencia a la corrosión y flexibilidad, que permite una reducción significativa en las partes componentes y la necesidad de pasadores y bisagras. Sin embargo, la aplicación de estos materiales a las estructuras primarias y secundarias de aviones modernos presenta retos especiales debido a la naturaleza dieléctrica de la matriz de resina. Aunque el uso de fibras de carbono como fibras de refuerzo en materiales compuestos puede proveer cierto grado de conductividad eléctrica a lo largo de su dirección longitudinal debido a su naturaleza gráfica, las propiedades dieléctricas de las resinas de matriz en los materiales compuestos reducen la conductividad eléctrica global de los materiales compuestos y las estructuras. Se requieren materiales compuestos con elevada conductividad eléctrica para que las estructuras primarias de los aviones cumplan los rigurosos requisitos de protección contra rayos, descarga de potencial, conexión eléctrica a tierra y apantallamiento electromagnético.

15 La conductividad eléctrica de resinas y materiales compuestos se puede mejorar incorporando diferentes partículas o polímeros conductores en la matriz de resina o en las regiones interlaminares de las estructuras de material compuesto. Dichas soluciones de materiales del estado de la técnica se pueden usar para mejorar la conductividad en la dirección z de un material compuesto, pero no su rendimiento mecánico. La "dirección z" se refiere a la dirección ortogonal a los planos sobre los que están dispuestas las fibras de refuerzo en una estructura de material compuesto o el eje a través del espesor de la estructura de material compuesto.

25 El documento de patente EP 0 014 104 A1 desvela un material preimpregnado que comprende una banda de tela tejida impregnada con resina de una multiplicidad de haces de fibras estirados dispuestos para cubrir sustancialmente toda la superficie de la banda. Las fibras individuales de los haces se construyen de un material dieléctrico y al menos algunas de las fibras individuales en al menos algunos de los haces tienen un recubrimiento de superficie eléctricamente conductora que se extiende sobre sustancialmente la longitud completa de dichas fibras. Una resina curable no curada impregna la banda para formar un material preimpregnado que se puede transformar después del curado de la resina en un artículo rígido que presenta conductividad suministrada por el recubrimiento conductor.

30 El documento de patente US 2005/271838 A1 desvela componentes del sistema de combustible del vehículo formados de materiales basados en resina cargada conductora que comprenden polvo(s) conductor(es) de micrómetros, fibra(s) conductor(as), o una combinación de polvo conductor y fibras conductoras en un hospedador de resina base. El documento de patente USA-2011291056 desvela un material compuesto curable que comprende:

- i) al menos una capa estructural de fibras de refuerzo impregnadas con una matriz de resina curable; y
- 35 ii) al menos una partícula de material compuesto eléctricamente conductor adyacente o en la proximidad de dichas fibras de refuerzo, comprendiendo dicha partícula de material compuesto conductor un componente conductor y un componente polimérico.

El documento de patente DE-A-102008038294 desvela una preforma estructural según el preámbulo de las reivindicaciones 19, 20 y 21.

**SUMARIO**

40 La invención se define por las características de las reivindicaciones 1, 11, 17 y 18. La presente divulgación se refiere a materiales compuestos reforzados con fibra que pueden proporcionar alta conductividad en la dirección del espesor, así como propiedades mejoradas de deslaminación y resistencia al impacto. Según una realización de la presente divulgación, el material compuesto reforzado con fibra incluye:

- i) al menos una capa estructural de fibras de refuerzo impregnadas con una matriz de resina curable; y
- 45 ii) al menos una partícula de material compuesto eléctricamente conductor adyacente o en la proximidad de las fibras de refuerzo.

50 La partícula de material compuesto eléctricamente conductor es una partícula de tamaño micrométrico compuesta de al menos un material eléctricamente conductor dispersado en un material polimérico. Como tal, cada partícula de material compuesto conductor tiene un componente conductor y un componente polimérico. El componente polimérico de las partículas de material compuesto eléctricamente conductor está inicialmente en una fase sólida y sustancialmente insoluble en la matriz de resina curable antes del curado de la matriz de resina, pero es capaz de experimentar transición de fase al menos parcial a una fase fluida durante el ciclo de curado de la matriz de resina. La matriz de resina curable de la capa estructural puede ser una composición endurecible en la que el componente

polimérico de la partícula de material compuesto conductor es al menos parcialmente soluble durante el ciclo de curado de la matriz de resina.

También se desvela un método de fabricación de una estructura de material compuesto multicapa que tiene partículas de material compuesto conductor en las regiones interlaminares.

- 5 Otro aspecto de la presente divulgación se refiere a fibras poliméricas conductoras y estructuras no tejidas con propiedades similares a las partículas de material compuesto conductor.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 representa esquemáticamente una partícula de material compuesto eléctricamente conductor según una realización de la presente divulgación.

- 10 La FIG. 2 ilustra un método a modo de ejemplo para producir partículas de material compuesto eléctricamente conductor.

La FIG. 3A ilustra esquemáticamente una estructura de material compuesto que contiene partículas eléctricamente conductoras en las regiones interlaminares antes del curado.

- 15 La FIG. 3B ilustra esquemáticamente la estructura de material compuesto representada en la FIG. 2A después del curado.

La FIG. 4 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) que muestra partículas de material compuesto conductor de tamaño micrométrico, fabricadas según un ejemplo de la presente divulgación.

- 20 Las FIGS. 5A y 5B son dos micrografías que muestran vistas en sección transversal de una estructura de material compuesto curado basada en la incorporación de partículas de material compuesto de Cobre/Poliamida en la región interlaminar.

La FIG. 6 es una micrografía que muestra una sección transversal de una estructura de material compuesto curado basada en la incorporación de partículas conductoras de Cobre/PES en la región interlaminar.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 25 Recientemente se han desarrollado "materiales compuestos endurecidos de tercera generación" para estructuras primarias en aplicaciones aeroespaciales. La resistencia al impacto de dichos materiales mejora alternando una lámina protectora polimérica entre las capas reforzadas de fibra. La presencia de partículas interlaminares de polímero, fibras o películas puede reducir significativamente la conductividad eléctrica en la "dirección z" del material compuesto reforzado con fibra debido a la naturaleza dieléctrica de los materiales. Es, por tanto, necesario mejorar la conductividad eléctrica del material compuesto en la dirección z en los "materiales de tercera generación" para garantizar niveles aceptables de descarga de potencial y conexión eléctrica a tierra para evitar los posibles fallos catastróficos o accidentes de componentes de material compuesto asociados a la ignición del vapor de combustible y posteriores explosiones de tanques de combustible después de un rayo.

- 35 La conductividad eléctrica de materiales compuestos basados en resina se puede mejorar incorporando diferentes partículas conductoras o polímeros en la matriz de resina o en las regiones interlaminares de materiales compuestos multicapa y estructuras. Se pueden usar cargas metálicas a altas cargas (normalmente superiores al 50 % en peso) para reducir la resistividad de la resina, pero este enfoque normalmente da como resultado un aumento significativo de peso y sustanciales reducciones de las propiedades mecánicas. Los polímeros conductores conjugados pueden mejorar la conductividad del sistema de resina a cargas relativamente bajas, pero ponen en peligro el rendimiento termomecánico de los sistemas de resina estructural y los materiales preimpregnados para aplicaciones aeroespaciales. También se pueden usar aditivos basados en carbono tales como negro de carbón, nano-tubos de carbono, nano-fibras de carbono para modificar la composición de los sistemas de resina, pero presentan capacidad de proceso y dificultades de dispersión, limitando así su uso en estructuras de material compuesto avanzadas.

- 45 Se ha propuesto recientemente una serie de partículas interlaminares que tienen un recubrimiento conductor como solución para crear un puente eléctrico entre dos capas adyacentes. Sin embargo, dichas partículas conductoras normalmente solo pueden proporcionar alta conductividad eléctrica o propiedades de resistencia al impacto, pero no ambas.

- 50 La presente divulgación proporciona una solución multifuncional que incluye un material compuesto que tiene una o más capas estructurales de fibras de refuerzo impregnadas con una matriz de resina curable y partículas de material compuesto eléctricamente conductor con capacidades de endurecimiento. Además, cuando se usan dichas partículas de material compuesto conductor en las regiones interlaminares de estructuras multicapa de material compuesto, son capaces de crear puentes eléctricos entre las capas de fibra estructural en las estructuras multicapa de material compuesto. La solución de la presente divulgación proporciona no solo mejora en la conductividad en la dirección z de las estructuras de material compuesto, sino también mejoras en las propiedades mecánicas, tales como tenacidad interlaminar a la fractura y resistencia al impacto. El término "partícula de material compuesto conductor" se usará de

aquí en adelante para indicar "partículas de material compuesto eléctricamente conductor". Las partículas de material compuesto conductor son partículas de tamaño micrométrico compuestas de al menos un material eléctricamente conductor dispersado en al menos un material polimérico. Como tal, cada partícula de material compuesto eléctricamente conductor tiene un componente eléctricamente conductor y un componente polimérico.

- 5 Cuando se aplican una pluralidad de materiales compuestos en una configuración multicapa (es decir, un apilado) y se curan, el componente polimérico de las partículas de material compuesto conductor se disuelve en la matriz de resina de las capas estructurales, liberando así el componente conductor, que a su vez crea una región interlaminar controlada y un puente conductor entre las capas de fibra. Esta solución de material puede mejorar simultáneamente la resistencia al impacto y la resistencia a la deslaminación de la estructura multicapa de material compuesto mientras se extienden o disipan corrientes eléctricas, tales como las generadas por un rayo, sobre un área más grande de la estructura de material compuesto, reduciéndose la probabilidad de daños catastróficos a porciones localizadas. Además, las partículas de material compuesto conductor pueden ser posiblemente una solución eficiente para mitigar o eliminar el efecto directo de los rayos, y en particular, el fenómeno de resplandor de borde en las estructuras de material compuesto de tercera generación. Finalmente, las partículas de material compuesto eléctricamente conductor pueden proporcionar beneficios adicionales en términos de rendimiento electromagnético del material compuesto. Las partículas de material compuesto basadas en cargas altamente conductoras y/o magnéticas se pueden usar como herramienta flexible para adaptar la eficiencia de apantallamiento por interferencia electromagnética (EMI), la permitividad y las propiedades de permeabilidad magnéticas de estructuras de material compuesto.

#### Partículas de material compuesto conductor

- 20 La FIG. 1 representa esquemáticamente una partícula de material compuesto conductor según una realización de la presente divulgación. Aunque la FIG. 1 muestra una partícula de forma esférica, se debe entender que las partículas de material compuesto eléctricamente conductor de la presente divulgación son estructuras tridimensionales discretas que pueden ser de cualquier forma adecuada, que incluyen, pero no se limitan a, forma esférica, esferoide, elipsoide, cúbica, poliédrica, en forma de varilla, en forma de disco y similares. Además, las partículas pueden tener una geometría bien definida o pueden ser de forma irregular.

El tamaño medio de partículas ( $d_{50}$ ) de las partículas de material compuesto conductor es inferior a  $150\ \mu\text{m}$ , preferentemente dentro del intervalo de  $10\text{-}90\ \mu\text{m}$ , más preferentemente dentro del intervalo de  $10\text{-}60\ \mu\text{m}$ . El  $d_{50}$  representa la mediana de la distribución del tamaño de partículas, o alternativamente es el valor en la distribución tal que el 50 % de las partículas tengan un tamaño de partículas de este valor o inferior.

