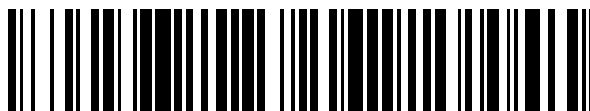


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 318**

51 Int. Cl.:

C09J 9/02 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

H05K 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08762216 .3**

96 Fecha de presentación: **02.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2152831**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **MATERIALES ADHESIVOS ESTRUCTURALES MEJORADOS.**

30 Prioridad:
01.06.2007 GB 0710425

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.02.2012

73 Titular/es:
**HEXCEL COMPOSITES LIMITED
DUXFORD
CAMBRIDGE CB2 4QD, GB**

72 Inventor/es:
**ASPIN, Ian y
GODOT, Marine**

74 Agente: **Pérez Barquín, Eliana**

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).

ES 2 375 318 T3

DESCRIPCIÓN

Materiales adhesivos estructurales mejorados.

La presente invención se refiere a materiales adhesivos, y particularmente, pero no exclusivamente, a pastas estructurales y materiales adhesivos de película.

Los materiales adhesivos o las pastas estructurales son muy conocidos en diversos campos. En particular, las pastas estructurales y los adhesivos de película son muy conocidos en las industrias aeroespaciales y de energía eólica, mientras que las pastas y las películas eléctricamente conductoras son conocidas para el uso principalmente en la industria electrónica y en la industria del embalaje. Los materiales adhesivos se usan a menudo debido a su bajo peso en comparación con las alternativas convencionales. Sin embargo, los adhesivos a menudo tienen conductividad eléctrica inherente muy baja, con resistividad eléctrica correspondientemente alta.

La conductividad eléctrica baja que exhiben estos materiales adhesivos puede ser desventajosa en ciertas aplicaciones en las que se necesita capacidad para disipar energía procedente de una descarga eléctrica. Ejemplos de aplicaciones de este tipo incluyen protección frente a rayos, interferencia electromagnética (EMI), y disipación electrostática (ESD). Las uniones adhesivas convencionales son susceptibles de sufrir un grado inaceptable de daño si se someten a descargas eléctricas altas, que dan como resultado la volatilización de la línea de adhesivo y producen con ello despegado de las uniones a las que se ha aplicado el adhesivo.

Una aproximación para resolver el problema anterior es usar adhesivos que tienen trenzados unidos a estructuras no metálicas (a menudo conectando estructuras no metálicas con metálicas) para proporcionar disipación segura de energía o descarga eléctrica a lo largo de una ruta conductora en el adhesivo. Los trenzados pueden proporcionar protección electromagnética mejorada tanto para el adhesivo, como para la estructura de la que el adhesivo es un constituyente, pero con la desventaja del aumento de gasto y del aumento de peso. Este aumento de gasto y de peso es particularmente desventajoso en los campos en los que es indeseable el aumento de peso del componente.

Como alternativa se usan pernos o grapas en uniones en aplicaciones aeroespaciales para aumentar la conductividad eléctrica del adhesivo. Sin embargo, el uso de pernos y grapas es limitado debido al aumento de peso resultante, limitándose con ello el uso posible especialmente cuando se desean soluciones de bajo peso para estructuras de materiales compuestos.

Otras soluciones para proporcionar materiales adhesivos eléctricamente conductores se han derivado de la industria electrónica y del embalaje. Estos adhesivos se basan habitualmente en sistemas que están muy cargados de plata (habitualmente 80-90% en peso). Sin embargo, los adhesivos cargados de plata son muy costosos, particularmente pesados, y a menudo dan como resultado materiales con propiedades mecánicas a niveles inferiores a los requeridos para muchas aplicaciones típicas, tales como las aplicaciones aeroespaciales.

También se han intentado adhesivos que comprenden polímeros y resinas eléctricamente disipadores, pero se ha encontrado que no proporcionan suficiente conductividad eléctrica para aplicaciones tales como protección contra rayos para aspas y turbinas de aeroplano.

El uso creciente de materiales compuestos, particularmente en el campo aeroespacial, requiere productos de apoyo, como adhesivos y pastas estructurales, que proporcionen niveles de conductividad eléctrica que se aproximen a los de los metales a fin de complementar las capacidades de diseño del material compuesto.

El documento US 2004/0016913 está dirigido a un material conductor que se usa para fijar un circuito integrado a un sustrato, a fin de formar una ruta conductora entre ellos (véase párrafo [0035] de US 2004/0016913). Los párrafos [0080] a [0084] de US 2004/0016913 describen una realización del material conductor, que comprende:

- un adhesivo basado en una resina epoxi aromática,
- un material eléctricamente conductor, que incluye esferas de níquel revestidas de plata (relación de aspecto inferior a 10:1) y escamas de níquel revestidas de plata (relación de aspecto superior a 10:1).

La presente invención pretende por lo tanto proporcionar un material adhesivo que tenga propiedades mejoradas de conductividad eléctrica en comparación con intentos previos según se describe en este documento, y que sea interesante de fabricar, usar y reparar.

La presente invención pretende además proporcionar un procedimiento para fabricar el material adhesivo que tiene propiedades mejoradas de conductividad eléctrica.

Según la presente invención se proporciona un material adhesivo que comprende al menos una resina polimérica adhesiva, al menos un aditivo revestido de metal que tiene una relación de aspecto de menos de 10:1, y al menos una fibra revestida de metal que tiene una relación de aspecto de más de 10:1.

Se ha encontrado que una combinación de fibras de relación de aspecto alta y aditivos de relación de aspecto baja, tal como gránulos de vidrio revestidos de plata y fibras de vidrio revestidas de plata, en una resina polimérica adhesiva de un material adhesivo reduce grandemente su resistividad eléctrica en masa en la dirección z (a través del espesor). Esto da como resultado una conductividad eléctrica mejorada a través del material adhesivo. Adicionalmente, se pueden obtener las mismas mejoras en la conductividad eléctrica usando solo fibras revestidas de metal de relación de aspecto baja o de relación de aspecto alta en cantidades de carga bajas (esto es aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja de 0,2% en peso a 30% en peso o aditivos discretos revestidos de metal de relación de aspecto alta de 0,2 a 25% en peso).

En comparación con los intentos previos tales como los de esterillas de carbono revestido de níquel, no hay requisito para una esterilla de fibra, permitiendo con ello que se use la presente invención para aplicaciones en pasta en las que no sería adecuado el uso de adhesivos de película.

Adicionalmente, en comparación con el uso de cargas altas de gránulos de plata, la presente invención proporciona cargas bajas de aditivos en el material adhesivo lo que da como resultado un material adhesivo de coste inferior, peso inferior, y conservación de resistencia estructural lo que permite que la presente invención se use para aplicaciones estructurales.

El material adhesivo está dispuesto entre los sustratos de la unión, y facilita la conducción eléctrica entre los sustratos. La reducción de la resistividad eléctrica de la masa y la mejora en la conductividad del material adhesivo proporcionan transferencia eléctrica mejorada entre los sustratos pegados, proporcionando así disipación de energía eléctrica de descarga, y más específicamente rendimiento mejorado contra los rayos.

Adicionalmente, se ha encontrado que el uso de una combinación de aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja y alta distribuidos en el material adhesivo, sorprendentemente, da como resultado características mecánicas y de manejo sustancialmente similares en comparación con materiales adhesivos equivalentes sin modificar. Los aditivos revestidos de metal proporcionan poco peso adicional en comparación con un material adhesivo sin modificar, y poco detrimento sustancial al rendimiento mecánico del material adhesivo (por ejemplo adhesión/pegado, resistencia a la cizalladura de solapa, viscosidad, compresión, o flexibilidad).

Las mejoras conseguidas por la presente invención son sorprendentes en vista de los bajos niveles de aditivos revestidos de metal empleados, y la alta resistividad eléctrica que se exhibe normalmente por los materiales adhesivos sin modificar.

Está previsto que los términos "resistividad" y "conductividad" usados en este documento se refieran a resistividad eléctrica y conductividad eléctrica respectivamente.

Resistividad en masa se refiere a la medición de la resistividad eléctrica en la "masa" o "volumen" de un material adhesivo semiconductor o conductor. Se puede ver que la alusión a una "resistividad en masa inicial" se refiere a la resistividad en masa de un material adhesivo antes de adición de aditivos revestidos de metal. El valor de la resistividad en masa es la resistencia inherente de un material dado con relación a su volumen. Los valores se miden y se expresan habitualmente en unidades de ohmio metro (Ωm) para la conductividad de un material tridimensional. La resistividad eléctrica en masa ρ_v de un material se define habitualmente mediante lo siguiente:

$$\rho_v = \frac{RA}{t}$$

donde:

ρ_v es la resistividad en volumen/masa (medida en ohmios metros);

R es la resistencia eléctrica de un espécimen uniforme del material medida entre dos lados paralelos de la línea de pegado del adhesivo (medida en ohmios);

t es el espesor de la línea de pegado del adhesivo (medido en metros) - y es igual a la distancia entre los sustratos y los electrodos potenciales; y

A es el área de solapamiento de la unión (medida en metros cuadrados).

En la presente invención, la resistividad en volumen solo se mide en la dirección z (a través de la unión). En cada caso se la denomina resistividad en "volumen" porque el espesor se tiene siempre en consideración en el cálculo. Sin embargo en condiciones en las que los aditivos conductores controlan tanto el espesor como el cambio de conductividad eléctrica, el establecimiento de "resistividad en volumen" se calcula de la misma manera pero el término real se hace impreciso.

Según se usa en este documento, el término "discreto" se refiere a aditivos de forma tridimensional que son distintos, se

tratan como una unidad individual, y son separables de otros aditivos individuales. Aditivos discretos son elementos distintos que tienen identidad separada, pero esto no impide que los aditivos estén en contacto unos con otros. El término engloba las formas y tamaños de aditivos revestidos de metal de aspecto alto que se describen y se definen en este documento.

5 La expresión "relación de aspecto" que se usa en este documento se entiende que se refiere a la relación de la dimensión más larga a la dimensión más corta de un cuerpo tridimensional. La expresión es aplicable a aditivos de cualquier forma y tamaño que se usen en este documento. Cuando la expresión se usa con relación a cuerpos esféricos o sustancialmente esféricos, la relación relevante será la del diámetro de la sección transversal más grande al diámetro de la sección transversal más pequeña del cuerpo esférico. Se entenderá por lo tanto que una esfera perfecta tendrá una relación de aspecto de 1:1. Las relaciones de aspecto según se especifican en este documento para aditivos revestidos de metal se basan en las dimensiones de los aditivos después de que se ha aplicado el revestimiento de metal.

15 La expresión "aditivo revestido de metal de relación de aspecto baja" que se usa en este documento se refiere a cualquier cuerpo tridimensional adecuado que podría estar parcial o completamente cubierto por un revestimiento de metal, y que es capaz de reducir la resistividad en masa de la resina polimérica adhesiva, facilitando con ello la conductividad eléctrica del material adhesivo.

20 Los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja que se usan en la presente invención pueden comprender cualesquiera aditivos tridimensionales adecuados que sean capaces de ser revestidos con metal. Está previsto que los aditivos tridimensionales adecuados puedan incluir elementos de cualquier tamaño y forma que tengan una relación de aspecto baja según se define en este documento.

25 Los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja son aditivos revestidos de metal que tienen una relación de aspecto de menos de 10:1. Preferiblemente, la relación de aspecto es menos de 5:1. Más preferiblemente, la relación de aspecto es menos de 2:1.

30 Se pueden seleccionar aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja adecuados, a modo de ejemplo, entre partículas, esferas, microesferas, dendritas, gránulos, y cualesquiera otros aditivos tridimensionales adecuados, o cualquier combinación de los mismos.

Los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja son preferiblemente microesferas o gránulos revestidos de metal.

35 Los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja pueden comprender un material de núcleo que puede estar completa o parcialmente revestido al menos con un metal adecuado.

40 El material de núcleo se puede formar a partir de cualquier material adecuado que sea capaz de ser completa o parcialmente revestido con un metal. Materiales de núcleo adecuados, a modo de ejemplo, incluyen cualesquiera cuerpos tridimensionales formados de polímero, caucho, cerámica, vidrio, carbono, metal, aleación de metal, mineral, o productos refractarios tales como ceniza volante.

