

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 784**

51 Int. Cl.:

B32B 5/00 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2013 PCT/US2013/071685**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14088866**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2013 E 13812245 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2900468**

54 Título: **Material conductor de superficie para estructuras compuestas**

30 Prioridad:

05.12.2012 US 201261733597 P

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

09.03.2017

73 Titular/es:

**CYTEC INDUSTRIES INC. (100.0%)
5 Garret Mountain Plaza
Woodland Park, NJ 07424, US**

72 Inventor/es:

**SANG JUNJIE, JEFFREY y
KOHLI DALIP, KUMAR**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 604 784 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).

Material conductivo de superficie para estructuras compuestas

Descripción

5

ANTECEDENTES

10 **[0001]** Los compuestos de matriz polimérica (PMC, en inglés) de fibra reforzada son materiales estructurales de alto rendimiento que comúnmente se usan en aplicaciones que requieren resistencia a entornos agresivos, alta intensidad y/o peso bajo. Ejemplos de tales aplicaciones incluyen componentes de aviones (p.ej., solas, alas, fuselajes y hélices), automóviles de alto rendimiento, cascos de bote y marcos de bicicleta.

15 **[0002]** Las partes estructurales compuestas para las aplicaciones aeroespaciales normalmente incluyen una película superficial para proporcionar las características de rendimiento requeridas a las estructuras compuestas antes de pintar. Estas películas superficiales se usan para mejorar la calidad de la superficie de las partes estructurales, reduciendo trabajo, tiempo y costo al mismo tiempo. Las películas superficiales usualmente se curan conjuntamente con los materiales compuestos de matriz polimérica de fibra reforzada durante la fabricación de las partes estructurales. Los productos preimpregnados compuestos de epoxi convencionales y las películas superficiales muestran una baja resistencia a los eventos de energía electromagnética (EME, en inglés), como por ejemplo, descarga eléctrica (LS, en inglés), descarga electrostática (ESD, en inglés) e interferencia electromagnética (EMI, en inglés) debido a sus propiedades aislantes. La resistencia relativamente alta (conductividad eléctrica baja) mostrada a través de epoxis impide que la energía de una descarga eléctrica se disipe adecuadamente, generando una perforación en la superficie y una deslaminación de la estructura compuesta subyacente. Además, la carga generada en la superficie del compuesto puede permanecer durante largos períodos, elevando el riesgo de ESD en entornos de baja humedad relativa que puede dañar los sistemas electrónicos y suscitar un riesgo en el espacio para el vapor de los tanques de combustible. Asimismo, la baja conductividad eléctrica de las películas superficiales de epoxi puede inhibir la movilidad de los portadores de carga, que pueden afectar la capacidad de la estructura compuesta de proporcionar protección contra EMI. Para minimizar el daño de descargas eléctricas en una estructura compuesta, es necesario mejorar la conductividad eléctrica de la estructura compuesta para proporcionar protección contra LS/ESD/EMI a las partes compuestas de un avión. No es conveniente, sin embargo, incorporar material conductivo que aumente significativamente el peso general del avión. Además, las películas superficiales convencionales no son muy resistentes a soluciones decapantes de pintura comerciales, como por ejemplo, soluciones de alcohol bencílico para propósitos de decapado de pintura. Esos decapantes de pintura pueden provocar bultos y/o abrasión de la película superficial, haciendo así el proceso de repintado más engorroso. Como tal, se necesita un material conductivo de superficie multifuncional que sea liviano, que pueda resistir un nuevo decapado de pintura usando soluciones decapantes de pintura convencionales y que también pueda resistir la exposición a la radiación ultravioleta (UV).

40 **[0003]** US 2012/209690 A1 muestra composiciones termoestables eléctricamente conductoras para usarlas en películas superficiales y adhesivos; las películas superficiales se pueden incorporar en estructuras compuestas. EP 1 167 484 muestra un adhesivo para películas termoplásticas formado de una composición que comprende una mezcla de poli(arileno éter), una resina termoestable, un agente de endurecimiento, un plastificante opcional y un agente de curado.

45

RESUMEN

50 **[0004]** La presente información proporciona un material eléctricamente conductivo de superficie, que es una estructura de múltiples capas compuesta por una capa conductora muy fina con un espesor igual o menor de 3 milímetros (76,2 mm) y una película de resina formada en al menos una superficie de la capa conductora. La película de resina se forma a partir de una composición de epoxi, según la cual, al curarla, la capa de resina tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de ≥ 180 °C y una dureza al lápiz en superficie superior a 7H según lo medido de acuerdo con ASTM D-3363.