- 30 El componente conductor de la partícula de material compuesto conductor puede incluir materiales metálicos, materiales conductores no metálicos y combinaciones de los mismos, que tiene una conductividad eléctrica superior a  $1 \times 10^3\ \text{S/m}$ . Los materiales metálicos adecuados incluyen cualquier metal conocido que incluye, pero no se limita a, plata, oro, platino, paladio, níquel, cobre, plomo, estaño, aluminio, titanio, aleaciones y mezclas de los mismos. Preferentemente, los materiales metálicos tienen una conductividad eléctrica superior a  $1 \times 10^7\ \text{S/m}$ , más preferentemente superior a  $3 \times 10^7\ \text{S/m}$ . Los materiales conductores no metálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, carbono o materiales basados en grafito.

- 40 Cuando el material conductor es metálico, el componente conductor está presente en el intervalo desde 1 % hasta 90 % en peso basado en el peso total de la partícula de material compuesto conductor, preferentemente dentro del intervalo de 30 % a 85 % en peso, y más preferentemente en el intervalo de 50 % - 80 %. Cuando el material conductor es no metálico o basado en carbono, el componente conductor está presente en el intervalo desde 1 % hasta 75 % en peso basado en el peso total de la partícula de material compuesto conductor, preferentemente en el intervalo desde 1 % hasta 25 % en peso.

- 45 El componente polimérico de las partículas de material compuesto conductor puede incluir uno o más polímeros que están inicialmente en una fase sólida y sustancialmente insoluble en una matriz de resina curable (es decir, matriz de resina hospedadora) a temperatura ambiente (es decir,  $20\ \text{°C}$  -  $25\ \text{°C}$ ) o en condiciones no suficientes para el curado completo de la matriz de resina, pero es capaz de experimentar transición de fase al menos parcial a una fase fluida durante el ciclo de curado del matriz de resina hospedador. Durante el ciclo de curado, el componente polimérico se disuelve en la matriz de resina tras el contacto con la matriz de resina. En otras palabras, el componente polimérico es un material que no tiene solubilidad (o solubilidad despreciable) en la matriz de resina curable a temperatura ambiente o en condiciones no suficientes para el curado completo de la matriz de resina (por ejemplo, durante la fabricación por preimpregnación), mientras que su solubilidad es sustancial (es decir, se disuelve más del 50 %) o total (es decir, se disuelve completamente) durante el ciclo de curado de la matriz de resina.

- 55 Como se usa en el presente documento, el término "cura" o "curar" se refiere al endurecimiento de una matriz de resina por reticulación de cadenas de polímero, provocada por aditivos químicos, radiación ultravioleta, radiación microondas, haz de electrones, radiación gamma u otra radiación térmica o no térmica adecuada.

Las propiedades de solubilidad de los polímeros para el componente polimérico en la matriz de resina curable hospedadora, como se trata en este contexto, se pueden determinar por varias metodologías conocidas que incluyen microscopía óptica, espectroscopía y similares.

Para que un material sea soluble en otro material, la diferencia en sus parámetros de solubilidad ( $\Delta\delta$ ) debe ser tan pequeña como sea posible. Se puede determinar el parámetro de solubilidad para un polímero por un cálculo basado en el método de contribución de grupos descrito por Van Krevelen (véase D.W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3ª edición revisada, Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, 1990, Capítulo 7, pp 189-224).

- 5 El parámetro de solubilidad de un polímero también se puede determinar usando los parámetros de solubilidad de Hansen (HSP) como forma de predicción de si un material se disolverá en otro para formar una disolución. Los parámetros de Hansen se basan en la idea de que "parecido disuelve a parecido", donde una molécula se define como que es "parecida" a otra si se une a sí misma de un modo similar.

10 Los polímeros adecuados para el componente polimérico de la partícula de material compuesto conductor se pueden seleccionar de homopolímeros o copolímeros de resinas termoplásticas funcionalizadas o no funcionalizadas, individualmente o en combinación con resinas termoestables. Los materiales termoplásticos adecuados pueden incluir, a modo de ejemplo, cualquiera de los siguientes, tanto solos como en combinación: poliuretanos, policetonas, poliamidas, polifitalamidas, poliestirenos, polibutadienos, poliacrilatos, acrílicos, polimetacrilatos, polietersulfona (PES),  
15 polieteretersulfona (PEES), polisulfonas, poliésteres, polímeros de cristal líquido, poliimidaz, polieterimidaz (PEI), polietercetonacetona (PEKK), polieteretercetonas (PEEK), poliariléteres, poliarilsulfuros, polifenilenos, poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(óxido de propileno). Los polímeros adecuados también pueden incluir elastómeros (incluyendo elastómeros segmentados) o una combinación de polímero termoplástico y polímero elastomérico.

20 Preferentemente, el componente polimérico se selecciona de polímeros termoplásticos funcionalizados que son miscibles con matrices termoestables adecuadas, tienen un alto módulo y temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y son tenaces. En general, son adecuados los polímeros termoplásticos que tienen  $T_g$  de al menos 150 °C, preferentemente superior a 200 °C.

25 El peso molecular medio numérico de los polímeros termoplásticos puede estar en el intervalo de 2000 a 60.000. Preferentemente, es superior a 9000, por ejemplo 11.000 a 25.000. La presencia de estos polímeros termoplásticos en una resina termoestable hospedadora aumenta la tenacidad de la resina termoestable curada proporcionando zonas de termoplástico tenaz entre zonas de termoestable reticulado. El polímero termoplástico funcionalizado contiene preferentemente grupos funcionales laterales o de terminación de la cadena que reaccionarán químicamente con grupos funcionales en la composición de resina termoestable para formar enlaces covalentes, iónicos o de hidrógeno. Dichos grupos funcionales se pueden obtener por una reacción de monómeros o por la posterior conversión  
30 de polímero de producto antes o después del aislamiento. Preferentemente, los grupos funcionales del polímero termoplástico son de la fórmula:



35 donde A es un grupo de hidrocarburo divalente, preferentemente aromático, e Y son grupos que proporcionan hidrógeno activo, especialmente OH, NH<sub>2</sub>, NHR' o SH, donde R' es un grupo de hidrocarburo que contiene hasta 8 átomos de carbono, o que proporciona otra reactividad de reticulación, especialmente epoxi, (met)acrilato, cianato, isocianato, acetileno, etileno vinilo, alilo, benzoxazina, anhídrido, oxazolona, maleimida y monómeros que contienen saturación.

40 El componente polimérico de la partícula de material compuesto conductor está adaptado para experimentar la transición de fase completa o parcial, por ejemplo, se puede disolver completamente, o se puede disolver parcialmente. "Disolver parcialmente" significa que una porción del componente de polímero se disuelve en la matriz mientras que otra porción retiene su forma elemental u original. Se puede lograr la disolución parcial o asegurando que el tiempo y la temperatura de obtención sean insuficientes para la completa disolución o proporcionando el componente de polímero como una mezcla o copolímero con uno o más polímeros insolubles, por ejemplo, en forma de un copolímero al azar o de bloque, o como una mezcla con o un derivado de compuestos orgánicos o inorgánicos

45 En otra realización, el componente polimérico puede comprender una mezcla de resinas termoplásticas y una o más termoestables, y opcionalmente uno o más agentes de curado y/o catalizadores para las resinas termoestables. Los materiales termoestables adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, resinas epoxi, una resina de polimerización por adición, especialmente resinas de bismaleimida, acrílicos, poliésteres insaturados, resinas de éster vinílico, resinas de éster de cianato, resinas epoxi modificadas con isocianato, resinas fenólicas, resinas de benzoxazina, resinas de condensado de formaldehído (tales como con urea, melamina o fenol), poliésteres, acrílicos, productos de reacción y  
50 combinaciones de los mismos.

#### Métodos de preparación de partículas de material compuesto conductor

55 Las partículas de material compuesto conductor de la presente divulgación se pueden fabricar según un proceso de una sola etapa o de múltiples etapas. En una realización, las partículas se fabrican por un proceso de dos etapas, que incluye una etapa de combinación de alto cizallamiento inicial para dispersar el componente conductor en un material polimérico, seguido por una etapa de reducción del tamaño de partícula. Un método a modo de ejemplo para la fabricación de las partículas de material compuesto conductor se ilustra en la **FIG. 2**. Se combinan un material conductor 31 y un material polimérico 32 en una prensa extrusora 33 para formar pellas. Se debe entender que el

"material conductor" puede incluir uno o más materiales conductores, y el "material polimérico" puede incluir uno o más polímeros. En dicha realización, el material polimérico y el material conductor se pueden alimentar en la prensa extrusora, ya sea simultáneamente o uno detrás de otro, para formar preferentemente una mezcla física homogénea del material conductor y el polímero. El material de partida polimérico 32 que se introduce en la prensa extrusora puede estar en una fase amorfa, o en forma de un fundido.

El material conductor de partida para la preparación de las partículas se puede seleccionar de metales conocidos que incluyen, pero no se limitan a, plata, oro, platino, paladio, níquel, cobre, plomo, estaño, aluminio, titanio, aleaciones y mezclas de los mismos. Además, el material conductor de partida puede ser de cualquier forma y morfología adecuadas tales como escamas, polvos, fibras, esferas, dendritas, discos o cualquier otra forma tridimensional con una dimensión micrométrica o nanométrica, individualmente o en combinación. Preferentemente, el material conductor de partida tiene una alta área superficial específica y baja densidad aparente. El componente conductor tiene preferentemente una densidad aparente (DA) inferior a 2,0 g/cm<sup>3</sup>, y el área superficial específica (ASE) es preferentemente superior a 0,1 m<sup>2</sup>/g. Los ejemplos de materiales metálicos adecuados son escamas de níquel 525 de baja densidad (DA=0,65 g/cm<sup>3</sup>, disponible de Novamet Specialty Products Corp. USA), polvo de plata CAP 9 (ASE = 3,0 m<sup>2</sup>/g, disponible de Johnson Matthey, UK), escamas de plata FS34 (ASE = 1,2 m<sup>2</sup>/g, disponible de Johnson Matthey, UK) y cobre granulado CH-L7 (DA= 0,6-0,7 g/cm<sup>3</sup>, ASE = 0,23 m<sup>2</sup>/g, disponible de GGP Metalpowder AG, Alemania).

El material conductor de partida para la fabricación de partículas también se puede seleccionar de materiales de carbono o basados en grafito tales como fibras de carbono cortas cortadas, escamas de grafito, nano-plaquetas de grafito, negro de carbón, nano-tubos de carbono de una sola pared (SWCNT), nano-tubos de carbono de doble pared (DWCNT), nano-tubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT), nano-fibras de carbono, nano-esferas de carbono, nano-varillas de carbono, fullerenos, nano-cuerdas de carbono, nano-cintas de carbono, nano-fibrillas de carbono, nano-agujas de carbono, nano-hojas de carbono, grafenos, nano-conos de carbono, nano-rollos de carbono (formas de tipo rollo), así como los productos de nitruro de boro correspondientes de los mismos, con y sin un conductor de recubrimiento. Estas "nano-" estructuras se refieren a estructuras que tienen diámetros o dimensiones más pequeños de menos de 1 micrómetro.