45 Cuerpos tridimensionales adecuados para el material de núcleo incluyen, a modo de ejemplo, partículas, esferas, microesferas, dendritas, gránulos, cualesquiera otros cuerpos tridimensionales adecuados, o cualquier combinación de los mismos.

50 El material de núcleo que se forma a partir de polímero se puede formar a partir de cualquier polímero termoplástico o termoestable adecuado. Las expresiones "polímero termoplástico" y "polímero termoestable" son como se definen en este documento.

55 El material de núcleo que se forma a partir de vidrio puede ser de alguno de los tipos que se usan para fabricar microesferas macizas o de vidrio. El vidrio adecuado puede contener sílice, o puede estar sustancialmente exento de sílice. Ejemplos de vidrio adecuado que contiene sílice incluyen vidrio de sosa, borosilicato, y cuarzo. Como alternativa, un vidrio adecuado sustancialmente exento de sílice es, a modo de ejemplo, vidrio de anfigenuro.

El material de núcleo que se forma a partir de metal o aleaciones de metales puede ser de cualquier metal o aleaciones de metales adecuados que tengan conductividad eléctrica alta. Metal o aleaciones de metales adecuados incluyen, a modo de ejemplo, plata, oro, níquel, cobre, estaño, aluminio, platino, paladio, bronce, o latón.

60 El material de núcleo puede ser poroso o hueco, o puede comprender a su vez una estructura de núcleo-corteza, por ejemplo partículas de polímero de núcleo-corteza.

65 Los materiales de núcleo se pueden revestir en primer lugar con una capa activadora, capa promotora de adhesión, capa de imprimación, capa semiconductor, u otra capa adecuada, antes de ser revestidos con metal.

El material de núcleo puede estar preferiblemente en forma de microesferas o gránulos. Se pueden formar microesferas o

gránulos adecuados a partir de cualquiera de los materiales que se enumeran como adecuados para formar el material de núcleo.

5 Preferiblemente, las microesferas o gránulos revestidos de metal se forman a partir de metal, aleaciones de metales, vidrio, o polímero. Más preferiblemente, las microesferas de metal se forman a partir de vidrio o polímero.

10 Las microesferas o gránulos pueden ser porosas o huecas, o pueden comprender a su vez una estructura núcleo-corteza, por ejemplo partículas de polímero de núcleo-corteza. El uso de aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja huecos en general, microesferas revestidas de metal huecas, o gránulos revestidos de metal huecos en particular, puede ser ventajoso para aplicaciones en las que la reducción de peso es de particular importancia.

Las microesferas o gránulos se pueden revestir en primer lugar con una capa activadora, capa promotora de adhesión, capa de imprimación, capa semiconductor, u otra capa adecuada, antes de ser revestidas con metal.

15 Como alternativa, se pueden usar mezclas de microesferas o gránulos para obtener, por ejemplo, densidades inferiores del material adhesivo, u otras propiedades útiles. Por ejemplo, se pueden usar gránulos huecos de vidrio revestidos de metal con gránulos de caucho revestidos de metal para obtener una capa rugosa con un peso específico inferior.

20 Los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja generalmente tienen un tamaño en el intervalo de 2 μm a 250 μm .

25 Los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja pueden ser de un tamaño que facilite el contacto con otros aditivos revestidos de metal. En esta realización, los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja pueden tener una dispersión de tamaños que tenga al menos 60% de aditivos de un tamaño en el intervalo de 2 μm a 80 μm . Preferiblemente, que tenga al menos 60% de aditivos de un tamaño en el intervalo de 5 μm a 60 μm . Lo más preferiblemente, que tenga al menos 60% de aditivos de un tamaño en el intervalo de 10 μm a 40 μm .

30 En una realización alternativa, los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja pueden ser de un tamaño que forme puente directamente con el sustrato, y por lo tanto puede ser de un tamaño sustancialmente igual al espesor de la línea de pegado. En esta realización, los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja pueden tener una dispersión de tamaños que tenga al menos 80% de aditivos de un tamaño en el intervalo de 80 μm a 250 μm . Preferiblemente, que tenga al menos 80% de aditivos de un tamaño en el intervalo de 80 μm a 200 μm . Lo más preferiblemente, que tenga al menos 80% de aditivos de un tamaño en el intervalo de 80 μm a 150 μm .

35 Los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja pueden estar presentes en el intervalo de 0,2% en peso a 30% en peso del material adhesivo. Más preferiblemente, pueden estar presentes en el intervalo de 1% en peso a 20% en peso. Lo más preferiblemente, pueden estar presentes en el intervalo de 2% en peso a 15% en peso.

40 Cuando el tamaño de los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja es sustancialmente igual al espesor de la línea de pegado, los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja pueden tener una relación de aspecto de menos de 5:1. Preferiblemente, la relación de aspecto puede ser menos de 2:1. Más preferiblemente, la relación de aspecto puede ser menos de 6:5.

45 La expresión "aditivo revestido de metal de relación de aspecto alta" que se usa en este documento se refiere a cualquier aditivo tridimensional adecuado que se pueda cubrir parcial o completamente con un revestimiento de metal, y que sea capaz de reducir la resistividad en masa de la resina polimérica adhesiva, facilitando con ello la conductividad eléctrica del material adhesivo.

50 Las fibras de relación de aspecto alta revestidas de metal que se usan en la presente invención pueden comprender cualesquiera aditivos tridimensionales adecuados que sean capaces de ser revestidos con metal. Está previsto que los aditivos tridimensionales adecuados puedan incluir elementos de cualquier tamaño y forma que tengan relación de aspecto alta como se define en este documento.

55 Los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto alta son fibras revestidas de metal que tienen relación de aspecto mayor de 10:1.

Las fibras revestidas de metal de relación de aspecto alta pueden comprender un material de núcleo que se puede revestir completa o parcialmente al menos con un metal adecuado.

60 El material de núcleo se puede formar a partir de cualquier material adecuado que sea capaz de ser cubierto parcial o completamente con un revestimiento de metal. Materiales de núcleo adecuados que se podrían revestir con metal incluyen cuerpos tridimensionales formados, a modo de ejemplo, a partir de polímero, caucho, cerámica, vidrio, carbono, metales, aleaciones de metales, mineral, o cualquier combinación de los mismos.

65 El material de núcleo que se forma a partir de polímero se puede formar a partir de cualquier polímero termoplástico o

termoestable adecuado. Las expresiones "polímero termoplástico" y "polímero termoestable" son como se definen en este documento.

5 El material de núcleo que se forma a partir de vidrio puede ser de alguno de los tipos que se usan para fabricar microesferas macizas o de vidrio. El vidrio adecuado puede contener sílice, o puede estar sustancialmente exento de sílice. Ejemplos adecuados de vidrio que contiene sílice incluyen vidrio de sosa, borosilicato, y cuarzo. Como alternativa, un vidrio sustancialmente exento de sílice adecuado es, a modo de ejemplo, vidrio de anfigenuro.

10 El material de núcleo que se forma a partir de metal o aleaciones de metales puede ser de cualquier metal o aleaciones de metales adecuados que tengan conductividad eléctrica alta. Metal o aleaciones de metales adecuados incluyen, a modo de ejemplo, plata, oro, níquel, cobre, estaño, aluminio, platino, paladio, bronce, o latón.

15 Materiales de núcleo preferidos que se pueden usar en una forma revestida de metal incluyen nanotubos de carbono, nanofibras de carbono y cualquier cuerpo tridimensional de relación de aspecto alta hecho de polímero, vidrio, carbono, metal o aleaciones de metales.

Materiales de núcleo adecuados que se forman a partir de fibras incluyen fibras de vidrio, fibras de carbono, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, y fibras basadas en polímero adecuadas.

20 Los materiales de núcleo particularmente preferidos incluyen fibras de vidrio y fibras de carbono.

25 Las fibras revestidas de metal de relación de aspecto alta se pueden usar en cualquier combinación adecuada en el material adhesivo. Combinaciones adecuadas de aditivos revestidos de metal incluyen fibras de polímeros intrínsecamente conductores revestidas de metal (ICP - que incluyen polipirrol, politiofeno, y polianilina), y fibras de vidrio revestidas de metal.

30 Las fibras revestidas de metal de relación de aspecto alta pueden tener una dispersión de tamaños que tenga al menos 80% de aditivos de un tamaño en el intervalo de 10 μm a 6000 μm . Preferiblemente, que tenga al menos 80% de aditivos de un tamaño en el intervalo de 50 μm a 1000 μm . Lo más preferiblemente, que tenga al menos 80% de aditivos de un tamaño en el intervalo de 80 μm a 300 μm .

35 Las fibras revestidas de metal pueden tener una dispersión de tamaños que tenga al menos 80% de fibras de un tamaño en el intervalo de 50 μm a 6000 μm . Preferiblemente, que tenga al menos 80% de fibras de un tamaño en el intervalo de 80 μm a 1000 μm . Lo más preferiblemente, que tenga al menos 80% de las fibras de un tamaño en el intervalo de 100 μm a 400 μm .

En particular, está previsto que las fibras revestidas de metal de relación de aspecto alta que tienen fibras de núcleo que se forman a partir de fibras de vidrio o fibras de carbono pueden tener una longitud en el intervalo de 100 μm a 300 μm .

40 En la realización en la que las fibras de núcleo son nanofibras de carbono, los aditivos pueden tener una longitud en el intervalo de 10 μm a 100 μm . También está previsto que, cuando las fibras de núcleo son nanotubos de carbono, los aditivos pueden tener una longitud en el intervalo de 1 μm a 15 μm .

45 Los materiales de núcleo basados en fibras pueden tener un diámetro en el intervalo de 1 μm a 25 μm . En particular, está previsto que los materiales de núcleo basados en nanotubos de carbono o nanofibras de carbono pueden tener un diámetro en el intervalo de 0,50 μm (500 nm) a 1 μm .

50 Las fibras revestidas de metal pueden tener una relación de aspecto en el intervalo 10:1 a 10000:1. Preferiblemente, la relación de aspecto está en el intervalo 10:1 a 1000:1. Más preferiblemente la relación de aspecto está en el intervalo 10:1 a 100:1.

En particular, cuando las fibras revestidas de metal se forman a partir de nanotubos de carbono o nanofibras de carbono, la relación de aspecto puede estar en el intervalo de 30:1 a 10000:1.

55 Las fibras revestidas de metal de relación de aspecto alta pueden estar presentes en el intervalo de 0,2% en peso a 25% en peso del material adhesivo. Más preferiblemente, pueden estar presentes en el intervalo de 1% en peso a 20% en peso. Lo más preferiblemente, pueden estar presentes en el intervalo de 2% en peso a 15% en peso.

60 Metales adecuados para revestimiento tanto de aditivos de relación de aspecto baja como de aditivo de fibra revestida de metal de relación de aspecto alta incluyen, a modo de ejemplo, plata, oro, níquel, cobre, estaño, aluminio, platino, paladio, y otros metales que puedan tener una conductividad eléctrica alta.

65 Adicionalmente, está previsto que los metales adecuados para revestir los aditivos puedan incluir aleaciones de metales que tengan conductividad eléctrica alta. Aleaciones adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen bronce, latón, plata esterlina, peltre, cuproníquel, duraluminio, u otras aleaciones adecuadas.

Metales y aleaciones de metales preferidas que se pueden usar para aditivos de revestimiento incluyen plata, níquel, cobre y sus aleaciones. Un metal particularmente preferido que se puede usar para revestir aditivos es la plata.

- 5 Se pueden usar revestimientos de capas múltiples de metal para revestir los aditivos, por ejemplo cobre revestido de oro, o cobre revestido de plata. Se puede usar cualquier combinación de metales adecuada para proporcionar revestimientos de capas múltiples de metal. También se puede usar la deposición simultánea de metales, produciendo con ello revestimientos de metal mixtos. Los revestimientos de metal mixtos pueden proporcionar propiedades potenciadas tales como conductividad, resistencia a la corrosión, o disipación de energía.

- 10 El revestimiento de metal se puede llevar a cabo por cualquiera de los medios conocidos para revestir aditivos. Ejemplos de procedimientos de revestimiento adecuados incluyen deposición química en vapor, pulverización iónica, electrodeposición, o deposición no eléctrica.

- 15 El metal puede estar presente como metal en masa, metal poroso, columnar, microcristalino, fibrilar, dendrítico, o cualquier otra forma conocida en el revestimiento con metal.