55 **[0005]** El material conductivo de superficie se puede curar conjuntamente con un sustrato compuesto polimérico de fibra reforzada a una temperatura dentro del rango de 250 °F a 355 °F (120 °C a 180 °C) para formar una estructura compuesta. Además, el material conductivo de superficie se puede usar para formar cintas idóneas para usarlas en el Tendido automático de cintas (ATL, en inglés) o la Colocación automática de fibras (AFP, en inglés).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

60

[0006] Las características de esta información serán más fáciles de entender a partir de la siguiente descripción detalla de los diversos aspectos de la información adoptada en conjunto con las ilustraciones adjuntas que muestran distintos contextos de la información.

65 La **FIG.1** muestra un esquema del montaje de un material conductivo de superficie de tres capas según un contexto.

La **FIG. 2** muestra una esquema de una estructura compuesta que tiene un material conductor de superficie de tres capas correspondiente según un contexto.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

5 **[0007]** Lo que se muestra aquí es un material eléctricamente conductor de superficie multifuncional que es liviano, capaz de proporcionar protección contra LS/ESD/EMI, que puede resistir un nuevo decapado de pintura usando soluciones decapantes de pintura convencionales y que también puede resistir la exposición a la radiación ultravioleta (UV). Comparado con laminados conductivos convencionales para la protección contra LS/ESD/EMI, el material conductor de superficie que se muestra aquí es capaz de ahorrar un peso significativo en un 50% a un 80%, comparado con algunos laminados conductivos convencionales.

5 **[0008]** El material conductor de superficie es una estructura de múltiples capas que incluye una capa conductiva muy fina y una película de resina curable formada con al menos una de dos superficies opuestas de la capa conductiva. La capa conductiva puede ser una hoja o capa metálica sólida, o una capa de carbono. En este contexto, el carbono incluye grafito. La capa conductiva tiene preferiblemente una resistencia inferior a 10 mΩ, más preferiblemente, menos de 5 mΩ. Asimismo, la capa conductiva tiene preferiblemente un espesor de ≥ 3 milímetros (76,2 μm), preferiblemente 3 μm a 38 μm . La película de resina puede tener un peso superficial de 0,1 psf (o 500 gsm), por ejemplo, 0,01 a 0,03 psf (o 50 a 150 gsm), por lado. En un contexto, el material conductor de superficie es una estructura de tres capas que incluye una capa conductiva insertada entre dos películas de resina. Las dos películas de resina pueden tener la misma composición o diferentes composiciones de resina. En un contexto de la estructura de tres capas, la capa conductiva es una hoja metálica microfina que tiene un espesor de 3 μm a 5 μm , y la película de resina formada en cada lado de la hoja metálica tiene un peso superficial de 0,01 a 0,03 psf (o 50 a 150 gsm). Como ejemplos, la capa/hoja metálica puede formarse con metales, como por ejemplo, cobre, aluminio, bronce u otras aleaciones.

[0009] El material conductor de superficie se puede fabricar revistiendo una composición de resina líquida curable con una o ambas superficies de una capa conductiva (p.ej., hoja metálica sólida) usando técnicas de revestimiento convencionales.

[0010] Como alternativa, el material conductor de superficie se puede fabricar laminando una película de resina prefabricada en un lado de una capa conductiva para formar una estructura de dos capas o laminando dos películas de resina prefabricada en superficies opuestas de la capa conductiva para formar una estructura de tres capas.

35 **[0011]** La **FIG. 1** ilustra un esquema de cómo se puede fabricar un material conductor de superficie de tres capas según un ejemplo. Una primera película de resina 11, que se apoya en un papel antiadhesivo extraíble de soporte 12, se lamina en una superficie de hoja metálica 13, y una segunda película de resina 14 se lamina en la superficie opuesta de la hoja metálica 13 para formar una estructura de tres capas 20. El proceso de laminación se puede llevar a cabo con la aplicación de presión y calor. El soporte de papel antiadhesivo 12 se puede extraer después de la laminación. Para formar una estructura de dos capas, se tendría que eliminar la segunda película de resina 14 y la hoja metálica se apoyaría en su propio portador extraíble.