El material conductor de partida también se puede seleccionar de productos recubiertos. Los productos recubiertos incluyen estructuras de núcleo-corteza que tienen un núcleo orgánico o inorgánico, que pueden ser conductores o no, y una o más cortezas conductoras. Los productos recubiertos de metal adecuados incluyen, pero no se limitan a, escamas de grafito recubiertas de metal, polímeros recubiertos de metal, fibras recubiertas de metal, cerámicos recubiertos de metal, vidrio recubierto de metal, esferas de vidrio huecas recubiertas de metal, vidrio recubierto de carbono, polímeros recubiertos de carbono, fibras recubiertas de carbono, cerámicos recubiertos de carbono.

Los ejemplos de los materiales conductores no metálicos son nano-tubos de carbono de múltiples paredes NC7000 (disponibles de Nanocyl, Bélgica), escamas de grafito micrométrico 3775 (ASE = 23,7 m<sup>2</sup>/g, disponible de Asbury Graphite Mills, Inc., EE. UU.), escamas de grafito sintético micrométrico 4012 (ASE = 1,5 m<sup>2</sup>/g, disponible de Asbury Graphite Mills, Inc., EE. UU.). Los ejemplos de los productos recubiertos son las escamas de grafito recubiertas de níquel de Novamet Specialty Products Corp., EE. UU. (DA = 1,7 g/cm<sup>3</sup>-1,9 g/cm<sup>3</sup>).

Se debe controlar la temperatura dentro de la prensa extrusora para la óptima reología de la composición dentro de la prensa extrusora, para el tipo y la cantidad de material conductor añadido. En una realización preferida, el perfil de temperatura varía desde aproximadamente 90 °C hasta aproximadamente 350 °C. Se puede usar un perfil de temperatura variable a lo largo de la longitud de la prensa extrusora. Opcionalmente, se pueden añadir aditivos, diluyentes, dispersantes, pigmentos o estabilizadores a la mezcla de polímero/conductor para mejorar la estabilidad, capacidad de proceso y dispersión del material conductor en el material polimérico.

La prensa extrusora se puede equipar con husillos que tienen perfiles de cizallamiento/mezcla bajos o altos convencional o una combinación de los mismos, dependiendo del tipo de carga y contenido, y del comportamiento reológico del polímero. En una realización, se puede usar una secuencia de secciones de husillos de mezcla convencionales de bajo cizallamiento para lograr los satisfactorios niveles de dispersión. En una realización preferida, la prensa extrusora está equipada con un perfil de husillo de alto cizallamiento que tiene segmentos de mezcla convencionales asociados a unidades de mezcla caóticas para crear el equilibrio óptimo entre las fuerzas de cizallamiento y de presión en el cilindro para optimizar los niveles de dispersión, y dichas condiciones de proceso se pueden lograr usando una prensa extrusora Prism TS24HC equipada con un sistema de husillo doble corrotatorio de 24 mm con una relación LD de 40 a 1. Se pueden usar dos sistemas de alimentación diferentes con diferentes husillos de alimentación para adecuar los diferentes materiales (material conductor o pellas de polímero). Se puede utilizar una velocidad del husillo de aproximadamente 200-300 rpm y un perfil de temperatura específico en las múltiples zonas de calentamiento para lograr un par de fuerzas máximo de 60 % - 95 % para una mezcla dada. Se debe entender que se pueden usar otros métodos para dispersar el material conductor en el material polimérico usando técnicas convencionales conocidas por un experto en la técnica, tales como mezcla mecánica, sonicación, mezcla de alto cizallamiento, mezcla en rotor-estator y técnicas de sol-gel.

El proceso de producción de las partículas de material compuesto también puede incluir una etapa de reducción/micronización del tamaño de partículas. La micronización se puede realizar según técnicas convencionales

conocidas en la técnica, por ejemplo, molienda de impacto rotatorio, molienda en Rotoplex (es decir, trituración en un molino Rotoplex fabricado por Hosokawa Micron Co., Ltd.), molienda en clasificador rotatorio, molienda con bolas, molienda ultrafina en un molino de púas contrarrotatorio (por ejemplo, Alpine Contraplex disponible de Hosokawa Micron Ltd), molienda por chorro opuesto al lecho fluidizado, molienda por chorro de flujo en espiral, molienda criogénica. En una realización preferida, las pellas de la prensa extrusora 33 (FIG. 2) se someten entonces a trituración en un sistema de molienda criogénico Alpine 34 equipado con diferentes medios de trituración rotatorios para producir un polvo de partículas de tamaño micrométrico que tiene un tamaño medio de partículas (d50) inferior a 150 µm, o inferior a 60 µm en algunas realizaciones.

La trituración criogénica es un proceso de reducción de tamaño en el que el polímero se fragiliza y posteriormente se tritura en un líquido criogénico (normalmente nitrógeno líquido o argón líquido) o a una temperatura criogénica. Se ha demostrado que el método de trituración criogénica es un método rentable y energéticamente eficiente para producir polvos con una distribución fina y controlada del tamaño de partículas, mientras que se reducen los riesgos de daño térmico provocados por la volatilización o el sobrecalentamiento de los constituyentes. Normalmente se desarrolla una secuencia de etapas específica usando discos de pernos, de mezcladores, de mezcladores oscilantes y de mezcladores de placa para lograr que las partículas micronizadas presenten la distribución del tamaño de partículas promedio deseada (d50).

#### Materiales compuestos y estructuras

Las partículas de material compuesto conductor de la presente divulgación se pueden usar como partículas interlaminares entre capas de polímeros de fibras de refuerzo, por ejemplo, capas preimpregnadas. Como tal, el sistema de resina hospedadora en este contexto es la matriz de resina de las capas de polímero reforzadas con fibra o capas preimpregnadas.

La matriz de resina hospedadora puede ser una composición endurecible/termoestable en la que el componente polimérico de la partícula de material compuesto conductor es al menos parcialmente soluble durante el ciclo de curado, en donde la transición de fase a la fase fluida ocurre por la disolución del componente polimérico en la matriz de resina. Inicialmente, cuando las partículas de material compuesto conductor están en contacto con o dispersadas en la matriz de resina hospedadora durante la mezcla o durante el proceso de fabricación de materiales preimpregnados, las partículas de material compuesto están en una fase sólida y son insolubles en la matriz de resina hospedadora. Durante el ciclo de curado del material compuesto/matriz de resina, el componente polimérico de cada partícula de material compuesto se disuelve sustancialmente o completamente en la matriz de resina hospedadora, liberando así el componente conductor como estructuras fluidas distintas en la región interlaminar de material compuesto. Se debe entender que, en algunos casos, el componente polimérico no se puede disolver completamente después del curado (pero se disuelve sustancialmente) y, por tanto, el componente conductor se puede fijar a un pequeño remanente de material polimérico no disuelto. En algunas realizaciones, la separación de fases entre el componente polimérico y la matriz de resina hospedadora ocurre durante el ciclo de curado de la matriz de resina hospedadora.

La matriz de resina hospedadora (o sistema de resina), en la que el componente polimérico de las partículas de material compuesto es soluble durante el curado, puede contener una o más resinas termoestables no curadas, que incluyen, pero no se limitan a, resinas epoxi, bismaleimida, resinas de éster vinílico, resinas de éster de cianato, resinas epoxi modificadas con isocianato, resinas fenólicas, benzoxazina, resinas de condensado de formaldehído (tales como con urea, melamina o fenol), poliésteres, acrílicos y combinaciones de los mismos. En una realización, la matriz de resina hospedadora es una composición termoestable en la que al menos 50 % del componente polimérico de la partícula de material compuesto conductor es soluble durante el curado de la matriz de resina.

Las resinas epoxi adecuadas incluyen derivados de poliglicidilo de diamina aromática, monoaminas primarias aromáticas, aminofenoles, fenoles polihidroxilados, alcoholes polihidroxilados, ácidos policarboxílicos. Los ejemplos de resinas epoxi adecuadas incluyen poliglicidil éteres de los bisfenoles tales como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S y bisfenol K; y poliglicidil éteres de cresol y novolacas basadas en fenol.

Los ejemplos específicos son derivados de tetraglicidilo de 4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM), diglicidil éter de resorcinol, triglicidil-p-aminofenol, triglicidil-m-aminofenol, diglicidil éter de bromobisfenol F, derivados de tetraglicidilo de diaminodifenilmetano, triglicidil éter de trihidroxifenilmetano, poliglicidil éter de novolaca de fenol-formaldehído, poliglicidil éter de novolaca de o-cresol o tetraglicidil éter de tetrafeniletano.

Las resinas epoxi comercialmente disponibles adecuadas para su uso en la matriz de resina hospedadora incluyen N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano (por ejemplo, MY 9663, MY 720 y MY 721 de Huntsman); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-aminofenil)-1,4-diiso-propilbenceno (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); triglicidil éteres de p-aminofenol (por ejemplo, MY 0510 de Hunstman); triglicidil éteres de m-aminofenol (por ejemplo, MY 0610 de Hunstman); materiales basados en diglicidil éteres de 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 preferentemente de viscosidad 8-20 Pa·s a 25 °C; glicidil éteres de resinas de novolaca fenólica (por ejemplo, DEN 431 o DEN 438 de Dow); novolaca di-fenólica basada en ciclopentadieno (por ejemplo, Tactix 556 de Huntsman); 1,2-ftalato de diglicidilo (por ejemplo,

GLY CEL A-100); derivado de diglicidilo de dihidroxidifenilmetano (bisfenol F) (por ejemplo, PY 306 de Huntsman). Otras resinas epoxi incluyen cicloalifáticos tales como carboxilato de 3',4'-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexano (por ejemplo, CY 179 de Huntsman).

5 En general, la matriz de resina hospedadora contiene una o más resinas termoestables en combinación con otros aditivos tales como agentes de curado, catalizadores de curado, comonomeros, agentes de control de la reología, agentes de adhesividad, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes de tenacidad elastomérica, partículas de núcleo-corteza de tenacidad, estabilizadores, inhibidores, pigmentos, colorantes, ignífugos, diluyentes reactivos, termoplásticos solubles o en partículas y otros aditivos bien conocidos para los expertos en la técnica para modificar las propiedades de la matriz de resina antes o después del curado.

10 La adición de agente(s) de curado y/o catalizador(es) en la matriz de resina hospedadora es opcional, pero tal uso puede aumentar la tasa 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, aminos aromáticos o alifáticos, o derivados de guanidina. Se prefiere un agente de curado de amina aromática, preferentemente una amina aromática que tiene al menos dos grupos amino por molécula, y son particularmente preferibles las diaminodifenilsulfonas, por ejemplo, 15 donde los grupos amino están en las posiciones meta- o en para- con respecto al grupo sulfona. Los ejemplos particulares son 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'-metilénbis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA de Lonza); 4,4'-metilénbis-(3-cloro-2,6-dietil)-anilina (MCDEA de Lonza); 4,4'-metilénbis-(2,6-diisopropil)-anilina (M-DIPA de Lonza); 3,5-dietiltolueno-2,4,2,6-diamina (D-ETDA 80 de Lonza); 4,4'-metilénbis-(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<sup>TM</sup>) y dicianodiamida (por ejemplo, Amicure <sup>TM</sup> CG 1200 de Pacific Anchor Chemical).

También son útiles las sustancias de relleno de cadenas de bisfenol, tales como bisfenol-S o tiodifenol, como agentes de curado para resinas epoxi. Los ejemplos son 3,3'- y 4,4'-DDS.