- 20 El revestimiento de metal, una vez aplicado al aditivo, puede proporcionar una superficie lisa. En una realización alternativa, el revestimiento de metal, una vez aplicado al aditivo, puede comprender irregularidades superficiales tales como fibrillas, o hundimientos de tal manera que aumenta el área superficial específica y mejora el pegado interfacial.

- 25 El revestimiento de metal se puede tratar posteriormente con agentes que se sabe en la técnica que son adecuados para mejorar el pegado interfacial con la resina polimérica adhesiva. Los agentes que se pueden usar incluyen, a modo de ejemplo, silanos, titanatos, y circonatos.

- Los aditivos, una vez revestidos con metal, pueden ser de cualquier forma adecuada por ejemplo esférica, elipsoidal, esferoidal, discoidal, dendrítica, varillas, discos, acicular, cuboide o poliédrica. Los aditivos revestidos de metal pueden tener geometría bien definida o pueden ser de forma irregular.

- 30 La resistividad eléctrica del revestimiento de metal debería ser preferiblemente menos de $3 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$, más preferiblemente menos de $1 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$, y lo más preferiblemente menos de $3 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$.

La distribución de tamaños del aditivo revestido de metal puede ser monodispersa o polidispersa.

- 35 Los aditivos revestidos de metal se distribuyen en el material adhesivo sin curar o sin procesar. Está previsto que la expresión "se distribuyen" incluya que los aditivos revestidos de metal pueden estar presentes en toda la extensión del material adhesivo entero. Como alternativa, la expresión incluye que los aditivos revestidos de metal estén presentes en concentraciones sustancialmente más altas en partes específicas o áreas localizadas del material adhesivo sin curar o sin procesar.

- 40 La expresión "se distribuyen" también incluye la realización en la que los aditivos revestidos de metal están presentes en toda la extensión del material adhesivo entero antes de aplicación a la unión. Una vez que el material adhesivo se aplica al sustrato, los aditivos pueden continuar distribuyéndose en toda la extensión del material adhesivo entero, o pueden estar presentes en áreas localizadas del material.

- 45 Los aditivos revestidos de metal pueden estar sustancialmente presentes en la resina polimérica adhesiva del material adhesivo. Preferiblemente, al menos 90% en peso de los aditivos revestidos de metal pueden estar presentes en la resina polimérica adhesiva. Más preferiblemente, al menos 95% en peso. Lo más preferiblemente, al menos 99% en peso.

- 50 Los aditivos revestidos de metal se pueden distribuir adecuadamente dentro de la resina polimérica adhesiva del material adhesivo por procedimientos convencionales, que incluyen operaciones de mezcla o combinación.

- 55 Está previsto que la resina polimérica adhesiva va tener una resistividad eléctrica en masa inicial que se rebaja por adición de los aditivos revestidos de metal.

- Los aditivos revestidos de metal se pueden usar solos o en cualquier combinación adecuada. Combinaciones adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, microesferas revestidas de metal o gránulos revestidos de metal con fibras revestidas de metal que se distribuyen en el material adhesivo.

- 60 Combinaciones preferidas de aditivos revestidos de metal pueden incluir fibras revestidas de metal de relación de aspecto alta y gránulos revestidos de metal de relación de aspecto baja en una relación de 3:1.

- 65 Combinaciones particularmente preferidas de aditivos revestidos de metal de la presente invención incluyen fibras de vidrio o carbono revestidas con plata o níquel, en combinación con esferas de vidrio o gránulos de polímero macizos o huecos también revestidos de plata.

Una combinación adecuada de gránulos revestidos de metal y fibras revestidas de metal, a modo de ejemplo, es la de fibra de vidrio revestida de plata que tiene longitudes en el intervalo de 150 a 300 μm con gránulos de vidrio huecos revestidos de plata que tienen un tamaño en el intervalo de 10 a 40 μm .

- 5 Una realización adicional de la presente invención para proporcionar una capa rugosa con un peso específico inferior se puede obtener mediante el uso de una mezcla de fibras de carbono revestidas de metal con gránulos de caucho revestidos de metal.

- 10 Se pueden usar mezclas de aditivos revestidos de metal que tienen diferentes tamaños, formas, y que se forman a partir de diferentes materiales con diferentes revestimientos. Dichas mezclas se pueden adaptar para obtener propiedades útiles para el material adhesivo. Por ejemplo, se puede obtener mejor capacidad de procesamiento o conductividad eléctrica aumentada con un menor aumento de viscosidad mediante el uso de una mezcla de gránulos huecos revestidos de metal con fibras revestidas de metal.

- 15 La resina polimérica adhesiva del material adhesivo se forma preferiblemente a partir de una resina termoestable o termoplástica que pueda formar un adhesivo adecuado.

- 20 Las expresiones "polímero", "resina polimérica", "sistema polimérico", y "resina" se usan de manera intercambiable en la presente solicitud, y se entiende que se refieren a mezclas de resinas que tienen diversas longitudes de cadena. Por lo tanto el término polimérica incluye realizaciones en las que las resinas presentes están en forma de una mezcla de resinas que comprende cualesquiera de monómeros, dímeros, trímeros o resinas que tienen longitud de cadena mayor de 3. Cuando se curan los polímeros resultantes forman una matriz de resina reticulada. Las referencias a resinas específicas en toda la extensión de la descripción pueden ser a componentes de monómeros que se pueden usar para formar la resina resultante, salvo que se especifique otra cosa.

- 25 La expresión "resina termoestable" incluye cualquier material de resina termoestable que es plástico y habitualmente líquido, polvo o maleable antes del curado y que se diseña para ser moldeado a una forma final. Una vez curada, una resina termoestable típicamente no es adecuada para fundir y remoldear.

- 30 Materiales de resinas termoestables adecuados para la presente invención incluyen, pero sin limitación, cualquiera de los siguientes tanto solos como en combinación: resinas de fenol formaldehído, resinas de urea-formaldehído; resinas de 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (Melamina), resinas de bismaleimida, resinas epoxi, resinas de viniléster, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas, resinas de poliéster, poliéster insaturado, o resinas de éster de cianato.

- 35 La resina termoestable se selecciona más preferiblemente entre resinas epoxi, resinas de éster de cianato, resinas de bismaleimida, resinas de viniléster, resinas de benzoxazina o resinas fenólicas.

- 40 La resina termoestable se selecciona lo más preferiblemente entre resinas que comprenden al menos una de bisfenol-A (BPA) diglicidil éter y/o bisfenol-F (BPF) diglicidil éter y derivados de las mismas; derivados de tetraglicidilo de 4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM), derivados de triglicidilo de aminofenoles (TGAP), novolacas epoxi y derivados de las mismas, y otros éteres de glicidilo y aminas de glicidilo bien conocidos en la técnica.

- 45 La expresión "resina termoplástica" incluye cualquier material adecuado que es plástico o deformable, se funde en un líquido cuando se calienta y se congela en un estado quebradizo, vítreo, cuando se enfría suficientemente. Una vez formada y curada, una resina termoplástica típicamente es adecuada para fundir y remoldear.

- 50 Polímeros termoplásticos adecuados para el uso con la presente invención incluyen cualquiera de los siguientes tanto solos como en combinación: poliéster sulfona (PES), poliéster étersulfona (PEES), polifenil sulfona, polisulfona, poliéster, macrociclos polimerizables (por ejemplo, tereftalato de butileno cíclico), polímeros de cristal líquido, poliiimida, poliéterimida, aramida, poliamida, poliéster, policetona, poliétertercetona (PEEK), poliuretano, poliurea, poliariléter, poliarilsulfuros, policarbonatos, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(óxido de fenileno) (PPO), y PPO modificado.

- 55 Ejemplos de adecuadas de resinas poliméricas adhesivas formuladas que se pueden usar incluyen Redux®870 y Redux®330 (ambas disponibles comercialmente de Hexcel Composites of Duxford, UK).

- 60 Sin que se desee estar comprometidos indebidamente con una teoría, se ha encontrado que los beneficios de la invención se pueden conferir debido a que los aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja y de relación de aspecto alta actúan como puentes de conductancia eléctrica, mejorando con ello la conductancia eléctrica. Los aditivos revestidos de metal facilitan por tanto la conductividad eléctrica rebajando la resistividad en masa del material adhesivo.

- 65 Como se ha mencionado previamente, también son beneficios de la invención que esta mejora de conductividad se consigue con una cantidad baja de aditivos. El uso de aditivos de relación de aspecto tanto alta como baja, tanto solos como en combinación, proporciona buenas mejoras de conductividad con efectos limitados sobre las propiedades mecánicas y la capacidad de procesamiento. Las fibras revestidas de metal pueden actuar como largas rutas para formar puentes a los sustratos, llenando las partículas revestidas de metal los huecos entre las fibras revestidas de metal, reduciendo de este modo la resistencia del contacto y minimizando cualquier cambio de viscosidad no deseado.

El material adhesivo puede comprender adicionalmente partículas metálicas. Se entenderá que esto puede incluir partículas adecuadas con un núcleo metálico y que son capaces de potenciar más la conductividad eléctrica del material adhesivo. Se entenderá que las partículas metálicas no comprenden revestimiento de metal.

5 Las partículas metálicas pueden ser de cualquier forma adecuada, por ejemplo, fibrosa, esférica, elipsoidal, esferoidal, discoidal, dendrítica, varillas, discos, acicular, cuboide o poliédrica. Las partículas metálicas pueden tener geometría bien definida o pueden ser de forma irregular.

10 Las partículas metálicas se pueden formar, a modo de ejemplo, a partir de plata, oro, níquel, cobre, estaño, aluminio, platino, paladio, y otros metales de los que se sabe que tienen conductividad eléctrica alta.

Adicionalmente, está previsto que las partículas metálicas se puedan fabricar a partir de aleaciones de las que se sabe que tienen conductividad eléctrica alta. Aleaciones adecuadas pueden incluir, a modo de ejemplo, bronce, latón, plata esterlina, peltre, cuproníquel, duraluminio, o cualquier otra aleación adecuada.

El material adhesivo también puede incluir partículas conductoras no metálicas. Se entenderá que esto puede incluir partículas no metálicas adecuadas capaces de reducir la resistividad en masa y potenciar con ello la conductividad eléctrica del material adhesivo. Se entenderá que las partículas no metálicas no comprenden revestimiento de metal.

20 Partículas no metálicas adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, algunas de las siguientes tanto solas como en combinación; escamas de grafito, polvos de grafito, partículas de grafito, láminas de grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, fullerenos, negro de carbono, polímeros intrínsecamente conductores (ICP - que incluyen polipirrol, politiofeno, y polianilina), o complejos de transferencia de carga.

25 Partículas no metálicas particularmente preferidas incluyen nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, negro de carbono, grafito y polianilina.

30 Un ejemplo de una combinación adecuada de partículas no metálicas conductoras incluye combinaciones de ICP con nanofibras de carbono y negro de carbono.

Las partículas conductoras metálicas y no metálicas, si están presentes, se pueden combinar con los aditivos revestidos de metal en el material adhesivo. Está previsto que se pueda usar cualquier combinación adecuada.

35 Combinaciones adecuadas de partículas no metálicas y aditivos revestidos de metal incluyen, a modo de ejemplo, fibras de vidrio revestidas de plata y gránulos huecos de vidrio revestidos de plata, con nanofibras de carbono revestidas de no metal.

40 El material adhesivo puede comprender opcionalmente al menos un vehículo. Se entenderá que esto puede incluir cualquier vehículo adecuado conductor o no conductor capaz de controlar el espesor de la línea de pegado de la unión. También se entenderá que el vehículo conductor puede incluir cualesquiera vehículos revestidos de metal o no revestidos adecuados que puedan ser capaces de reducir más la resistividad en masa de la resina polimérica adhesiva, y potenciar con ello la conductividad eléctrica del material adhesivo.

45 Se pueden seleccionar vehículos adecuados entre sistemas híbridos o de fibra mixta que comprenden fibras sintéticas o naturales, o una combinación de las mismas. Las fibras de vehículo se pueden seleccionar preferiblemente entre vidrio, carbono, grafito, polímero, y polímeros intrínsecamente conductores (termoplásticos o termoestables como se han definido en este documento).

50 El sistema de fibra de vehículo puede estar en forma aleatoria, tricotada, de tejido, no tejido, multiaxial o de cualquier otro patrón textil adecuado. El patrón de fibra se selecciona preferiblemente entre estilos tricotado y aleatorio.