45 **[0012]** El material conductor de superficie que se muestra aquí está diseñado para curarlo conjuntamente con un sustrato compuesto polimérico de fibra reforzada a una temperatura superior a 150 °F (65 °C), más específicamente, dentro del rango de 250 °F a 350 °F (o 120 °C a 175 °C). El sustrato compuesto polimérico de fibra reforzada se compone de fibras de reforzamiento que han sido impregnadas o mezcladas con una resina de matriz curable. En algunos contextos, el sustrato compuesto puede ser una capa o bandeja preimpregnada. La bandeja preimpregnada se compone de una diversidad de capas preimpregnadas ordenadas en una secuencia de apilado. Cada capa preimpregnada se compone de fibras de refuerzo en forma de trenzado o de fibras continuas alineadas direccionalmente que han sido impregnadas/mezcladas con una resina de matriz, p.ej., resina epoxi. Las fibras alineadas direccionalmente pueden ser fibras unidireccionales o multidireccionales. En general, el material conductor de superficie curable se puede aplicar en un sustrato compuesto polimérico de fibra reforzada, que esté en un estado no curado o parcialmente curado, seguido de un curado conjunto para formar una estructura compuesta completamente curada que tenga una película superficial reforzada unida a la misma como la capa más externa.

60 **[0013]** Por lo que se refiere a la **FIG. 2**, para formar una estructura compuesta, la estructura de tres capas 20 entra en contacto con un sustrato compuesto 30 de forma que la película de resina 14 esté en contacto directo con el sustrato compuesto 30. En un contexto, el sustrato compuesto 30 es una bandeja preimpregnada. En este contexto, el soporte de papel 12 se extrae y la película de resina 11 entra en contacto con una superficie de herramienta, y luego se coloca una variedad de capas preimpregnadas en la película de resina 14 en forma apilada. La superficie de herramienta puede ser plana o no plana (p.ej., superficie curva o alguna otra configuración tridimensional). Las capas preimpregnadas se pueden colocar secuencialmente, una encima de otra, sobre la herramienta. Como alternativa, las capas preimpregnadas pueden montarse en un lugar distinto y luego colocarlas posteriormente sobre la película de resina 14. Se puede interponer una o más estructuras centrales,

p.ej., estructuras de espuma o hexagonales, entre las capas de la bandeja preimpregnada, como se conoce en la materia. Después de quitar todo el montaje con un vacío completo, todo el montaje queda sujeto a calor y presión para curar la bandeja preimpregnada y las películas de resina del material de superficie en una estructura compuesta reforzada final con una forma determinada. Cuando se retira la estructura compuesta de la herramienta de moldeo, la película de resina 11, que estuvo en contacto con la superficie de herramienta, pasa a ser la capa más externa de la estructura compuesta.

[0014] El montaje de la FIG. 2 se puede modificar eliminando la segunda película de resina 14 de forma que la hoja metálica 13 esté en contacto con el sustrato compuesto.

[0015] El material conductivo de superficie se puede usar para formar cintas continuas preimpregnadas idóneas para usarlas en un proceso de Tendido automático de cintas (ATL) o Colocación automática de fibras (AFP) para formar una estructura compuesta curable que tenga el material conductivo de superficie como capas más externas. Para la aplicación de ATL/AFP, el material conductivo de superficie se puede usar tal cual o laminado en una capa preimpregnada, que se compone de una resina de matriz curable y un refuerzo de fibras en forma fibras unidireccionales o trenzado. El material conductivo de superficie o la capa preimpregnada laminada se corta en cintas con un ancho de AFP (p.ej., 0,125 a 1,5 pulgadas o 3,17 a 38,1 mm, que incluye 0,25 a 0,50 pulgadas o 6,35 a 12,77 mm), o un ancho de ATL (p.ej., 6 a 12 pulgadas o 152 a 305 mm) idóneo.

[0016] El ATL y la AFP son procesos que usan robótica computarizada para colocar una o varias capas de cinta o cables de fibra en una superficie de molde (p.ej., un mandril) para crear una parte o estructura compuesta. Entre las aplicaciones de ejemplo se incluyen superficies de alas y fuselajes de avión. Los procesos de ATL/AFP implican prescindir de una o más cintas paralelas en una superficie de mandril para crear una capa de ancho y longitud deseado, y luego se montan capas adicionales sobre una capa previa para proporcionar una bandeja con un espesor deseado. El sistema de ATL/AFP está equipado con medios para dispensar y compactar las Cintas preimpregnadas directamente en la superficie de mandril.

[0017] La AFP automáticamente coloca múltiples cables o cintas cortadas preimpregnadas (p.ej., 0,125 a 1,5 pulgadas) en un mandril para conformar un ancho de banda preimpregnado total dado. La colocación del material se hace a alta velocidad, usando un pilar de colocación numéricamente controlado para dispensar, sujetar, cortar y reiniciar cada cable durante la colocación. La máquina de ATL coloca cintas unidireccionales o franjas continuas de trenzado preimpregnadas más amplias que los cables simples o la cinta cortada usada en la AFP. Comúnmente, con ambos procesos, el material se aplica a través de un pilar controlado robóticamente, que contiene un mecanismo necesario para colocación del material. La AFP se usa tradicionalmente en superficies muy complejas y más pequeñas.