25 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.

Las **FIGS. 3A y 3B** ilustran una realización en la que las partículas de material compuesto conductor se incorporan en una estructura de material compuesto. Con referencia a la **FIG. 3A**, se dispersan una pluralidad de partículas de material compuesto conductor 20 en las regiones interlaminares 21, 22 formadas entre las capas de material compuesto curable 23, 24, 25. Cada una de las partículas de material compuesto 20 contiene una mezcla de un material metálico y un material polimérico. Cada una de las capas de material compuesto 23, 24, 25 está compuesta por fibras de refuerzo impregnadas con una matriz de resina curable (es decir, no curada o no completamente curada). El material laminado resultante se somete entonces a un curado. Tras el curado de la pila de capas de material compuesto, el componente polimérico de las partículas de material compuesto conductor 20 experimenta transición de fase parcial o completa a una fase fluida, y se disuelve completamente o se disuelve sustancialmente en la matriz de resina de las capas de material compuesto 23, 24, 25, liberando así el material metálico en la región interlaminar como se representa en la **FIG. 3B**. Cuando las capas de material compuesto 23, 24, 25 contienen fibras de refuerzo conductoras tales como fibras de carbono, el material metálico liberado forma puentes eléctricamente conductores entre las capas de fibras de refuerzo en la dirección z.

40 La "región interlaminar" se refiere a la región entre capas adyacentes de fibras de refuerzo en una estructura de material compuesto multicapa. Cada capa de fibra se impregna con uno o más materiales poliméricos. Dicha capa se puede denominar "capa de polímero reforzado con fibra". La capa de polímero reforzado con fibra puede tomar la forma de un material preimpregnado. El término "material preimpregnado" como se usa en el presente documento incluye una hoja o capa de fibras que se ha impregnado con una matriz de resina dentro de al menos una porción de su volumen. El material preimpregnado usado para la fabricación de estructuras aeroespaciales es normalmente una hoja impregnada de resina de fibras de refuerzo unidireccionalmente alineadas, frecuentemente denominadas "cinta" o "cinta unidireccional". La matriz de resina puede estar presente en un estado parcialmente curado o no curado. Los materiales preimpregnados pueden ser materiales completamente impregnados o materiales parcialmente impregnados. Normalmente, un material preimpregnado está en una forma que está lista para el moldeo y el curado en la parte de material compuesto final y se usa comúnmente en la fabricación de partes estructurales portadoras de carga, tales como alas, fuselajes, mamparos y superficies de control de aviones. Propiedades importantes de los materiales preimpregnados curados son la alta resistencia y rigidez con peso reducido.

55 Se puede disponer una pluralidad de capas preimpregnadas en una secuencia de apilado para formar un "apilado de material preimpregnado". Las capas de material preimpregnado dentro del apilado se pueden disponer en una orientación seleccionada las unas con respecto a las otras, por ejemplo, 0°, ± 45°, 90°, etc. Los apilados de material preimpregnado se pueden fabricar por técnicas que pueden incluir, pero no se limitan a, apilado a mano, apilado automático de cintas (ATL), colocación avanzada de fibras (AFP) y bobinado de filamentos.

Adecuadamente, el curado de la estructura de material compuesto o apilado de material preimpregnado se lleva a cabo, en general, a temperatura elevada hasta 200 °C, preferentemente en el intervalo de 170 °C - 190 °C, y con uso

de presión elevada para limitar los efectos de deformación de los gases de escape, o para limitar la formación de huecos, adecuadamente a presión de hasta 10 bar (1 MPa), preferentemente en el intervalo de 3 bar (0,3 MPa) a 7 bar (0,7 MPa). Preferentemente, la temperatura de curado se obtiene calentando a hasta 5 °C/min, por ejemplo, 2 °C/min a 3 °C/min y se mantiene durante el periodo requerido de hasta 9 h, preferentemente hasta 6 h, por ejemplo, 2 h a 4 h. El uso de un catalizador en la matriz de resina puede permitir temperaturas de curado incluso más bajas. La presión se libera en todo momento, y se reduce la temperatura por enfriamiento a hasta 5 °C/min, por ejemplo, hasta 3 °C/min. Se puede realizar el 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 vítrea de la matriz de resina.

Para la fabricación de materiales compuestos de alto rendimiento y materiales preimpregnados, se pueden caracterizar fibras de refuerzo adecuadas en términos generales por tener una resistencia a la tracción superior a 100.000 psi y un módulo de tracción superior a dos millones de psi. Las fibras útiles para estos fines incluyen fibras de carbono o de grafito, fibras de vidrio y fibras formadas de carburo de silicio, alúmina, titanio, boro y similares, así como fibras formadas de polímeros orgánicos tales como, por ejemplo, poliolefinas, poli(benzotiazol), poli(bencimidazol), poliariatos, poli(benzoxazol), poliamidas aromáticas, poliariéteres y similares, y pueden incluir mezclas que tienen dos o más de dichas fibras. Preferentemente, las fibras se seleccionan de fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras de poliamida aromática, tales como las fibras comercializadas por la empresa DuPont con el nombre comercial KEVLAR. Las fibras se pueden usar en forma de estopas agrietadas, selectivamente discontinuas y continuas, constituidas de múltiples filamentos, como cintas continuas unidireccionales o multidireccionales, o como telas tejidas, no onduladas, no tejidas. La forma tejida se puede seleccionar de un estilo de ligamento tafetán, raso o sarga. Las formas no onduladas y multiaxiales pueden tener varias capas y orientaciones de fibra.

Las partículas de material compuesto conductor están presentes a un contenido de 0,1 % a 25 % en volumen basado en el contenido de resina total en la estructura de material compuesto, y preferentemente en el intervalo 5 % - 15 %. En ciertas realizaciones, las partículas de material compuesto conductor se pueden usar en combinación con partículas interlaminares de tenacidad no conductoras. En dichas realizaciones, la combinación de partículas conductoras y no conductoras puede estar presente a un contenido de hasta 25 % en volumen basado en el contenido de resina total del material compuesto. Las partículas interlaminares de tenacidad no conductoras pueden incluir partículas elastoméricas o termoplásticas funcionalizadas, no funcionalizadas o reticuladas. Los materiales adecuados para las partículas no conductoras se pueden seleccionar del grupo que consiste en un material de poliimida (por ejemplo, P84), un material de poli(óxido de fenileno) emulsionado (por ejemplo, EPPO 16), material de poli(óxido de fenileno) (PPO), butadieno-nitrilo terminado en carboxi (CTBN), poliamida (nylon), poli(eteretercetona) (PEEK). Las partículas termoplásticas no conductoras pueden ser partículas termoplásticas reticuladas, por ejemplo, partículas compuestas de polietersulfona (PES) reticulada, polieteretersulfona (PEES) reticulada, polieterimida (PEI) reticulada, poli(óxido de fenileno) (PPO) reticulado o un copolímero reticulado de los mismos.

### 35 Métodos de preparación de materiales compuestos y estructuras

Los materiales compuestos de la presente divulgación se pueden fabricar usando diferentes procesos. En general, un método de incorporación de las partículas de material compuesto conductor en la fabricación de materiales compuestos puede incluir:

- 40 (a) dispersar al menos un material conductor en un material polimérico para formar una mezcla de material compuesto;
- (b) opcionalmente tratar térmicamente la mezcla de material compuesto;
- (c) formar partículas de tamaño micrométrico de material compuesto conductor a partir de la mezcla de material compuesto;
- (d) opcionalmente tratar con calor las partículas de tamaño micrométrico de material compuesto conductor; y
- 45 (e) formar una pila de materiales compuestos que incorpora las partículas de material compuesto conductor en al menos una región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo, en donde cada material compuesto incluye al menos una capa de polímero reforzado con fibra, en donde la capa de polímero reforzado con fibra está compuesta por fibras de refuerzo impregnadas con una matriz de resina curable.

En una realización, las partículas de material compuesto conductor se depositan sobre la superficie de una capa de material preimpregnado antes de laminar múltiples capas de material preimpregnado juntas para formar una pila laminada que está lista para el curado. Las partículas de material compuesto se pueden depositar por cualquier técnica convencional, tal como rociado, deposición electrostática, recubrimiento por dispersión, distribución por pulverización y cualquier otra técnica conocida por un experto en la técnica. Las partículas de material compuesto distribuidas se adhieren a la superficie del material preimpregnado debido a la pegajosidad de la resina. Cuando las capas de material preimpregnado se apilan juntas para formar un panel laminado, las partículas permanecen en las regiones interlaminares del panel laminado.

En otra realización, se mezclan cantidades específicas de las partículas de material compuesto conductor con la matriz de resina curable/no curada antes de la fabricación del material preimpregnado. En dicha realización, se fabrican películas de resina recubriendo primero una mezcla de resina que contiene partículas sobre un papel antiadherente. Entonces, la película de resina resultante se lamina sobre una capa de fibras con la ayuda de calor y presión para  
 5 impregnar las fibras, formando así una capa de material preimpregnado con peso específico por área de fibra y contenido de resina. Durante el proceso de laminado, se filtran las partículas de material compuesto conductor y permanecen externas a la capa de fibra debido al hecho de que el tamaño de las partículas es mayor que la separación entre las fibras. Posteriormente, cuando se laminan dos capas de materiales preimpregnados que contienen partículas de material compuesto conductor una encima de la otra, las partículas de material compuesto conductor se disponen  
 10 en la región interlaminar entre dos capas preimpregnadas adyacentes. El componente polimérico de las partículas de material compuesto conductor tiene solubilidad despreciable o ninguna solubilidad en condiciones de preimpregnación normales.

En una realización alternativa, se recubre una composición de resina curable sin partículas de material compuesto conductor sobre un papel antiadherente para formar una película de resina, que entonces se pone en contacto con  
 15 una o ambas superficies opuestas de una capa de fibra. La resina impregna las fibras y deja poca o ninguna resina sobre las superficies externas de la capa de fibra. Posteriormente, se pone en contacto una segunda película de resina curable que contiene las partículas de material compuesto conductor con una superficie externa de la capa de fibra impregnada con resina. Se puede poner en contacto una película adicional de resina curable que contiene las partículas de material compuesto conductor con la superficie externa opuesta de la capa de fibra impregnada con resina para formar una estructura de sándwich. Como resultado, una capa de resina rica en partículas conductoras  
 20 queda fuera de la capa de fibras impregnadas y no impregna más las fibras. Se laminan juntas una pluralidad de dichas estructuras para formar una estructura de material compuesto con partículas de material compuesto conductor en las regiones interlaminares.

En otra realización, se ponen en contacto dos películas de composición de resina curable sin partículas de material compuesto conductor con las dos superficies opuestas de una capa de fibra. La resina impregna las fibras y deja poca o ninguna resina sobre las superficies externas de la capa de fibra. Posteriormente, se ponen en contacto dos películas de resina curable que contienen partículas de material compuesto conductor con las superficies opuestas de la capa de fibra preimpregnada. Se laminan juntas una pluralidad de dichas estructuras para formar una estructura de material compuesto con partículas de material compuesto conductor en las regiones interlaminares. Se prefiere dicho enfoque,  
 25 ya que tiende a proporcionar un laminado bien ordenado que resultó de las partículas que no alteran la colocación de las fibras.