Los estilos y formas de estos tipos son muy conocidos en el campo de los materiales compuestos y están disponibles comercialmente de Heathcoat Fabrics of Tiverton, UK, Technical Fibre Products of Kendal, UK, y Marktek Inc. of Chesterfield, EE.UU.

Los vehículos se pueden revestir con metales. Metales y procedimientos de revestimiento de metales adecuados, son los que ya se han definido para los aditivos revestidos de metal.

60 Ejemplos específicos de vehículos no conductores adecuados incluyen, a modo de ejemplo, vehículos termoplásticos A1050 y F0826 (disponibles comercialmente de Heathcoat Fabrics of Tiverton, UK). Vehículos conductores adecuados incluyen esterillas aleatorias de fibra de carbono revestida de níquel 20404E (disponible comercialmente de Technical Fibre Products of Kendal, UK) y esterillas aleatorias de fibra de carbono revestida de níquel NC10004011T (disponible comercialmente de Marktek Inc. of Chesterfield, EE.UU.).

65 El material adhesivo puede incluir al menos un agente de curado. El agente de curado puede estar presente en la resina

polimérica adhesiva o, por ejemplo, como una parte separada que se ha de añadir antes de la aplicación del material adhesivo a los sustratos o uniones.

Agentes de curado adecuados son aquellos que facilitan el curado de los compuestos de resinas poliméricas adhesivas de la invención. Está previsto que se pueda usar un agente de curado, o que se pueda usar en una realización alternativa una combinación de dos o más de dichos agentes de curado.

Los agentes de curado incluyen típicamente cianoguanidina, aminas aromáticas, alifáticas y alicíclicas, anhídridos de ácido, ácidos de Lewis, ureas y uronas sustituidas, imidazoles e hidrazinas.

Agentes de curado ejemplares preferidos incluyen aminas aromáticas, alifáticas, alicíclicas, poliamidoaminas, o cualquier combinación de las mismas.

Se pueden seleccionar agentes de curado adecuados entre anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídrido nádico (NA), anhídrido metilnádico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, dianhídrido piromelítico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido cloroéndico, anhídrido endometileno tetrahidroftálico, o anhídrido trimelítico.

Agentes de curado adecuados adicionales son aminas, que incluyen aminas aromáticas, por ejemplo 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano, bencenodiamina (BDA); aminas alifáticas tales como etilendiamina (EDA), m-xililendiamina (mXDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), trioxatridecanodiamina (TTDA), polioxipropilendiamina, y homólogos adicionales, aminas alicíclicas tales como diaminociclohexano (DACH), isofoforonodiamina (IPDA), 4,4'-diamino dicitclohexilmetano (PACM), bisaminopropilpiperazina (BAPP), N-aminoetilpiperazina (N-AEP), poliaminosulfonas, tal como 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS), y 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS), así como poliamidas, poliaminas, amidoaminas, poliamidoaminas, polaminas policicloalifáticas, poliéteramida, imidazoles, diciandiamida.

En particular, agentes de curado más preferidos incluyen diciandiamida (DICY), 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS), y 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS), m-xililendiamina (mXDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), polioxipropilendiamina, trioxatridecanodiamina (TTDA), isofoforonodiamina (IPDA), y sus homólogos.

Los agentes de curado adecuados también pueden incluir resinas de fenol-formaldehído, tales como la resina fenolformaldehído, p-butilfenol-formaldehído, y p-n-octilfenol-formaldehído.

Se pueden usar resinas adecuadas todavía adicionales que contienen grupos fenólicos, tales como resinas basadas en resorcinol, y resinas formadas mediante polimerización catiónica, tales como copolímeros de dicitlopentadieno-fenol. Resinas adecuadas todavía adicionales son las resinas de melamina-formaldehído, y urea-formaldehído.

En la presente invención, se pueden usar como agentes de curado diferentes composiciones disponibles comercialmente. Una composición de este tipo es AH-154, una formulación de tipo diciandiamida, disponible de Ajinomoto USA Inc. Otras que son adecuadas incluyen Ancamida 1284, que es una mezcla de 4,4'-metilendianilina y 1,3-bencenodiamina; estas formulaciones están disponibles de Pacific Anchor Chemical, Performance Chemical Division, Air Products and Chemicals Inc., Allentown, EE.UU.

El agente de curado se selecciona de manera que proporcione curado del componente de resina del material adhesivo cuando se combine con él a temperaturas adecuadas. La cantidad de agente de curado que se requiere para proporcionar curado adecuado del componente de resina variará dependiendo de una serie de factores que incluye el tipo de resina que se está curando, la temperatura de curado deseada y el tiempo de curado. La cantidad particular de agente de curado que se requiere para cada situación particular se puede determinar mediante experimentación de rutina bien establecida. El agente de curado se puede usar tanto solo como en alguna combinación con otro u otros agentes de curado más.

La cantidad total de agente de curado, si está presente, puede estar presente en el intervalo de 1% en peso a 45% en peso del material adhesivo. Más preferiblemente, el agente de curado puede estar presente en el intervalo de 2% en peso a 30% en peso. Lo más preferiblemente el agente de curado puede estar presente en el intervalo de 5% en peso a 25% en peso.

El material adhesivo puede comprender una resina polimérica adicional que es al menos una resina termoestable o termoplástica como se ha definido previamente.

El material adhesivo puede incluir también ingredientes adicionales tales como agentes potenciadores o modificadores del rendimiento. A modo de ejemplo, los agentes potenciadores o modificadores del rendimiento se pueden seleccionar entre flexibilizadores, agentes/partículas de arrugado, aceleradores adicionales, cauchos de núcleo corteza, retardadores de llama, agentes humectantes, agentes de expansión y soplado, pigmentos/colorantes, plastificantes, absorbentes de UV, compuestos antifúngicos, cargas, agentes de control de flujo/modificadores de viscosidad, engomadores, estabilizadores, e inhibidores.

Las partículas/agentes de arrugado pueden incluir, a modo de ejemplo, algunas de las siguientes tanto solas como en combinación: poliamidas, copoliamidas, poliimidas, aramidas, policetonas, poliétertercetonas, poliarilenéteres, poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, polímeros de hidrocarburos de alto rendimiento, polímeros de cristal líquido, PTFE, elastómeros, elastómeros segmentados tales como cauchos reactivos líquidos basados en homo o copolímeros de acrilonitrilo, butadieno, estireno, ciclopentadieno, acrilato, o cauchos de poliuretano.

Las partículas/agentes de arrugado, si están presentes, pueden estar presentes en el intervalo de 0,1% en peso a 45% en peso del material adhesivo. Más preferiblemente, las partículas/resina de arrugado pueden estar presentes en el intervalo de 5% en peso a 30% en peso. Lo más preferiblemente, las partículas/resina de arrugado pueden estar presentes en el intervalo de 10% en peso a 28% en peso.

Las partículas/agentes de arrugado adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, Sumikaexcel 5003P, que está disponible comercialmente de Sumitono Chemicals. Alternativas a 5003P son polisulfona 105P de Solvay, y Solvay 104P, ambos disponibles comercialmente de Solvay SA.

Aceleradores adecuados, que se pueden usar solos o en combinación, incluyen uronas, fenilurea y otras ureas tales como N,N-dimetil, N'-3,4-diclorofenilurea (Diuron), N'-3-clorofenilurea (Monuron), N,N-(4-metil-m-fenileno bis[N',N'-dimetilurea] (TDI urona), fenoles y alcoholes tales como sulfonildifenol (Bisfenol S) y otros basados en aminas aromáticas y alifáticas tales como bencildimetilamina (BDMA).

Cargas adecuadas pueden incluir, a modo de ejemplo, algunas de las siguientes tanto solas como en combinación: óxidos inorgánicos u óxidos metálicos tales como sílices, alúminas, titania, vidrio, carbonato de calcio, y óxido de calcio.

El material adhesivo que contiene todas las partículas revestidas de metal necesarias y aditivos y vehículos opcionales, se puede procesar mediante cualquiera de los procedimientos conocidos para fabricar y aplicar adhesivos, por ejemplo el denominado proceso de lacado, proceso de película de resina, extrusión, pulverización, proceso de cartucho dispensador, impresión, u otros procedimientos conocidos.

Se pueden usar materiales de capas múltiples de adhesivo. Así, a modo de ejemplo, se puede preparar un montaje usando una capa de materiales adhesivos estándar, y una capa de materiales adhesivos que comprende aditivos revestidos de metal de la presente invención, potenciando así la conductividad del montaje final. Opcionalmente, cuando se usa un material adhesivo de la presente invención, se puede colocar una capa eléctricamente aislante o una capa de vehículo no conductora entre las capas de material adhesivo y una superficie de sustrato en un área localizada en la que no es deseable una ruta conductora. Por ejemplo, se puede usar una capa fibrosa reforzada de vidrio como capa aislante. Se entiende que hay muchos montajes posibles que se pueden usar, y las que están descritas en este documento lo están solamente a modo de ejemplo.

El material adhesivo puede tener un espesor de línea de pegado que es uniforme. Como alternativa, el espesor de línea de pegado del material adhesivo puede ser variable sobre la longitud del material adhesivo.

El material adhesivo se puede usar como adhesivo de película si se añade un vehículo opcional al material. Como alternativa, se puede usar material adhesivo como un adhesivo en pasta si no hay vehículo presente. Se entenderá que los aditivos revestidos de metal proporcionan espaciado y conductividad, mientras que el vehículo proporcionaría generalmente control del espesor de la línea de pegado.

Se entenderá que la expresión "espesor de línea de pegado" según se usa en este documento se refiere a la distancia entre los dos sustratos que encierran el material adhesivo.

El espesor de la línea de pegado del material adhesivo puede estar típicamente en el intervalo entre 50 y 400 μm . Preferiblemente, el espesor de la línea de pegado del material adhesivo está en el intervalo de 80 a 300 μm . Más preferiblemente, el espesor de la línea de pegado del material adhesivo está en el intervalo de 80 y 200 μm .

El material adhesivo de la invención se puede curar total o parcialmente usando unas condiciones adecuadas de temperatura, presión y tiempo.

El material adhesivo se puede curar usando un procedimiento que se selecciona entre radiación UV-visible, radiación de microondas, haz de electrones, radiación gamma, u otra radiación térmica o no térmica adecuada.

Aun cuando la mayor parte de la siguiente discusión se concentra en la protección contra rayos, se verá inmediatamente que hay muchas aplicaciones potenciales para un material adhesivo que exhibe conductividad eléctrica aumentada. Así, el nivel de conductividad alcanzado por la presente invención hará que los materiales adhesivos resultantes sean adecuados para el uso en creación de escudos electromagnéticos, protección electrostática, retorno de corriente, y otras aplicaciones en las que es necesaria conductividad eléctrica potenciada.

Además, aunque mucha de la discusión se centra alrededor de componentes aeroespaciales, también es posible aplicar

la presente invención a rayos y otros problemas de gestión eléctrica en aerogeneradores, edificios, embarcaciones, trenes, automóviles y otras áreas de interés.

Los sustratos para los que se puede usar la presente invención pueden incluir, solamente a modo de ilustración, metales, plásticos, cerámicas, polímeros reforzados con fibra (tales como plásticos reforzados con fibra de carbono o de vidrio), carbono-carbono reforzado, materiales compuestos de matriz de metal, o papel o textiles impregnados/laminados con plástico.

Está previsto que la presente invención, cuando se usa para componentes aeroespaciales, se puede usar para adherir piezas de estructura primaria (esto es, aquellas piezas de la estructura que son críticas para mantener la integridad del aeroplano), así como para adherir piezas de la estructura secundaria.

Todas las características que se describen en este documento se pueden combinar con cualquiera de los aspectos anteriores, en cualquier combinación.