Los materiales compuestos, estructuras o materiales preimpregnados formados por los métodos anteriores pueden estar en forma de cintas, materiales preimpregnados de estopa, o bandas, con longitudes continuas o cortadas.

#### Realizaciones alternativas

35 Según otro aspecto de la presente divulgación, se puede usar la mezcla conductora de material polimérico y material conductor usada para formar partículas de material compuesto conductor, como se trata anteriormente, para la fabricación de fibras de polímero conductor, materiales no tejidos y estructuras (por ejemplo, telón de gasa, estera, banda, velo, vellón, tela, preforma de fibra y similares).

Las fibras de polímero conductor se pueden producir por técnicas conocidas en la técnica para la fabricación de fibras sintéticas. Preferentemente, las fibras de polímero conductor se obtienen por extrusión continua de la mezcla de polímero/conductor sobre bobinas, seguido por estiramiento mecánico con calentamiento. Más preferentemente, se extrae la mezcla de polímero/conductor en una forma fundida en una forma elemental, se enfría, luego se somete a un régimen de calentamiento y estiramiento mecánico que pueda orientar las cadenas de polímero y convertir en elastomérico el elemento conductor de material compuesto y predispuesto para la disolución. El estiramiento puede  
 40 incluir arrastrar el elemento extruido en aire durante una distancia deseada, por ejemplo, 50 a 500 mm. En una realización, la mezcla de polímero/conductor, en forma de pellas u otra forma extruible, se alimenta a una prensa extrusora que tiene un cabezal de hilera (o similares), que está provisto de un número deseado de aberturas o ranuras.

Las fibras se pueden preparar como multi-filamentos de hasta 20 filamentos, que se extraen de la mezcla fundida de polímero/conductor, se enfrían y opcionalmente se retuercen según se desee, y luego se someten a calentamiento y estiramiento.  
 50

Las fibras de polímero conductor pueden estar en forma de hilos con monofilamentos de hebras hiladas, hebras extruidas, hebras coladas, hebras continuas, fibras continuas, fibras bi- o multi-componente, fibras al azar, fibras cortadas, fibras discontinuas, fibras cortadas, fibras cortadas monocristalinas, fibras y filamentos huecos, y combinaciones de los mismos. La fibra puede ser tanto un hilo constituido de múltiples monofilamentos como monofilamentos individuales y múltiples. Además, las fibras pueden tener estructuras más complejas, tales como corteza/núcleo, lado/lado, sección transversal con configuración de segmentos de tarta o configuración de islas en el mar, y se pueden preparar de diferentes polímeros o mezclas de los mismos. Las fibras de polímero conductor pueden contener cargas o modificadores orgánicos o inorgánicos adicionales. Preferentemente, la fibra o hilo comprende filamentos de fibra que tiene cada uno un diámetro no superior a aproximadamente 100 µm.  
 55

Los materiales no tejidos conductores formados a partir de las fibras de polímero conductor pueden tomar la forma de esteras no tejidas, bandas, vellón y velos, que se pueden producir usando técnicas de fabricación convencionales tales como técnicas de tendido en húmedo, cardado, tendido por aire, unión por hilatura, fundido-soplado, hilado rápido, hilado electrostático, perforación con chorros de agua y perforación con agujas.

5 En la unión por hilatura, las pellas de la mezcla de conductor/polímero se alimentan a una prensa extrusora y el producto fundido es forzado a pasar a través de una pluralidad de hileras para formar filamentos continuos. Los filamentos se enfrían por medio de una corriente de aire en un área de soplado, se extraen por fuerzas aerodinámicas y luego se transportan en el canal de descarga aguas abajo. Los filamentos se depositan sobre un transportador de malla de alambre como banda no tejida de fibras aleatorias. Esta banda se transfiere a una calandria de unión donde se aplican calor y presión para establecer el producto final. Después del enfriamiento, se puede enrollar la banda.

10 En el proceso de fundido y soplado, la mezcla de conductor/polímero en forma de un fundido se extruye a través de una hilera que contiene varios cientos de orificios pequeños. Las corrientes de aire caliente que salen de los lados izquierdo y derecho de la hilera atenúan rápidamente las corrientes de polímero extruidas para formar filamentos extremadamente finos. Entonces se soplan los filamentos por aire a alta velocidad sobre un tamiz colector, formando así una banda no tejida auto-unida. Alternativamente, los filamentos continuos extruidos se pueden cortar en trozos y luego se dispersan sobre un mandril calentado para formar una banda no tejida, seguido por enfriamiento.

15 Se puede producir un velo no tejido para su uso en materiales compuestos por el proceso de fabricación de no tejidos tratado anteriormente sin la necesidad de la técnica de tejido textil. Este velo puede tomar la forma de una estera o banda compuesta de fibras continuas o cortadas dispuestas al azar. La composición de las fibras incluye tanto un componente polimérico y un componente conductor como en el caso de las partículas de material compuesto conductor tratado anteriormente. Como tal, las fibras poliméricas conductoras tienen propiedades similares a las de las partículas de material compuesto conductor. El velo no tejido es particularmente adecuado para interposición, y en relación de contacto con, capas adyacentes de fibras de refuerzo estructurales secas (tales como fibras de carbono) en una preforma de fibra seca que está adaptada para la infusión de resina líquida, o como una lámina protectora entre dos capas de material preimpregnado adyacentes durante el apilado de material preimpregnado.

20 En la infusión de resina, se inyecta una preforma de fibra seca (sin resina) con una composición de resina líquida curable. Cuando el velo no tejido compuesto de fibras poliméricas conductoras se incorpora en dicha preforma de fibra seca, el componente polimérico de fibras poliméricas conductoras en el velo mantiene su fase sólida durante la infusión de resinas. Entonces, durante el curado de la preforma de fibra infundida con resina, el componente polimérico experimenta transición de fases a una fase fluida que se disuelve en la resina.

25 Cuando el velo no tejido compuesto de fibras poliméricas conductoras se usa en la impregnación de material, el componente polimérico de las fibras poliméricas conductoras en el velo mantiene su fase sólida durante el apilado de material preimpregnado, luego durante el curado, experimenta la transición de fase a una fase fluida que se disuelve en la matriz de resina de las capas preimpregnadas, como se trata anteriormente en referencia a las partículas interlaminares de material compuesto conductor.

30 En otra realización, las fibras de polímero conductor son parte de una preforma de fibra estructural adaptada para la infusión de resinas, en donde la preforma estructural está compuesta por fibras de refuerzo combinadas con fibras de polímero conductor. Además, la preforma estructural se puede moldear en una configuración tridimensional según la forma de la estructura final de material compuesto a fabricar. Las fibras se combinan de manera que se proporcione una asociación física de las mismas. La combinación para proporcionar una asociación física puede ser por métodos como se conoce en la técnica de los textiles, por ejemplo, por puntada, tricotado, rizado, perforación, tejeduría, trenzado, sobreenrollado, mallado, co-mezcla, alineación, retorcido, bobinado, anudado, enhebrado, disposición en la misma capa de fibras, disposición en diferentes capas pero adyacentes de fibras y similares. Las fibras de polímero conductor se pueden disponer entre las fibras de refuerzo en modo alineado o desalineado, o por puntadas, o como un hilo multifilamento compuesto de múltiples fibras de material compuesto conductor y fibras de refuerzo. Las fibras de refuerzo en este contexto son fibras hechas de carbono, vidrio, óxido inorgánico, aramidas, carburo, boro, cerámica, metal, fibras recubiertas de metal o combinación de los mismos. La preforma de fibra estructural se inyecta entonces con una composición de resina líquida curable, seguido por curado para formar una estructura de material compuesto con propiedades conductoras. El componente polimérico de las fibras de polímero conductor experimenta la misma transición de fase líquida durante el curado como se trata anteriormente en referencia a las partículas de material compuesto conductor.

35 También se contempla en el presente documento telas no onduladas compuestas de una combinación de fibras de refuerzo y fibras de polímero conductor. "No ondulada" se refiere a una tela en donde múltiples capas de fibras se colocan las unas sobre otras y se transforman en una tela por costura o por aplicación de un aglutinante de tal manera que las fibras permanezcan rectas y sin ondulado sustancial. Las fibras de polímero conductor pueden estar presentes en una o más capas de las telas no onduladas. Además, las fibras de polímero conductor pueden estar presentes no uniformemente con respecto a las fibras de refuerzo para conferir localmente propiedades tales como conductividad en la dirección z y refuerzo. Dichas telas no onduladas se pueden incorporar en una preforma de fibra estructural adaptada para la infusión de resina.

Aplicaciones

5 Los materiales compuestos de la presente invención encuentran utilidad en cualquier campo en el que se requiera conferir conductividad mejorada a un material compuesto/estructura. Según una realización de la presente divulgación, la conductividad en la dirección z de los materiales compuestos de la presente divulgación es al menos un orden de magnitud superior a los valores medidos para los materiales reforzados de fibra de carbono de tercera generación convencionales.

10 Los materiales compuestos de la presente divulgación son aplicables a la fabricación de componentes para aplicaciones de transporte (por ejemplo, vehículos aeroespaciales, aeronáuticos, náuticos y terrestres), y que incluyen, por ejemplo, estructuras de aviación primarias y secundarias (fuselaje, alas, mamparos, etc.), estructuras espaciales y balísticas. Los materiales compuestos de la presente divulgación también encuentran utilidad en aplicaciones en edificios/construcción. Además, los materiales compuestos, particularmente los materiales preimpregnados y los apilados de material preimpregnado, de la presente divulgación son particularmente adecuados para la fabricación de estructuras portadoras de carga o que resisten al impacto.

**EJEMPLOS**

15 Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar algunas realizaciones preferidas de la presente divulgación, y los resultados de ensayo de las mismas, pero no se deben interpretar de ningún modo como limitantes del alcance de la presente divulgación.

Métodos de medición

En los siguientes ejemplos, se usaron los siguientes métodos de medición:

20 *Conductividad eléctrica de CC en la dirección z*

Se midió la conductividad eléctrica de los materiales compuestos curados por medio de un miliohmímetro Burster-Resistomat 2316 que registra valores de resistencia como la relación entre la tensión aplicada y la corriente en un método de puente. Se usaron sondas de la prueba de Kelvin para crear un contacto entre dos superficies de muestra. Todas las mediciones se llevaron a cabo según el método de medición de 4 hilos a temperatura ambiente (TA) en condiciones de humedad convencionales.

25 Las mediciones se realizaron en probetas extraídas de paneles sin defectos preparados según el método B de EN 2565. Se caracterizaron muestras cuadradas cuasi-isotrópicas de aproximadamente 2 mm de espesor (longitud lateral = 40 mm ± 0,1 mm).

30 Se prepararon superficies de especímenes de material compuesto retirando la capa superior rica en resina para exponer las fibras de carbono de la parte inferior asegurando un contacto directo con el electrodo. Entonces se usó una pasta de plata comercial para crear dos electrodos sobre las superficies opuestas de la probeta. Se probaron al menos 5 muestras por material y apilado.

Se calculó la conductividad eléctrica de CC en [S/m] en según la siguiente ecuación:

$$\sigma_v = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

35 donde:

R es la resistencia medida [ohmio];

l es el espesor de la muestra [m];

S es el área superficial de la muestra [m<sup>2</sup>]

Distribución del tamaño de partículas

40 Se midió la distribución del tamaño de partículas usando un Malvern Mastersizer 2000 que funcionaba en el intervalo de 0,02 µm a 2000 µm.

**Ejemplo 1**

*Preparación de partículas de material compuesto conductor basadas en níquel*

45 Se dispersó una cantidad suficiente de escamas de níquel filamentario (Ni) (polvo de níquel 525 disponible de Novamet) para lograr una concentración final de 70 % en peso en un polímero de poliétersulfona (PES) funcionalizado por un proceso de mezcla del fundido en una prensa extrusora de doble husillo (Sumikaexel 5003P de Sumitomo). Se usó una muestra pura del mismo polímero de PES como control. Se usaron perfiles de husillo de alto cizallamiento

para optimizar los niveles de dispersión. Los perfiles incluyen segmentos de mezcla convencionales asociados a las unidades de mezcla caótica para crear el equilibrio óptimo entre las fuerzas de cizallamiento y de presión en el cilindro de la prensa extrusora. El perfil de temperatura y las condiciones de proceso usadas se informan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones de dispersión de la mezcla de material compuesto de níquel/PES

Código de muestra	Perfil de temperatura [°C]									Velocidad del husillo [rpm]	Par de fuerza %
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Zona 9		
1	180	240	280	305	305	305	305	300	290	200	81

5

Se sometió la mezcla de Ni/PES resultante a trituración criogénica para producir partículas de tamaño micrométrico (es decir, "micropartículas") que tenían un tamaño de partículas promedio inferior a 60 µm usando un sistema de molienda criogénico Alpine equipado con medios de trituración de rotación diferente. Específicamente, se necesitaron múltiples pases usando mezclador de pernos, mezclador oscilatorio y mezcladores de placas para lograr la distribución objetivo del tamaño de partículas. La FIG. 4 muestra una imagen de SEM de las partículas de material compuesto de Ni/PES de tamaño micrométrico producidas como resultado de la trituración criogénica.

10

**Ejemplo 2**

*Efecto de micropartículas conductoras basadas en níquel sobre el rendimiento eléctrico de estructuras de material compuesto*

15

Se dispersaron las micropartículas del material compuesto de níquel/PES del Ejemplo 1 por un proceso de rociado sobre la superficie de una cinta unidireccional CYCOM®977-2-34%-194-IMS24K (fibras de carbono unidireccionales impregnadas con matriz basada en epoxi), suministrada por Cytec Engineered Materials Ltd, UK. La carga de partículas fue 10 % en volumen basado en el volumen de resina total en la cinta. Se apiló una pluralidad de dichas cintas, una encima de la otra, con las micropartículas dispuestas entre cintas adyacentes, para formar un panel de prueba cuasi-isotrópico de 1,5 mm de espesor. Entonces se curó el panel según un ciclo de curado de 2 horas a 180 °C en un autoclave. Este panel de prueba se etiquetó "2A".

20

Durante el proceso de curado, las partículas se dispusieron en el área rica en resina entre capas de fibras de carbono adyacentes, que define la región interlaminar. Se disolvió el componente termoplástico de las micropartículas de material compuesto en la matriz basada en epoxi de las cintas durante el ciclo de curado, liberando el componente metálico (como partículas conductoras) en las regiones interlaminares del panel multicapa. De dicha forma, se crearon armazones conductores localizados o puentes entre capas de fibra de carbono adyacentes.

25

Para fines de comparación, se fabricó un panel de prueba similar, etiquetado como "Referencia 1", por el mismo método, pero las micropartículas de material compuesto de PES/níquel se sustituyeron por partículas termoplásticas (TP) reticuladas no conductoras. Los valores de conductividad en la dirección z para dos paneles de prueba se muestran en la Tabla 2.

30

**Tabla 2.** Materiales compuestos intercalados con partículas y valores de conductividad en la dirección z correspondientes

Código de panel	Partículas TP no conductoras (% v/v)	Partículas conductoras de Ni/PES (% v/v)	Conductividad (S/m)
REFERENCIA 1	10	-	0,04
2A	-	10	0,61

35

Se determinó la introducción controlada de micropartículas de material compuesto de Ni/PES en las regiones interlaminares del panel 2A para producir más de un orden de magnitud de mejora en la conductividad en la dirección z en comparación con el panel de referencia 1. Se cree que la reducción en la resistividad en el volumen de material compuesto es el resultado del aumento del número de puentes eléctricos creados mediante el mecanismo de disolución controlado de las micropartículas de material compuesto de Ni/PES.

**Ejemplo 3**

40

*Efecto de carga de partículas interlaminares conductoras sobre el rendimiento mecánico de las estructuras de material compuesto*

- 5 Se dispersaron por separado dos cargas diferentes (10 % y 20 % en volumen) de las mismas micropartículas de material compuesto de Ni/PES usadas en el Ejemplo 2 sobre la superficie de la cinta unidireccional CYCOM®977-2-34%-194-IMS24K de Cytec Engineered Materials, R. U. Se formaron dos paneles de prueba con diferentes cargas de partícula por apilado de las cintas con micropartículas dispersadas encima. Se evaluaron los paneles de prueba resultantes para determinar el efecto de las micropartículas de material compuesto sobre las propiedades termomecánicas. Se etiquetó el panel de prueba que contenía 10 % de micropartículas como "3B", y se etiquetó el panel de prueba que contenía 20 % de micropartículas como "3C". Para fines de comparación, se fabricó un panel de prueba similar, que no contuvo micropartículas de material compuesto de Ni/PES, y se etiquetó como "REFERENCIA 2".
- 10 El rendimiento mecánico de los paneles de ensayo se muestra en la Tabla 3.

**Tabla 3. Materiales compuestos intercalados con partículas y rendimiento mecánico correspondiente**

Código de panel	Contenido de partículas de Ni/PES (% v/v)	G <sub>IC</sub> [J/m <sup>2</sup> ] EN6033	G <sub>IIc</sub> [J/m <sup>2</sup> ] EN6034	CSAI (30J) [MPa] EN6038	Profundidad de abolladura [mm]	Área de daño [mm <sup>2</sup> ]
REFERENCIA 2	-	344	911	226	0,16	1853
3B	10	548	1003	287	0,16	1334
3C	20	594	1041	-	-	-

- 15 Se determinó la introducción de 10 % y 20 % en volumen de partículas de material compuesto de Ni/PES en los paneles 3B y 3C, respectivamente, para producir 60 % y 73 % de mejora, respectivamente, en la resistencia al crecimiento por deslaminación en el modo I en comparación con el panel de referencia 2. También se observó un aumento simultáneo del 10 %-15 % en la resistencia al crecimiento por deslaminación en los valores del modo II. Además, la introducción de 10 % de micropartículas de material compuesto de Ni/PES produjo un 25 % de aumento en la resistencia a la compresión después de un impacto de 30 J mientras se redujo significativamente el área dañada.

**Ejemplo 4**

- 20 *Efecto de las micropartículas conductoras basadas en plata sobre el rendimiento eléctrico de estructuras de material compuesto*

- 25 Se dispersó una cantidad suficiente de polvo de plata (Ag) CAP9 (de Johnson Matthey, R. U.) en un polímero de polietersulfona funcionalizado comercialmente disponible (SUMIKAEXEL 5003P de Sumitomo) mediante un proceso de mezcla del fundido en una prensa extrusora de doble husillo para lograr una concentración de Ag final de 70 % en peso de la mezcla de material compuesto (componente polimérico + componente conductor). Se usaron perfiles de husillo de alto cizallamiento. El perfil de temperatura y las condiciones de proceso usadas se muestran en la Tabla 1.

- 30 Se molieron posteriormente las pellas producidas a partir de la prensa extrusora en un dispositivo de trituración criogénica para producir micropartículas de material compuesto de Ag/PES con un tamaño de partículas promedio inferior a 60 µm.

- 30 Se rociaron las micropartículas de material compuesto sobre la superficie de la cinta unidireccional CYCOM®977-2-34%-194-IMS5131-24K como se describe en el Ejemplo 2, y se apilaron una pluralidad de las cintas resultantes para formar un panel cuasi-isotrópico. Entonces se curó el panel a 180 °C durante 3 horas en un autoclave. Se seleccionó una carga de partícula de 10 % en volumen basado en el contenido de resina total en el panel para este ejemplo. El panel resultante se etiquetó como "4A".

- 35 Se midió la conductividad en la dirección z del panel 4A según el método descrito anteriormente. La Tabla 4 muestra la comparación de la conductividad en la dirección z entre el panel 4A y el panel de referencia 1 descrito en el Ejemplo 2.

**Tabla 4. Materiales compuestos intercalados con partículas y rendimiento eléctrico correspondiente**

Código de muestra	Contenido de partículas TP no conductoras (% en vol)	Contenido de partículas conductoras de Ag/PES (% en vol)	Conductividad (S/m)
REFERENCIA 1	10	-	0,04
4A	-	10	0,28

Se encontró que la introducción de micropartículas de material compuesto de Ag/PES produjo más de la mitad del orden de magnitud de mejora en la conductividad en la dirección z en comparación con el panel de referencia 1.

**Ejemplo 5**

5 *Efecto del componente polimérico de las micropartículas de material conductor compuesto sobre el rendimiento eléctrico de estructuras de material compuesto*

Se produjo una mezcla de material compuesto conductor alternativo "5A" dispersando un cobre en gránulos comercialmente disponible (Cu) (CH-L7 de GGP Metalpowder AG) en un polímero de polietersulfona (PES) funcionalizado comercialmente disponible (SUMIKAEXEL 5003P de Sumitomo, R. U.) en una prensa extrusora de doble husillo como se describe en el Ejemplo 1. Se obtuvo una concentración de cobre de 65 % en peso basado en el peso global de la mezcla de material compuesto.

Para fines de comparación, se produjo una mezcla de material compuesto conductor "5B" combinando un contenido idéntico (65 % en peso) del mismo material de cobre en una poliamida comercialmente disponible (VESTOSINT 2159, disponible de Evonik, R. U.) usando la prensa extrusora de doble husillo descrita en el Ejemplo 1. Las condiciones de proceso se muestran en la Tabla 5.

15 **Tabla 5.** Condiciones de dispersión para las mezclas de material compuesto de PES/cobre y poliamida/cobre

Código de muestra	Perfil de temperatura [°C]									Velocidad del husillo [rpm]	Par de fuerzas %
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Zona 9		
5A	200	255	310	335	360	360	365	360	350	250	95
5B	150	180	230	220	220	220	215	215	210	200	50

En ambos casos, se trituraron las pellas producidas a partir de la prensa extrusora en un dispositivo de trituración criogénica para producir las micropartículas de material compuesto conductor con un tamaño medio (d50) inferior a 50 µm. Entonces se dispersaron las micropartículas sobre la superficie de una cinta unidireccional de 977-2-34%-194-IMS24K a una carga de partículas de 10 % en volumen basado en el contenido de resina total en la cinta, antes del apilado. Una pluralidad de dichas cintas se apiló en una secuencia de apilado intercalada para formar paneles como se describe en el Ejemplo 2. Entonces se curaron los paneles en un autoclave durante 3 horas a 180 °C.

Se registraron los valores de conductividad en la dirección z como se describió antes y los resultados se muestran en la Tabla 6. El panel de "Referencia 1" como se desvela en el Ejemplo 2 se usa en el presente documento para comparación.