A fin de que la presente invención se pueda entender más fácilmente, se hará referencia ahora, a modo de ejemplo, a la siguiente descripción y dibujos que se acompañan, en que:

La Figura 1 es una vista en perspectiva esquemática de un montaje de unión de pasta conductora en el que se usa un vehículo como espaciador;

La Figura 2 es una vista en perspectiva esquemática de un montaje de unión de pasta conductora adicional alternativa en el que se usan esferas grandes como espaciadoras;

La Figura 3 es una vista en perspectiva esquemática de un montaje de unión de pasta conductora alternativa en el que se usa un vehículo como espaciador;

La Figura 4 es una micrografía de una película de pasta conductora despegada de un montaje del tipo que se muestra en la Figura 2;

La Figura 5 es una micrografía de una sección pulida de una unión adhesiva conductora;

La Figura 6 es un diagrama esquemático de la unión adhesiva conductora que se muestra en la Figura 5;

La Figura 7 es una micrografía de una superficie de rotura de una unión adhesiva conductora;

La Figura 8 es un diagrama esquemático de la unión adhesiva conductora que se muestra en la Figura 7;

La Figura 9 es una micrografía de una sección rota de una unión adhesiva conductora;

La Figura 10 es un diagrama esquemático de la unión adhesiva conductora que se muestra en la Figura 9;

La Figura 11 es una micrografía de una superficie de rotura de una unión adhesiva conductora; y

La Figura 12 es un diagrama esquemático de la unión adhesiva conductora que se muestra en la Figura 11;

Con referencia a la Figura 1, se muestra una vista en perspectiva esquemática de un montaje típico 10 de unión. El montaje 10 comprende dos sustratos 13 y 14 que son placas de aluminio. Una capa de vehículo no conductor 11 y una capa de material adhesivo en pasta 12 están emparedadas entre los sustratos 13 y 14. La capa de material adhesivo 12 puede comprender aditivos conductores. El montaje 10 en conjunto se puede curar.

Con referencia a la Figura 2, se muestra una vista en perspectiva esquemática de un montaje adicional alternativo 20 de unión. El montaje 20 comprende dos sustratos que son placas 22 y 23 de aluminio. Una capa 21 de material adhesivo en pasta que contiene esferas adicionales (conductoras o no conductoras) suficientemente grandes para controlar el espesor de la línea de pegado está emparedada entre los sustratos 22 y 23. Un tamaño habitual para esferas espaciadoras es de 80 μm a 150 μm de diámetro. La capa 21 de material adhesivo también puede comprender aditivos conductores. El montaje 20 en conjunto se puede curar.

Con referencia a la Figura 3, se muestra una vista en perspectiva esquemática de un montaje alternativo 30 de unión. El montaje 30 comprende dos sustratos 33 y 34. Una capa 31 de vehículo no conductor y dos capas de películas adhesivas 32 dispuestas a uno y otro lado de la capa de vehículo 31 están emparedadas entre los sustratos 33 y 34. Las capas de material adhesivo 32 pueden comprender aditivos conductores. El montaje 30 en conjunto se puede curar.

Con referencia a la Figura 4, se muestra una micrografía de una película 40 de pasta conductora despegada de un montaje 20 de unión del tipo que se muestra en la Figura 2. El montaje 40 comprende un material adhesivo 41 en pasta (basado en la resina que se usa en el Ejemplo 6-2) y gránulos macizos 43 de vidrio que se usan como espaciadores que

tienen un diámetro de 100 μm y que están presentes al 2% en peso (Ecka Granules Nanotechnologies, Weert, Países Bajos). El material adhesivo 41 comprende gránulos 42 de vidrio revestidos de plata y fibras 44 de vidrio revestidas de plata, distribuidos. La relación de fibras 44 a gránulos 42 es 3:1. El espesor de la línea de pegado de la capa de material adhesivo es 100 μm . Las fibras 44 y los gránulos 42 se distribuyen uniformemente sobre la línea de pegado de la unión.

Con referencia a las Figuras 5 y 6, se muestra una micrografía (Figura 5) y una vista esquemática (Figura 6) de una sección transversal pulida de un montaje 50 y 60. El montaje 50 y 60 es una unión aluminio-aluminio que comprende material adhesivo de película 51 y 61 (basado en la resina que se usa en el Ejemplo 14-2) y un vehículo de nailon A1050 (Heathcoat of Tiverton, UK) 53 y 63 dispuesto entre dos capas de sustrato 55 y 65. La capa 51 y 61 de material adhesivo comprende gránulos 52 y 62 de vidrio revestidos de plata y fibras 54 y 64 de vidrio revestidas de plata, distribuidos. La relación de fibras 54 y 64 a gránulos 52 y 62 es 3:1. El espesor de la línea de pegado de la capa de material adhesivo entre los sustratos 55 es 120 μm .

La micrografía (Figura 5) y la vista esquemática (Figura 6) del montaje 50 y 60 muestran claramente como las fibras 54 y 64 pueden formar puente directa o indirectamente con los sustratos 55 y 65. Los gránulos 52 y 62 también ayudan a establecer un contacto eléctrico bueno entre las fibras 54 y 64 y los sustratos 55 y 65, o entre las fibras 54 y 64.

Con referencia a las Figuras 7 y 8, se muestra una micrografía (Figura 7) y una vista esquemática (Figura 8) de una superficie de rotura de un montaje 70 y 80. El montaje 70 y 80 es una unión aluminio-aluminio que comprende material adhesivo 71 y 81 de película (basado en la resina que se usa en el Ejemplo 14-2). El patrón 73 y 83 de vehículo se identifica y se resalta claramente en el diagrama esquemático (Figura 8) por el patrón hexagonal 85 del vehículo (A1050 de Heathcoat, Tiverton, UK). Las fibras 74 y 84 y los gránulos 72 y 82 se filtran por el vehículo 73 y 83 que reúne las partículas conductoras alrededor de los filamentos del vehículo 73 y 83. La concentración de partículas conductoras 72, 74, 82, y 84 es por tanto más alta en áreas específicas, y ayuda a establecer contacto eléctrico a través de la unión con carga baja.

Con referencia a las Figuras 9 y 10, se muestra una micrografía (Figura 9) y una vista esquemática (Figura 10) de una superficie de rotura de montaje 90 y 100. El montaje 90 y 100 es una superficie de rotura de una unión aluminio-aluminio que comprende material adhesivo 91 y 101 de película (basado en la resina que se usa en el Ejemplo 14-2) y un vehículo de PET 93 y 103 (F0826 de Heathcoat, Tiverton, UK). En las Figuras 9 y 10, se identifica claramente el patrón de vehículo del vehículo 93 y 103. Se muestra que las fibras 94 y 104 y los gránulos 92 y 82 se van a filtrar y reunir en agregados, mejorando con ello las oportunidades de contacto entre superficies conductoras.

Con referencia a las Figuras 11 y 12, se muestra una micrografía (Figura 11) y una vista esquemática (Figura 12) de una sección transversal pulida de montaje 110 y 120. El montaje 110 y 120 es una unión aluminio-aluminio que comprende material adhesivo 111 y 121 de película (basado en la resina del Ejemplo 14-2) y un vehículo 113 y 123 de PET (F0826 de Heathcoat, Tiverton, UK) dispuesto entre dos capas 115 y 125 de sustrato. La capa 111 y 121 de material adhesivo comprende gránulos 112 y 122 de vidrio revestidos de plata y fibras 114 y 124 de vidrio revestidas de plata, distribuidos. La relación de fibras 114 y 124 a gránulos 112 y 122 es 3:1. El espesor de la línea de pegado de la capa de material adhesivo entre los sustratos 115 y 125 es 100 μm .

La micrografía (Figura 11) y la vista esquemática (Figura 12) de la sección de la unión muestran claramente como las fibras 114 y 124 pueden formar puente directa o indirectamente con los sustratos 115 y 125. Cuando se usan películas o pastas, el espesor se controla habitualmente introduciendo un vehículo 113 y 123 en la unión.

En los siguientes ejemplos 1-12, la pasta adhesiva que se usa como alojadora para los aditivos conductores es una pasta epoxi Redux®870 de dos partes disponible de Hexcel (Duxford, UK). Los aditivos conductores se añadieron a la parte A (resina epoxi) y se mezclaron a fondo usando un Flaktec Speedmixer. Después se añadió la parte B (endurecedor) y se mezcló por el mismo procedimiento antes de que se aplicara sobre la superficie a la que se adhiere y se curó según las condiciones estándar. La parte A y la B se mezclaron en una proporción 100:45 en peso respectivamente.

El adhesivo en pasta de dos partes se puede curar a una temperatura en el intervalo 25°C a 120°C, y en estos ejemplos se curó durante 1 hora a 100°C en una prensa calefactora de placas paralelas a una presión de 400 KPa. La velocidad de calentamiento usada fue 3°C por minuto desde 25°C hasta 100°C.

Los montajes 10, 20, y 30 que se muestran en las Figuras 1-3 se usaron para preparación de materiales en las realizaciones específicas que se detallan a continuación.

El método de prueba de resistividad en volumen para material adhesivo se deriva de ASTM D2739-97 (reaprobado en 2004) - *Standard Test Method for Volume Resistivity of Conductive Adhesives*. La diferencia principal entre el método D2739-97 y el que se usa para el propósito de esta invención es que la resistividad en volumen de la capa de adhesivo curado se midió entre las superficies de aluminio a las que se adhiere en lugar de entre las superficies con plata depositada u oro depositado a las que se adheriría.

El método de prueba mide la resistencia de los adhesivos conductores que se usan en uniones delgadas como parte de un montaje pegado. Adicionalmente, la resistividad se mide solamente en una dirección (z), y puede estar afectada por el

espesor del espécimen que se va a medir (distancia entre los dos lados paralelos). La medición se hace entre dos placas de aluminio suponiendo que la resistividad en masa del aluminio es despreciable (ρ_v (aluminio) = $2,8 \times 10^{-8} \Omega m$), y que la resistencia del contacto en la superficie de la interfaz óxido de aluminio/adhesivo también es despreciable.

- 5 Las superficies de aluminio a las que se adhiere el adhesivo usadas en las pruebas de resistividad son placas normalizadas de aluminio de calidad aeroespacial 2024 T3. Las placas son de $74 \times 74 \times 1,6 \text{ mm}^3$ y se limpian con acetona antes de pegarlas. El área de $74 \times 74 \text{ mm}^2$ es por lo tanto el área de solapamiento como se ha definido previamente.
- 10 Antes de pegarlas, las superficies a las que se adhiere el adhesivo se someten a tratamiento previo de decapado (pretratamiento con CSA). El procedimiento de decapado se ajusta al Método O de BSI Code of Practice CP 3012, así como a la norma más antigua DTD 915B. También es aproximadamente equivalente al procedimiento desarrollado por el Forest Products Laboratory, Wisconsin, EE.UU. y que se conoce como "FPL Etch".
- 15 Se ha mostrado que la calidad y el espesor de la capa de óxido de aluminio de la superficie a las que se adhiere el adhesivo pueden tener influencia en la resistividad de la unión que se mide. Cuando solamente se desengrasa y limpia con acetona, la capa de óxido es más gruesa que después del pretratamiento con CSA (que se describe más adelante), y la resistividad de los sustratos es entonces mayor para las placas no tratadas. En este experimento los sustratos son placas de aluminio normalizadas que se usan convencionalmente para pruebas de adhesivos. Para el propósito de la presente invención, las placas de aluminio se limpiaron solamente con acetona y se espera que la calidad de la superficie de las placas sea similar para cada conjunto de experimentos. Se espera entonces que el valor calculado de resistividad sea más alto que la resistividad en masa real del propio material adhesivo ya que la capa de óxido de aluminio se incluye en el cálculo. Las superficies ideales a las que se adhiere el adhesivo serían los metales con oro o plata depositados.
- 20
- 25 El sistema comprende dos placas de aluminio y una placa de material adhesivo de $74 \times 74 \times t \text{ mm}^3$ donde t es el espesor de la unión y depende del espaciador que se use y de la presión que se aplique. Un valor habitual para t es $80 \mu m$ a $200 \mu m$. En todos los ejemplos siguientes se usó el vehículo no conductor A1050 de Heathcoat (Tiverton, UK) como espaciador salvo que se indique uno alternativo. Cuando se usa A1050 como espaciador, el espesor de la línea de pegado puede variar de $120 \pm 15 \mu m$ en películas a $130 \pm 20 \mu m$ en pastas.
- 30 Se usan dos dispositivos para medir la resistencia eléctrica a través de la unión aluminio-aluminio. Para valores de resistencia entre 10^4 y $10^{12} \Omega$, se usa un medidor de resistividad modelo 272 de Monroe Electronics. El dispositivo está constituido por un electrodo de anillo y un electrodo metálico circular colocados en la superficie superior y en la inferior del espécimen de unión respectivamente. La superficie plana y lisa de las placas de aluminio garantiza el buen contacto entre los electrodos y el espécimen. Para valores de resistencia entre 10^6 y $10^4 \Omega$, se usa un medidor de precisión micro/mili Ohm meter BS407 de Thurlby Thandar Instruments (TTi) provisto de cables de gancho Kelvin. Los ganchos se conectan en las placas de aluminio superior e inferior.
- 35 La resistividad en volumen del material adhesivo se calcula por tanto a partir del valor de resistencia obtenido y las dimensiones del espécimen usando la fórmula que se define en este documento. Los resultados que se presentan son promedios de tres especímenes al menos.
- 40 Para evaluar la influencia de los aditivos conductores que se añaden a los adhesivos en pasta y película, se prepararon paneles de cizalladura de solapa según el método de prueba AECMA EN2243-1 para cada una de las formulaciones que se presentan en este documento. Para las pruebas de cizalladura de solapa, se pegan una con otra dos placas de aluminio y se cortan para formar un solapamiento de $2,5 \times 1,2 \text{ mm}^2$.
- 45 Para pastas, se mezclaron 1% en peso de esferas de vidrio de $100 \mu m$ de diámetro con el material adhesivo para controlar el espesor de la línea de pegado. Para películas, se emparedó el vehículo F0826 disponible de Heathcoat (Tiverton, UK) entre dos películas de resina antes del curado.
- 50 Los materiales adhesivos se curaron siguiendo las mismas condiciones que para los especímenes de pruebas de resistividad. Se prueban seis especímenes para cada lote y se calcula el promedio de las resistencias a la cizalladura resultantes. A fin de eliminar la variación lote a lote, la resistencia a la cizalladura del material adhesivo modificado se compara con la resistencia a la cizalladura del lote de resina pura de la que se ha hecho. El valor de la retención se da en porcentaje.
- 55 Para evaluar la influencia de los aditivos conductores que se añaden a adhesivos en pasta y película, se midió la viscosidad con un reómetro CVO 120 de placa paralela/cizalladura controlada obtenido de Bohlin Instruments (Malvern, UK).
- 60 La parte A modificada o pura de pasta adhesiva se probó a $25^\circ C$ entre una placa cónica de 4° de ángulo/40 mm de diámetro situada a 1 mm de separación de la placa de fondo a una velocidad de cizalladura constante de 4 s^{-1} . El valor de viscosidad compleja resultante es un promedio de 20 puntos al menos. Para eliminar la variación de lote a lote, la viscosidad del material adhesivo modificado se compara con la viscosidad del lote de resina de la parte A pura de la que
- 65