25 **Tabla 6.** Materiales compuestos intercalados con partículas y rendimiento eléctrico correspondiente

Código de muestra	Contenido de partículas TP no conductoras (% en vol)	Contenido de partículas conductoras de Cu/PES (% en vol)	Contenido de partículas conductoras de Cu/poliamida (% en vol)	Conductividad (S/m)
REFERENCIA 1	10	-	-	0,04
5A	-	10	-	0,38
5B	-	-	10	0,06

La FIG. 5A muestra una sección transversal del panel curado (5B) que contiene partículas de material compuesto de Cu/poliamida en la región interlaminar, y la FIG. 5B es una vista en despiece ordenado (en campo oscuro) de una porción de la región interlaminar. Se puede observar de las FIGS. 5A y 5B que las partículas basadas en poliamida no se disolvieron eficazmente en la matriz epoxi durante el ciclo de curado, limitando así la formación de puentes eléctricos entre capas de fibras de carbono. Por tanto, la introducción de las partículas de material compuesto en la región interlaminar del panel laminado no dio como resultado mejora significativa en la conductividad en la dirección z con respecto al panel intercalado termoplástico no conductor convencional (Referencia 1).

35 Por el contrario, las partículas basadas en PES en el panel 5A se disolvieron sustancialmente en la matriz epoxi durante el ciclo de curado, liberando las partículas de cobre en las regiones interlaminares de panel de material compuesto. De dicha forma, se crean armazones o puentes conductores entre capas de fibras de carbono adyacentes.

La **FIG. 6** muestra una vista en sección transversal del panel curado 5A que contiene 10 % en volumen de las partículas de material compuesto de Cu/PES. Como resultado del mecanismo de disolución controlada, se encontró que las partículas de material compuesto de Cu/PES proporcionaron aproximadamente un orden de magnitud de mejora en la conductividad en la dirección z en comparación con partículas termoplásticas no conductoras.

- 5 Los resultados anteriores demuestran además que la selección de componentes poliméricos apropiados para las partículas de material compuesto conductor es crítica para lograr el mecanismo de disolución anteriormente descrito, que a su vez, proporciona las mejoras en la conductividad en la dirección z para las estructuras de material compuesto.

**Ejemplo 6**

10 *Efecto de partículas conductoras: relación de partículas no conductoras sobre el rendimiento eléctrico de materiales compuestos*

15 Se fabricaron cuatro paneles diferentes (7A-7D) y se curaron como se describe en el Ejemplo 2 usando las partículas de material compuesto conductor de Cu/PES descritas en el Ejemplo 5 y partículas termoplásticas (TP) no conductoras a diferentes relaciones de partículas conductoras:partículas no conductoras mostradas en la Tabla 7. Se midió la conductividad en la dirección z de los paneles curados y los resultados se muestran en la Tabla 7. Se usa el panel de "Referencia 1" como se desvela en el Ejemplo 2 en el presente documento para comparación.

*Tabla 7. Efecto de diferentes relaciones entre partículas interlaminares conductoras:no conductoras sobre el rendimiento eléctrico de material compuesto*

<b>Código de muestra</b>	<b>Contenido de partículas TP no conductoras (% en vol)</b>	<b>Contenido de partículas conductoras de Cu/PES (% en vol)</b>	<b>Conductividad (S/m)</b>
REFERENCIA 1	10,0	-	0,04
7A	7,5	2,5	0,18
7B	5,0	5,0	0,24
7C	2,5	7,5	0,31
7D	0	10	0,38

Como se muestra en la Tabla 7, existe una clara tendencia a la mejora en la conductividad en la dirección z con carga creciente de las partículas de material compuesto de Cu/PES.

- 20 Los intervalos desvelados en el presente documento son incluyentes e independientemente combinables (por ejemplo, intervalos de "hasta aproximadamente 25 % en vol, o, más específicamente, aproximadamente 5 % en vol a aproximadamente 20 % en vol" son incluyentes de los extremos y todos los valores intermedios de los intervalos).

25 Aunque se describen diversas realizaciones en el presente documento, se apreciará a partir de la descripción descrita que los expertos en la técnica pueden hacer diversas combinaciones de elementos, variaciones o mejoras en él, dentro del alcance de la presente invención como se define por las reivindicaciones. Por tanto, se pretende que la invención no se limite a la realización particular desvelada como el mejor modo contemplado para llevar a cabo la presente invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un material compuesto curable que comprende:

i) al menos una capa estructural (23, 24, 25) de fibras de refuerzo impregnadas con una matriz de resina curable; y

5 ii) al menos una partícula de material compuesto eléctricamente conductor (20) adyacente o en la proximidad de dichas fibras de refuerzo, comprendiendo dicha partícula de material compuesto conductor un componente conductor y un componente polimérico, en donde el componente polimérico de la partícula de material compuesto conductor comprende uno o más polímeros que están inicialmente en una fase sólida y sustancialmente insoluble en la matriz de resina curable antes del curado del material compuesto, pero es capaz de experimentar transición de fase al menos parcial a una fase fluida por disolución en la matriz de resina durante un ciclo de curado del material compuesto.

15 2. El material compuesto de la reivindicación 1, en donde dicha matriz de resina curable es una composición termoestable en la que al menos 50 % del componente polimérico de la partícula de material compuesto conductor es soluble en la matriz de resina durante el curado del material compuesto, y en donde la transición de fase a la fase fluida ocurre por disolución del componente polimérico en la matriz de resina.

3. El material compuesto de la reivindicación 1 o 2, en donde el componente conductor de cada partícula de material compuesto eléctricamente conductor comprende uno o más materiales conductores que tienen una conductividad eléctrica superior a  $1 \times 10^3$  S/m.

4. El material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde o:

20 a) el componente conductor de cada partícula de material compuesto eléctricamente conductor comprende uno o más materiales conductores seleccionados de materiales metálicos, materiales conductores no metálicos y combinaciones de los mismos; o

25 b) el componente conductor de la partícula de material compuesto eléctricamente conductor comprende uno o más materiales metálicos seleccionados de plata, oro, platino, paladio, níquel, cobre, plomo, estaño, aluminio, titanio, aleaciones y mezclas de los mismos; o

c) el componente conductor de la partícula de material compuesto eléctricamente conductor comprende uno o más materiales conductores no metálicos seleccionados de carbono, grafeno, grafito y combinación de los mismos.

30 5. El material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente polimérico de la partícula de material compuesto conductor comprende al menos un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en: poliuretano, policetona, poliamida, poliftalamida, poliestireno, polibutadieno, poliacrilato, poliacrílico, polimetacrilato, polietersulfona (PES), polieteretersulfona (PEES), polifenilsulfona, polisulfona, poliéster, polímeros de cristal líquido, poliimida, polieterimida (PEI), polietercetonacetona (PEKK), polieteretercetona (PEEK), poliuretano, poliarileter, poliarilsulfuro, polifenileno, poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(óxido de propileno), copolímeros y combinaciones de los mismos.

35 6. El material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente polimérico de la partícula de material compuesto conductor comprende además al menos una resina termoestable y un agente de curado o un catalizador.

40 7. El material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde una pluralidad de partículas de material compuesto eléctricamente conductor está presentes a un contenido de 0,1 % a 25 % en volumen basado en el volumen del contenido de resina total en el material compuesto.

8. El material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde están presentes una pluralidad de partículas de material compuesto eléctricamente conductor, y las partículas tienen un tamaño medio de partículas inferior a 150  $\mu\text{m}$ , o dentro del intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 60  $\mu\text{m}$ .

45 9. El material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende además partículas no conductoras, en donde las partículas de material compuesto conductor combinadas con partículas no conductoras están presentes a un contenido de hasta 25 % en volumen basado en el volumen del contenido de resina total en el material compuesto.

10. El material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,

50 en donde dicha matriz de resina curable comprende una o más resinas termoestables seleccionadas del grupo que consiste en: resinas epoxi, bismaleimida, resinas de éster vinílico, resinas de éster de cianato, resinas epoxi modificadas con isocianato, resinas fenólicas, benzoxazina, resinas de condensado de formaldehído, poliésteres, acrílicos, y combinaciones de los mismos; y/o

comprende además una segunda capa estructural de fibras de refuerzo impregnadas con una matriz de resina curable, en donde dicha al menos una partícula de material compuesto conductor se localiza entre las capas de fibras de refuerzo de la primera y la segunda capas estructurales.

11. Un método de fabricación de una estructura de material compuesto que comprende:

- 5 (a) dispersar al menos un material conductor en un material polimérico para formar una mezcla de material compuesto;
- (b) opcionalmente tratar térmicamente dicha mezcla;
- (c) formar partículas de tamaño micrométrico de material compuesto conductor a partir de la mezcla de material compuesto, teniendo dichas partículas un tamaño medio de partículas inferior a 150  $\mu\text{m}$ ;
- 10 (d) opcionalmente tratar térmicamente las partículas de tamaño micrométrico de material compuesto conductor; y formar un material compuesto que comprende al menos una capa de fibras de refuerzo impregnadas con una matriz de resina curable, y una pluralidad de partículas de tamaño micrométrico de material compuesto conductor adyacente a las fibras de refuerzo,

15 en donde el material polimérico en cada partícula de material compuesto conductor comprende uno o más polímeros que están inicialmente en una fase sólida y son sustancialmente insolubles en la matriz de resina curable antes del curado de la matriz de resina, pero es capaz de experimentar transición de fase al menos parcial a una fase fluida por disolución en la matriz de resina durante un ciclo de curado de los materiales compuestos; y opcionalmente que comprende además:

- 20 (e) curar el material compuesto, en donde el material polimérico en las partículas de material compuesto conductor experimenta transición de fase al menos parcial a una fase fluida por disolución en la matriz de resina durante el curado, y después del curado, el componente conductor de las partículas de material compuesto conductor sirve de puentes conductores entre capas adyacentes de fibras de refuerzo.

12. El método de la reivindicación 11, en donde dicha matriz de resina curable es una composición termoestable en la que al menos 50 % del componente polimérico de cada partícula de material compuesto conductor es soluble durante el curado.

13. El método de la reivindicación 11, en donde la etapa (a) se lleva a cabo en una prensa extrusora y la mezcla extruida de material compuesto está en forma de pellas y la etapa (c) se lleva a cabo por trituración criogénica.

14. El método de la reivindicación 11 a 13, en donde o

- 30 a) el material conductor a dispersar en la etapa (a) está en una forma seleccionada del grupo que consiste en copos, polvos, dendritas, fibras, esferas, productos recubiertos de metal y combinaciones de los mismos; o
- b) el componente conductor de la partícula de material compuesto eléctricamente conductor comprende uno o más materiales metálicos seleccionados de plata, oro, platino, paladio, níquel, cobre, plomo, estaño, aluminio, titanio, aleaciones y mezclas de los mismos; o
- c) el material conductor se selecciona de un grupo que consiste en:

35 fibras de carbono cortadas, escamas de grafito, nano-plaquetas de grafito, negro de carbón, nano-tubos de carbono de una sola pared (SWCNT), nano-tubos de carbono de doble pared (DWCNT), nano-tubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT), nano-fibras de carbono, nano-esferas de carbono, nano-varillas de carbono, fullerenos, nano-cuerdas de carbono, nano-cintas de carbono, nano-fibrillas de carbono, nano-agujas de carbono, nano-hojas de carbono, grafenos, nano-conos de carbono, nano-rollos de carbono con formas de tipo rollo, productos basados en nitruro de boro con o sin un recubrimiento conductor.

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en donde el material compuesto se forma impregnando la capa de fibras de refuerzo con la matriz de resina curable, y las partículas de material compuesto conductor se incorporan en la matriz de resina curable antes de la impregnación con la resina, y en donde las partículas de material compuesto conductor permanecen sobre las superficies externas de la capa de fibras de refuerzo después de la impregnación.

16. El método de la reivindicación 11, en donde el material compuesto se forma:

- poniendo en contacto dos capas de matriz de resina curable sin partículas de material compuesto conductor con superficies opuestas de una capa de fibras de refuerzo, seguido por aplicación de calor y presión para provocar que la matriz de resina impregne las fibras de refuerzo; y
- 50 posteriormente, poner en contacto una capa de matriz de resina que contiene las partículas de material compuesto conductor con una superficie de las fibras de refuerzo impregnadas con resina.

17. Un material compuesto curable que comprende:

al menos una capa estructural de fibras de refuerzo impregnadas con una matriz de resina curable; y

5 un velo no tejido adyacente a dicha capa estructural, comprendiendo dicho velo fibras poliméricas conductoras dispuestas aleatoriamente, comprendiendo cada una de dicha fibra polimérica conductora un componente conductor y un componente polimérico,

en donde el componente polimérico de cada fibra polimérica conductora comprende uno o más polímeros que están inicialmente en una fase sólida y sustancialmente insoluble en la matriz de resina curable antes del curado de la matriz de resina curable, pero es capaz de experimentar transición de fase al menos parcial a una fase fluida tras el curado de la matriz de resina.

10 18. Una preforma estructural adaptada para la infusión de resina, comprendiendo dicha preforma estructural: una o más capas de fibras de refuerzo sin resina; caracterizada por que dicha preforma estructural comprende al menos un velo no tejido que comprende fibras poliméricas conductoras dispuestas aleatoriamente, comprendiendo cada una de dicha fibra polimérica conductora un componente conductor y un componente polimérico,

15 en donde el componente polimérico de cada fibra polimérica conductora comprende uno o más polímeros que están inicialmente en una fase sólida y son sustancialmente insolubles en una composición de resina curable a introducir en la preforma por infusión de resina, pero es capaz de experimentar transición de fase al menos parcial a una fase fluida durante un ciclo de curado de la preforma infundida con resina.

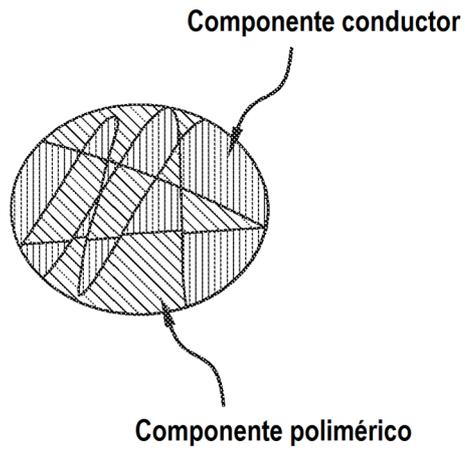


FIG. 1

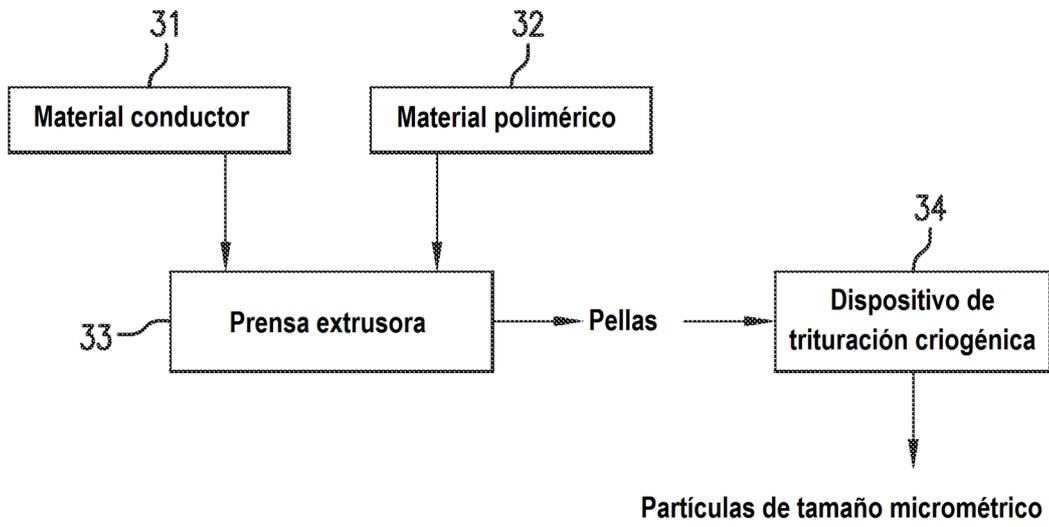


FIG. 2

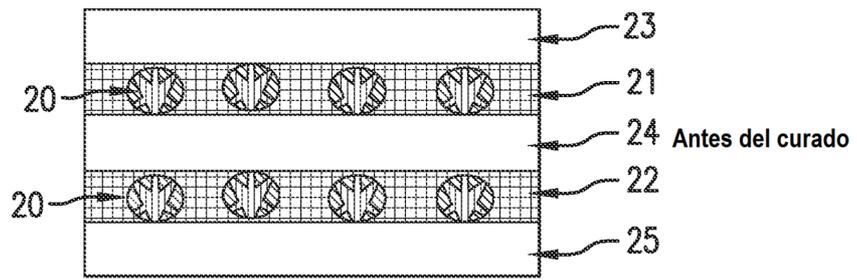


FIG.3A

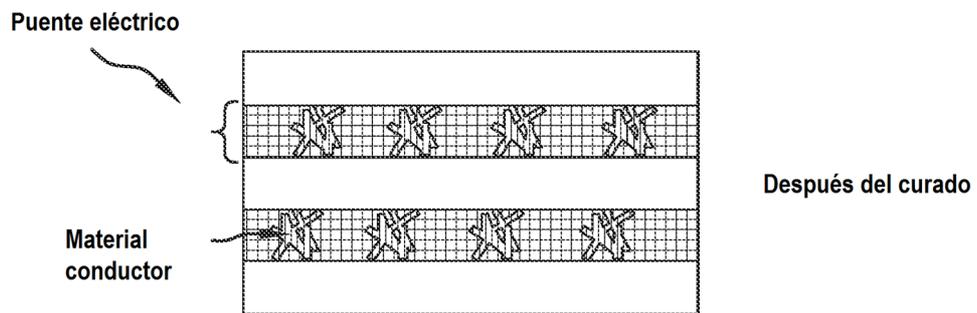
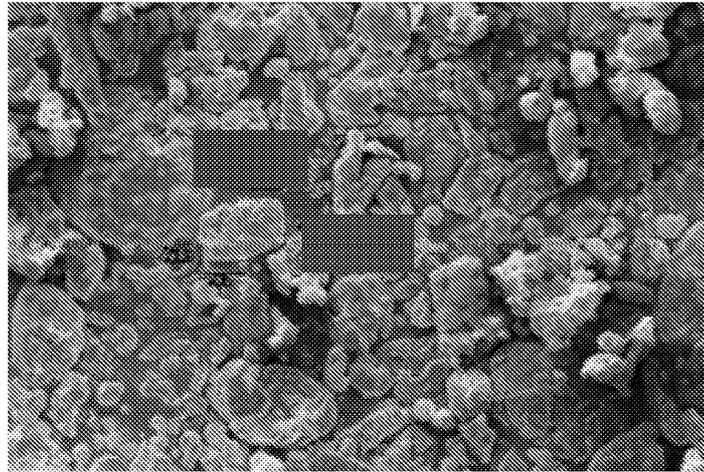
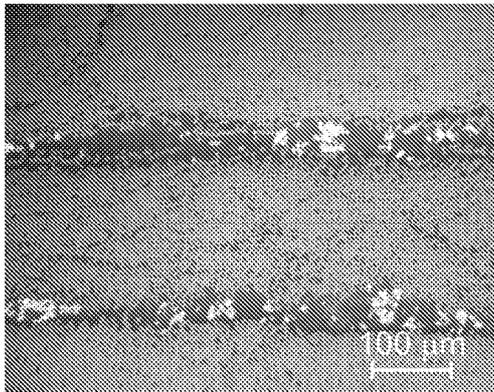


FIG.3B



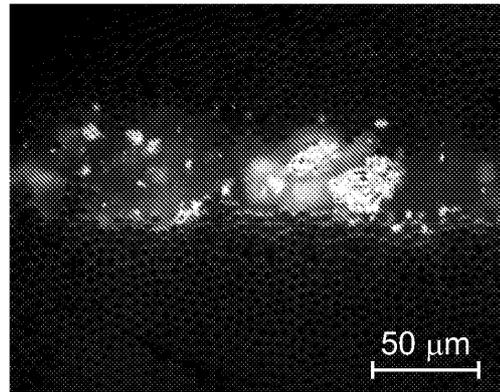
10 μm

FIG.4



100 μm

FIG.5A



50 μm

FIG.5B

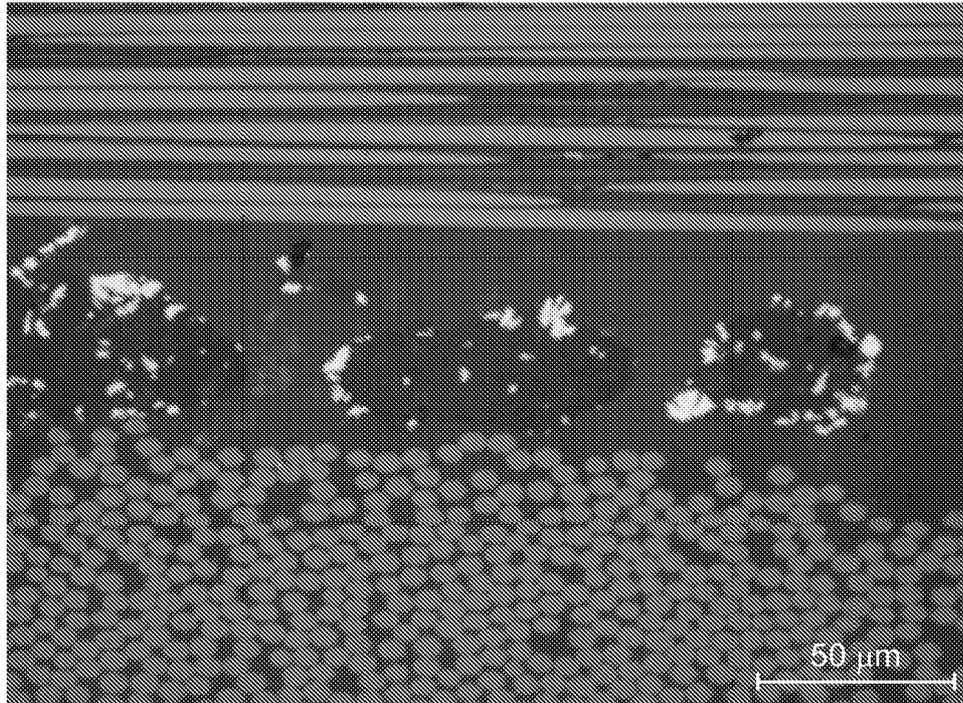


FIG.6