se ha hecho. El valor de retención que se da en porcentajes en las tablas en este documento se calculó a partir del $\log_{10}$ de los valores de viscosidad compleja.

Los adhesivos de película se curaron a 2°C/min hasta 240°C entre placas paralelas situadas a 1 mm de separación entre ellas y oscilando a una frecuencia de 3 Hz a tensión constante. La viscosidad se midió en este intervalo de temperatura. La viscosidad mínima del material adhesivo que contiene aditivos conductores se compara con la viscosidad mínima de la resina pura de la que se ha hecho.

Resultados experimentales

Los ejemplos 1 a 3 representan ejemplos de referencia de la técnica anterior en los que el material adhesivo comprende solamente resina polimérica y aditivos revestidos de no metal.

Ejemplo 1

Se combinó una muestra de resina pura de parte A de Redux®870 con parte B en la proporción de 100:45 en peso. Se curaron y se probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se mezcló a fondo una muestra de la parte A de Redux®870 con 8% en peso de nanofibras de carbono (Electrovac, Austria) durante un extenso período de tiempo. La combinación resultante se mezcló posteriormente a través de un molino de triple rodillo Copley AR402 (Copley, Nottingham, UK) varias veces hasta que se obtuvo el deseado grado de dispersión de las nanofibras de carbono. La pasta obtenida fue muy viscosa, y no se pudo medir la viscosidad siguiendo el método anteriormente descrito. A continuación se añadió la parte B, y la mezcla final contuvo 5,5% en peso de microfibras de carbono. Se curaron y se probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se mezclaron a fondo una muestra de la parte A de Redux®870 y 8% en peso de negro de carbono (Vulcan calidad XC72R de Cabot Corporation, Países Bajos) durante un extenso período de tiempo. La combinación resultante se mezcló posteriormente a través de un molino de triple rodillo (obtenido de Copley, Nottingham, UK) varias veces hasta que se distribuyeron los agregados de negro de carbono. La pasta obtenida fue muy viscosa, y no se pudo medir la viscosidad siguiendo el método anteriormente descrito. A continuación se añadió la parte B, y la mezcla final contuvo 5,5% en peso de negro de carbono. Se curaron y se probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Resistividad en volumen, retención de viscosidad, y retención de resistencia a la cizalladura del adhesivo en pasta modificado con nanofibras de carbono y negro de carbono.

Ej. N°	Nanofibras de carbono % en peso	Negro de carbono % en peso	Resistividad en volumen dirección z Ωm	Retención de viscosidad %	Retención de resistencia a la cizalladura de solapa %
1	-	-	7×10^{11}	100	100,0
2	5,5	-	120	alta*	101,3
3	-	5,5	5×10^8	alta*	103,6

* Demasiado alta para ser medida con el mismo método (>130%)

Los resultados en la Tabla 1 demuestran que la adición de negro de carbono y nanofibras de carbono disminuye la resistividad en volumen de la pasta sin un efecto sustancial sobre las propiedades de cizalladura. Sin embargo, esto da como resultado un gran aumento de la viscosidad que no va a proporcionar un material capaz de ser procesado en condiciones convencionales de fabricación y uso.

Los ejemplos 4-12 representan ejemplos en los que el material adhesivo comprende resina polimérica y diversas combinaciones de aditivos revestidos de metal de relación de aspecto baja y alta.

Ejemplo 4

Se mezclaron fácil y rápidamente una muestra de la parte A de Redux®870 y fibras de vidrio revestidas de plata de 170-210 μm de longitud (Ecka Granules Nanotechnologies, Weert, Países Bajos). A continuación se añadió la parte B, y se

obtuvieron cargas finales de partículas conductoras de 3,1, 5,5 y 11% en peso (Ejemplos 4-1, 4-2, y 4-3 respectivamente). Se curaron y probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5 Ejemplo 5

Se mezclaron fácil y rápidamente una muestra de la parte A de Redux®870 y gránulos de vidrio revestidos de plata de 20 μm de diámetro (Ecka Granules Nanotechnologies, Weert, Países Bajos). A continuación se añadió la parte B, y se obtuvieron cargas finales de partículas conductoras de 2 y 5,5% en peso (Ejemplos 5-1, y 5-2 respectivamente). Se curaron y probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 6

Se mezclaron fácil y rápidamente una muestra de la parte A de Redux®870, fibras de vidrio revestidas de plata de 170-210 μm de longitud y gránulos de vidrio revestidos de plata de 20 μm de diámetro para obtener una carga final de 4,1% en peso de fibras y 1,4% en peso de gránulos (relación de fibras/gránulos 3:1). A continuación se añadió la parte B. Además de los especímenes habituales para medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa, se preparó un espécimen adicional para medición de resistividad. Este último espécimen (Ejemplo 6-2) contenía el mismo material adhesivo, pero se sustituyó el espaciador A1050 por gránulos macizos de vidrio de 100 μm . Se curaron y probaron todos los especímenes siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 7

Se mezclaron fácil y rápidamente una muestra de la parte A de Redux®870, fibras de vidrio revestidas de plata de 170-210 μm de longitud y gránulos de vidrio revestidos de plata de 20 μm de diámetro. A continuación se añadió la parte B y se obtuvieron cargas finales de 8,2% en peso de fibras y 2,8% en peso de gránulos (relación de fibras/gránulos 3:1). Se curaron y probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Resistividad en volumen, retención de viscosidad, y retención de resistencia a la cizalladura del adhesivo en pasta modificado con fibras de vidrio revestidas de plata y gránulos de vidrio revestidos de plata, separadamente y juntos.

Ej. N°	Fibras de vidrio plateadas % en peso	Gránulos de vidrio plateados % en peso	Resistividad en volumen dirección z Ωm	Retención de viscosidad %	Retención de resistencia a la cizalladura de solapa %
1	-	-	7×10^{11}	100	100,0
4-1	3,1	-	55	102	94,1
4-2	5,5	-	0,6	105	87,1
4-3	11	-	0,2	107	85,5
5-1	-	2	2×10^{11}	97	98,7
5-2	-	5,5	9×10^{10}	98	101,7
6-1	4,1	1,4	0,7	104	105,9
6-2	4,1	1,4	1,5	-	-
7	8,2	2,8	0,2	105	100,3

Los resultados en las Tablas 1 y 2 demuestran que la adición de fibras de vidrio revestidas de plata disminuye grandemente la resistividad en volumen de la pasta incluso a carga muy baja. La viscosidad de la parte A modificada aumenta ligeramente con el aumento de las cargas, pero de modo importante permanece procesable. Las propiedades de cizalladura no están afectadas significativamente.

La adición de gránulos de vidrio revestidos de plata también disminuye la resistividad en volumen de la pasta. La viscosidad de la parte A modificada disminuye y las propiedades de cizalladura no están afectadas significativamente.

Inesperadamente, cuando se combinan las fibras de vidrio revestidas de plata y los gránulos de vidrio revestidos de plata, como se muestra en los Ejemplos 6 y 7, la disminución de resistividad es similar a la del adhesivo modificado con fibra sola a carga similar. La viscosidad no aumenta tanto como con las fibras solas y las propiedades de cizalladura ya no están afectadas, e incluso ligeramente mejoradas a una carga de 5,5% en peso.

La conductividad se potencia adicionalmente a cargas de aditivo conductor de 11% en peso y las otras propiedades,

inesperadamente, están afectadas solo moderadamente por una carga de fibra de este tipo.

Ejemplo 8

- 5 Se mezcló fácil y rápidamente una muestra de la parte A de Redux®870 con fibras de vidrio revestidas de plata de 170-210 µm de longitud, y gránulos de vidrio revestidos de plata de 20 µm de diámetro. A continuación se añadió la parte B, y se obtuvo una carga final de 4,4% en peso de fibras y 1,1% en peso de gránulos (relación de fibras/gránulos 4:1). Se curaron y probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 9

- 10 Se mezcló fácil y rápidamente una muestra de la parte A de Redux®870 con fibras de vidrio revestidas de plata de 170-210 µm de longitud, y gránulos de vidrio revestidos de plata de 20 µm de diámetro. A continuación se añadió la parte B, y se obtuvo una carga final de 3,7% en peso de fibras y 1,8% en peso de gránulos (relación de fibras/gránulos 2:1). Se curaron y probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

- 15 **Tabla 3:** Resistividad en volumen, retención de viscosidad, y retención de resistencia a la cizalladura del adhesivo en pasta modificado con fibras de vidrio revestidas de plata y gránulos de vidrio revestidos de plata en diversas relaciones de carga.

Ej. Nº	Fibras de vidrio plateadas % en peso	Gránulos de vidrio plateados % en peso	Resistividad en volumen dirección z Ωm	Retención de viscosidad %	Retención de resistencia a la cizalladura de solapa %
1	-	-	7×10^{11}	100	100,0
6-1	4,1	1,4	0,7	104	105,9
8	4,4	1,1	0,7	106	85,5
9	3,7	1,8	2,2	107	99,0

- 25 Con referencia a la Tabla 3, la relación 3:1 de fibras a gránulos dio los mejores resultados entre las relaciones estudiadas para la misma carga total de aditivos conductores.

Ejemplo 10

- 30 Se mezcló fácil y rápidamente una muestra de la parte A de Redux®870 con fibras de vidrio revestidas de plata de 170-210 µm de longitud y gránulos huecos de vidrio revestidos de plata de 20 µm de diámetro (Ecka Granules Nanotechnologies, Weert, Países Bajos). A continuación se añadió la parte B, y se obtuvo una carga final de 4,1% en peso de fibras y 0,6% en peso (0,52% en volumen) de gránulos huecos. Se curaron y probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 11

- 40 Se mezcló fácil y rápidamente una muestra de la parte A de Redux®870 con fibras de vidrio revestidas de plata de 170-210 µm de longitud y gránulos de PMMA revestidos de plata de 20 µm de diámetro (Ecka Granules Nanotechnologies, Weert, Países Bajos). A continuación se añadió la parte B, y se obtuvo una carga final de 4,1% en peso de fibras y 0,6% en peso (0,52% en volumen) de gránulos de PMMA. Se curaron y probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Resistividad en volumen, retención de viscosidad, y retención de resistencia a la cizalladura del adhesivo en pasta modificado con fibras de vidrio revestidas de plata y gránulos revestidos de plata hechos de diferentes núcleos manteniendo constante la carga en volumen.

Ej. N°	Fibras de vidrio plateadas % en peso	Gránulos de vidrio plateados % en peso (% vol.)	Gránulos huecos de vidrio plateados % en peso (% vol.)	Gránulos de PMMA plateados % en peso (% vol.)	Resistividad en volumen dirección z Ωm	Retención de viscosidad %	Retención de resistencia a la cizalladura de solapa %
1	-	-	-	-	7×10^{11}	100	100,0
6-1	4,1	1,4 (0,52)	-	-	0,7	104	105,9
10	4,1	-	0,6 (0,52)	-	0,9	105	100,3
11	4,1	-	-	0,6 (0,52)	1,3	115	97,7

5 Con referencia a la Tabla 4, los gránulos huecos de vidrio revestidos de metal y los gránulos de polímero revestidos de metal ofrecen una buena alternativa de peso ligero a los gránulos macizos de vidrio.

Ejemplo 12

10 Se mezcló fácil y rápidamente una muestra de la parte A de Redux®870 con gránulos de vidrio revestidos de plata de 100 μm de diámetro (Ecka Granules Nanotechnologies, Weert, Países Bajos). A continuación se añadió la parte B y se obtuvo una carga final de partículas conductoras de 2,7% en peso. No se añadió vehículo ni espaciador adicional para controlar el espesor. Se curaron y probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa.

15 Los resultados se muestran en la Tabla 5. Se midió el espesor de la línea de pegado de la unión curada mediante análisis de imagen a partir de una vista cortada y pulida de los especímenes de la prueba de resistividad. La línea de pegado de las uniones curadas con gránulos conductores de 100 μm fue de $100 \pm 10 \mu m$ de espesor.

20 **Tabla 5:** Resistividad en volumen, retención de viscosidad, y retención de resistencia a la cizalladura del adhesivo en pasta modificado con adhesivos conductores.

Ej. N°	Fibras de vidrio plateadas % en peso	Gránulos de vidrio plateados 20 μm % en peso	Gránulos de vidrio plateados 100 μm % en peso	Resistividad en volumen dirección z Ωm	Retención de viscosidad %	Retención de resistencia a la cizalladura de solapa %
1	-	-	-	7×10^{11}	100	100,0
6-1	4,1	1,4	-	0,7	104	105,9
12	-	-	2,7	0,05	98	104,5

25 En la pasta adhesiva, es inhabitual usar vehículo para controlar el espesor, pero los resultados en la Tabla 5 muestran que cuando se usan gránulos conductores como espaciadores, el nivel de conductividad es alto si se compara con otro procedimiento que usa aditivos revestidos de metal. Esto también proporciona buenas ventajas tales como dispersión fácil, peso adicional bajo y ningún aumento de viscosidad, aunque las condiciones de uso son más limitantes ya que el tamaño de partícula se tiene que adaptar con precisión al espesor de la línea de pegado de la unión.

30 En los siguientes Ejemplos 13-14, se usan dos películas adhesivas como alojadoras de los aditivos conductores. Una es una película basada en epoxi de Redux®330 disponible de Hexcel (Duxdorf, UK). La segunda también es una película adhesiva basada en epoxi referenciada como Resina y tiene composición similar a Redux®330. El material adhesivo se preparó combinando todos los componentes uniformemente en un mezclador de paletas en forma de Z (Winkworth Machinery Ltd, Reading, UK). Las partículas conductoras se añadieron durante este proceso sin alterar los parámetros de mezclado. Las resinas se vertieron en películas de 110 g/m² a 120 g/m² antes de ser ensambladas con el vehículo, aplicadas a la superficie de adhesión y curadas siguiendo las condiciones convencionales.

40 Las dos películas adhesivas que se usan en estos ejemplos se curaron durante 1 hora a 175°C en prensas calefactoras de placas paralelas a una presión de 400 KPa. La velocidad de calentamiento fue 3°C por minuto desde temperatura ambiente hasta 175°C.

Ejemplo 13

Se prepararon resinas puras en un mezclador de paletas en forma de Z y se vertieron en películas de 110 g/m². Se curaron y probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados de medición de resistividad, viscosidad y resistencia a la cizalladura se resumen en la Tabla 6. Se midió el espesor de la línea de pegado de la unión curada mediante análisis de imagen a partir de una vista cortada y pulida de los especímenes de la prueba de resistividad. La línea de pegado de las uniones curadas con A1050 fue de 120±15 μm de espesor.

Ejemplo 14

Antes de la preparación de los materiales adhesivos, se distribuyeron los aditivos conductores en una de las resinas líquidas constitutivas de los materiales adhesivos Redux®330 y resina pura usando un mezclador Flaktec Speedmixer. A continuación se preparó el material adhesivo, incluyendo esta premezcla, en un mezclador de paletas en forma de Z y se vertió en películas de 110 g/m². La película de resina final contenía 4,1% en peso de fibras de vidrio revestidas de plata y 1,4% en peso de gránulos (relación fibras/gránulos 3:1). Se curaron y probaron especímenes respecto a medición de resistividad y pruebas de cizalladura de solapa siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. La línea de pegado de las uniones curada con A1050 fue de 120±15 μm de espesor. Los resultados de medición de resistividad, viscosidad y resistencia a la cizalladura se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6: Resistividad en volumen, viscosidad, y resistencia a la cizalladura de películas adhesivas modificadas con aditivos conductores.

Ej. N°	Película adhesiva % en peso	Fibras de vidrio plateadas % en peso	Gránulos de vidrio plateados % en peso	Resistividad en volumen dirección z Ωm	Retención de viscosidad mínima %	Retención de resistencia a la cizalladura de solapa %
13-1	Redux 330	-	-	2×10^{11}	100	100
14-1	Redux 330	4,1	1,4	0,12	106	85
13-2	Resina	-	-	7×10^{11}	100	100
14-2	Resina	4,1	1,4	0,09	97	144

La adición de una combinación de fibras y gránulos conductores en resinas de película adhesiva muestra una mejora grande en conductividad, pero también mínimos cambios en viscosidad y por tanto en capacidad de procesado. El efecto sobre las propiedades de cizalladura es variable, dependiendo del sistema de material adhesivo que se prueba, pero puede ser potencialmente beneficioso.

La conductividad a través de las uniones adhesivas se puede mejorar así grandemente mediante la adición de una carga baja de partículas conductoras elegidas cuidadosamente. El uso de una combinación de partículas de relación de aspecto alta tales como fibras y partículas de relación de aspecto baja tales como esferas próxima a una relación en volumen de 3:1 muestra niveles de conductividad mejorados y cambios en viscosidad y propiedades mecánica sin variación o manejables. Otro beneficio de esta invención es que la dispersión de las partículas de este tipo es relativamente fácil y no requiere ningún cambio importante del procesado.

REIVINDICACIONES

1. Un material adhesivo que comprende al menos una resina polimérica adhesiva, al menos un aditivo revestido de metal que tiene una relación de aspecto de menos de 10:1, y al menos una fibra revestida de metal que tiene una relación de aspecto de más de 10:1.
5
2. Un material adhesivo según la reivindicación 1 que es un adhesivo estructural.
3. Un material adhesivo según cualquier reivindicación precedente, en el que los aditivos revestidos de metal que tienen una relación de aspecto de menos de 10:1 se seleccionan entre partículas revestidas de metal, esferas revestidas de metal, dendritas revestidas de metal, gránulos revestidos de metal, cualesquiera otros cuerpos tridimensionales revestidos de metal, o cualquier combinación de los mismos.
10
4. Un material adhesivo según cualquier reivindicación precedente, en el que los aditivos revestidos de metal que tienen una relación de aspecto de menos de 10:1 comprenden un material de núcleo que está completa o parcialmente revestido al menos con un metal adecuado.
15
5. Un material adhesivo según la reivindicación 1 o cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que los aditivos revestidos de metal que tienen una relación de aspecto de menos de 10:1 tienen un tamaño en el intervalo de 2 μm a 250 μm .
20
6. Un material adhesivo según cualquier reivindicación precedente, en el que las fibras revestidas de metal tienen una dispersión de tamaños que tiene al menos 80% de la fibras de un tamaño en el intervalo de 10 μm a 6000 μm .
7. Un material adhesivo según cualquier reivindicación precedente, en el que el material adhesivo comprende adicionalmente partículas metálicas o no metálicas.
25
8. Un material adhesivo según cualquier reivindicación precedente, en el que el material adhesivo comprende al menos un vehículo.
9. Un material adhesivo según cualquier reivindicación precedente, en el que el material adhesivo comprende al menos un agente de curado.
30
10. Un procedimiento para aplicar un adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes a una estructura aeroespacial, de aerogenerador, edificio, embarcación, tren o automóvil.
35
11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que la estructura es una estructura aeroespacial.

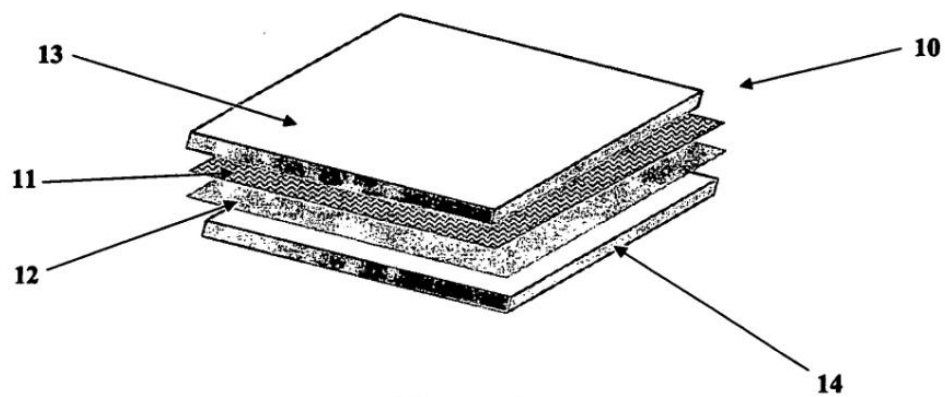


Figura 1

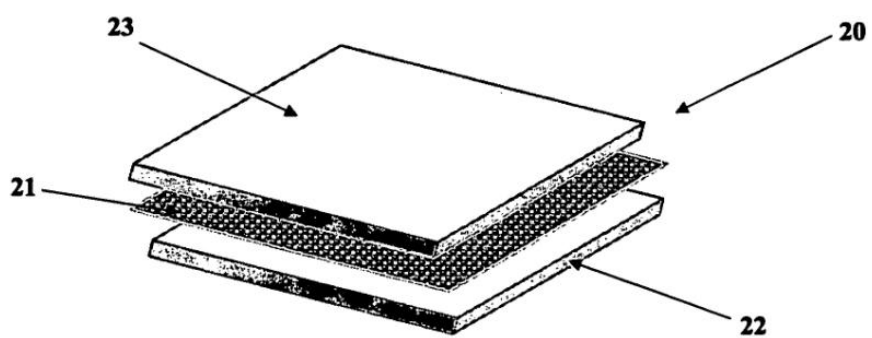


Figura 2

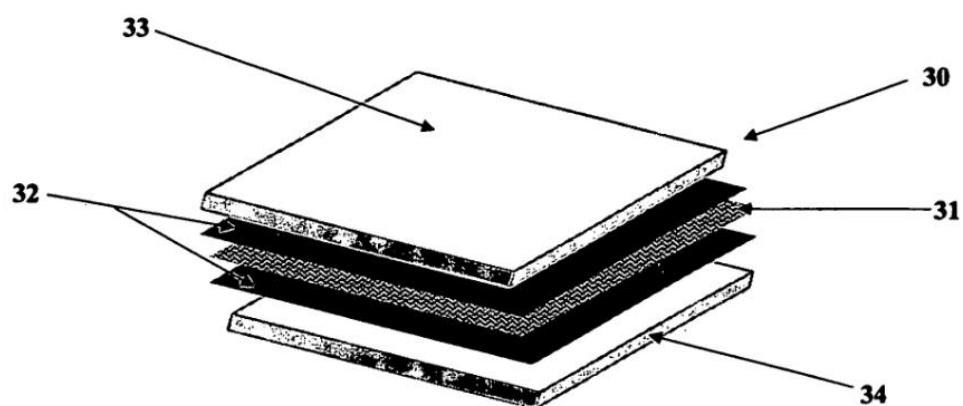


Figura 3



Figura 4

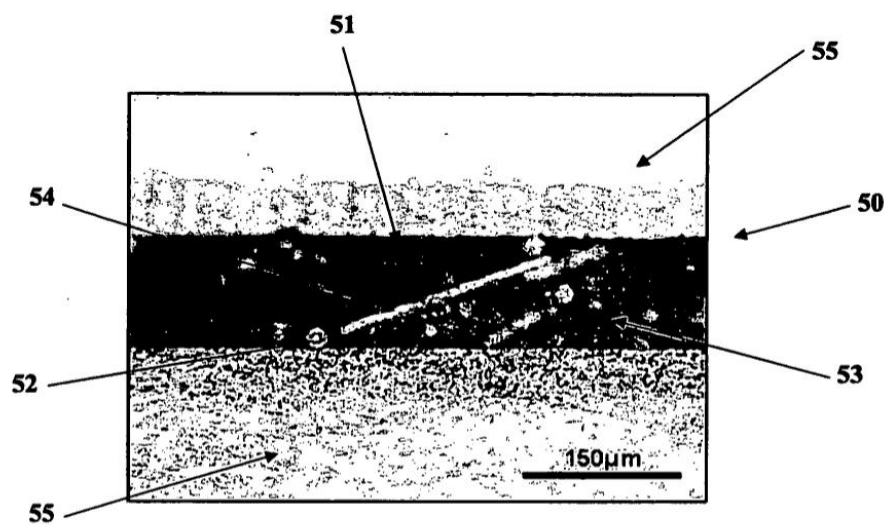


Figura 5

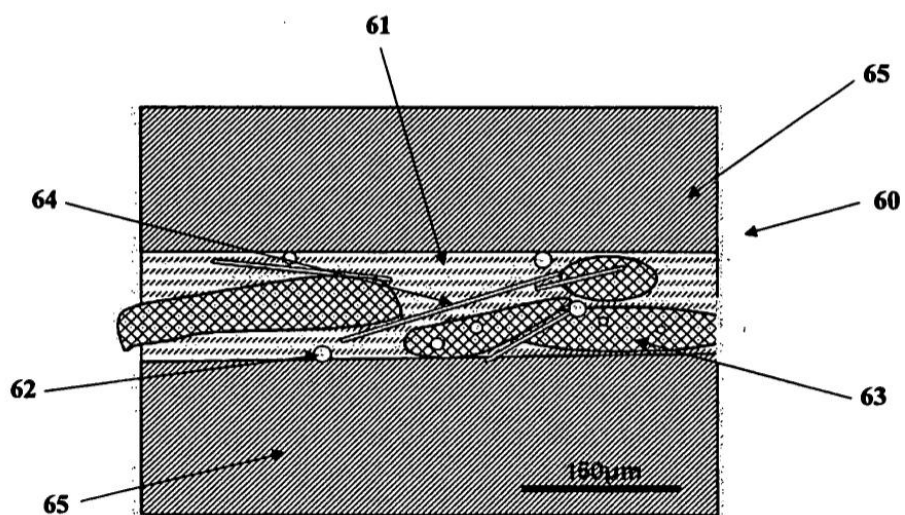


Figura 6

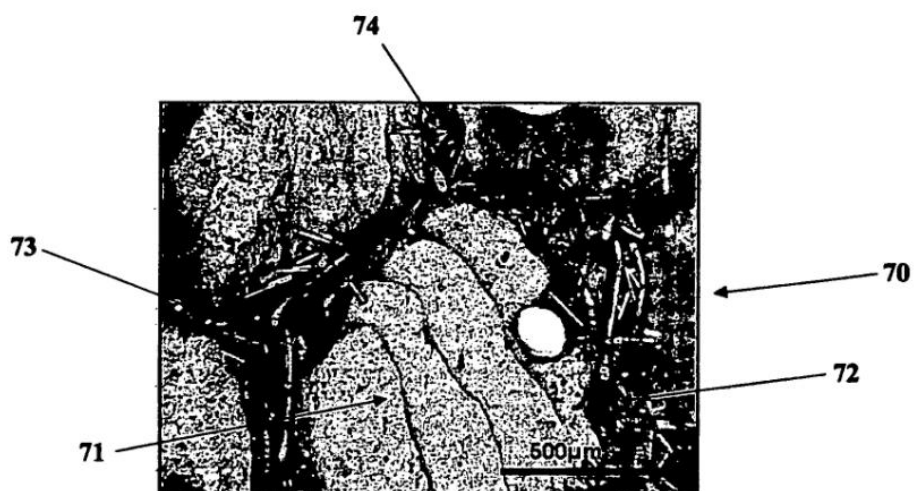


Figura 7

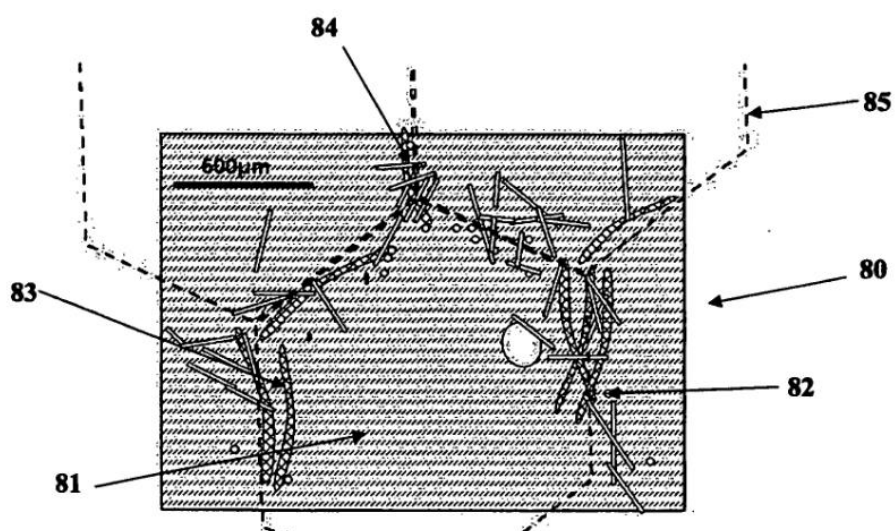
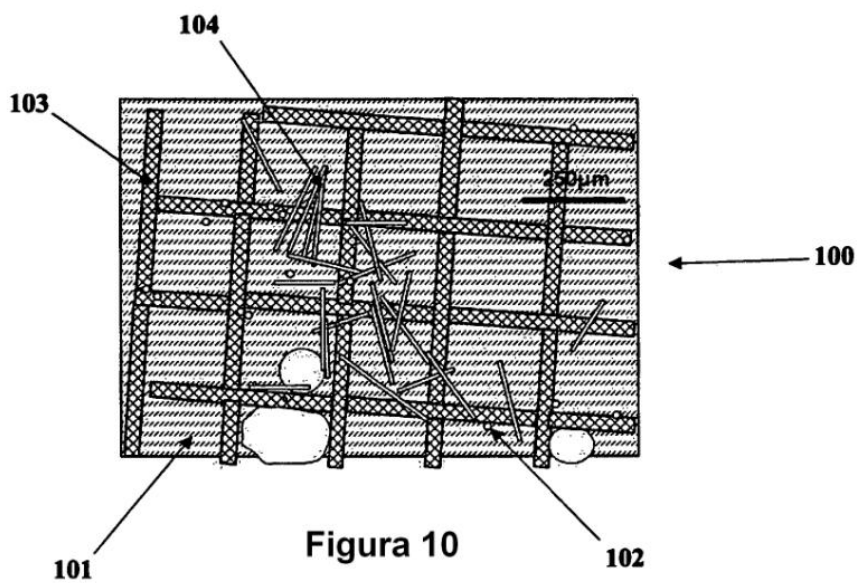
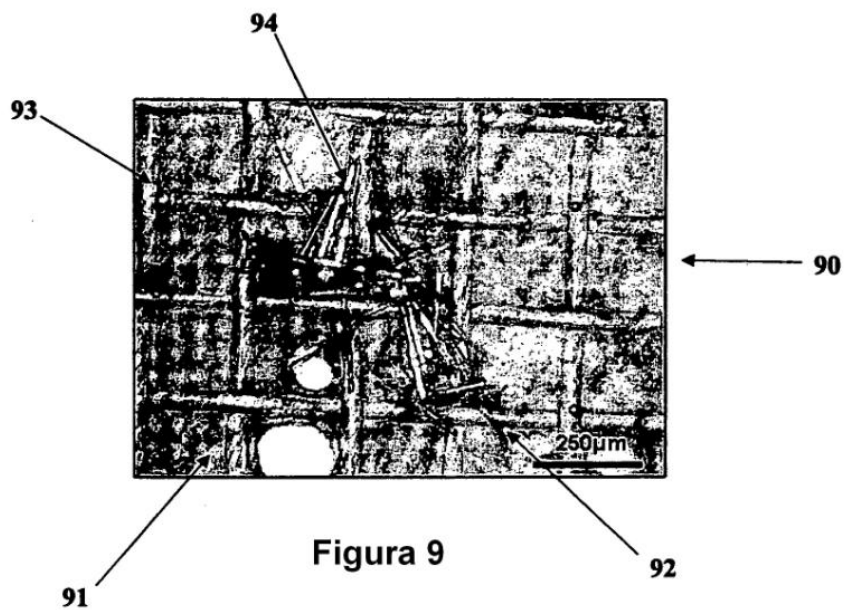


Figura 8



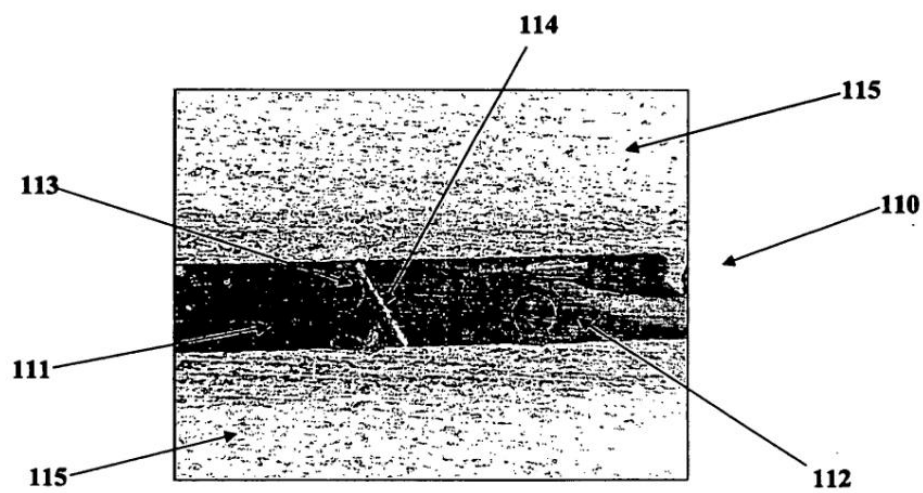


Figura 11

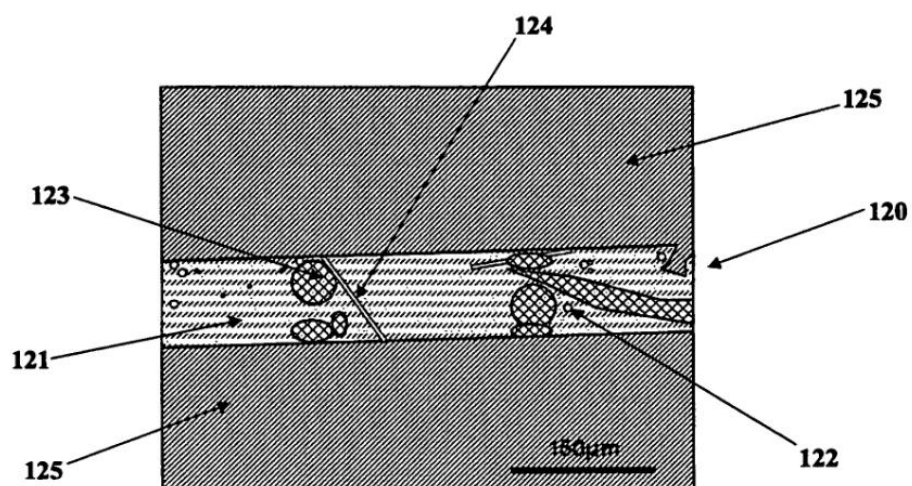


Figura 12