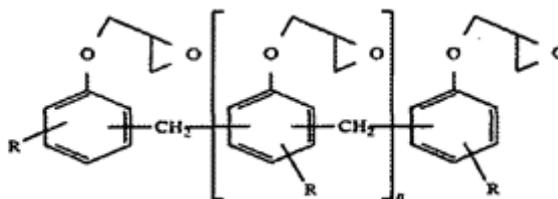
[0018] Las películas superficiales comunes para usarlas con partes compuestas aeroespaciales se ven negativamente afectadas cuando se exponen a la radiación ultravioleta (UV) y a decapantes de pintura de alcohol convencionales, como por ejemplo, soluciones de alcohol bencílico. El material conductivo de superficie multifuncional que se muestra aquí ha sido diseñado para solucionar estos problemas. Con ese fin, se ha formulado el componente de resina de la composición de películas de resina para obtener una alta T_g y una alta densidad entrecruzada. Se ha descubierto que la combinación de una alta T_g y una alta densidad entrecruzada hace que la película de resina sea altamente resistente a soluciones decapantes de pintura de alcohol bencílico. Para lograr estas propiedades, la composición de películas de resina se basan en una combinación de ciertas resinas multifuncionales, un componente de endurecimiento polimérico para endurecer la matriz de resina, un agente de curado a base de amina latente, microesferas cerámicas como un componente de barrera de fluidos, y rellenos inorgánicos específicos, como un componente modificador de reología. Las resinas multifuncionales y las microesferas cerámicas conforman más de un 35% del peso de la composición total, preferiblemente más de un 45% del peso.

Resinas multifuncionales

[0019] La película de resina del material de superficie de múltiples capas se forma con una composición termoendurecible que contiene al menos dos resinas epoxi multifuncionales, una de las cuales es una resina epoxi novolaca que tiene la funcionalidad epoxi de más de una. La segunda resina epoxi es una resina epoxi multifuncional no novolaca, preferiblemente, resina epoxi tetra o trifuncional (es decir, resina epoxi que tiene tres o cuatro funciones o grupos funcionales de epoxi por molécula).

[0020] Las resinas epoxi novolacas idóneas incluyen derivados de poliglicidilo de novolacas de fenol formaldehído o cresol formaldehído que tienen la siguiente estructura química (Estructura I):

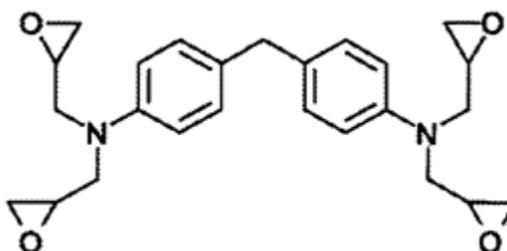
5 Estructura I



10 donde $n = 0$ a 5 y $R = H$ o CH_3 . Cuando $R=H$, la resina es una resina novolaca de fenol. Cuando $R=CH_3$, la resina es una resina novolaca de cresol. Lo anterior se encuentra comercialmente disponible como DEN 428, DEN 431, DEN 438, DEN 439 y DEN 485 en Dow Chemical Co. Lo último se encuentra comercialmente disponible como ECN 1235, ECN 1273 y ECN 1299 en Ciba-Geigy Corp. Otras novolacas idóneas que se pueden usar incluyen SU-8 de Celanese Polymer Specialty Co. En un contexto preferido, la resina epoxi novolaca tiene una viscosidad de 4000 a 10.000 mPa·s a 25 °C y el equivalente de epóxido (EEW, en inglés) de 190 a 210 g/eq.

15 [0021] Una resina epoxi tetrafuncional es una resina epoxi aromática tetrafuncional que tiene cuatro grupos funcionales de epoxi por molécula y al menos un grupo de amina de glicidilo. Como ejemplo, la resina epoxi aromática tetrafuncional puede tener la siguiente estructura química general (Estructura II), concretamente, tetraglicidil éter de dianilina de metileno:

25 Estructura II



30 [0022] Los grupos de aminas en la Estructura II se muestran en las posiciones para- o 4,4' de las estructuras cíclicas aromáticas, sin embargo, se debe entender que otros isómeros, tales como 2,1', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', son alternativas posibles. Las resinas epoxi aromáticas tetrafuncionales idóneas incluyen tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano comercialmente disponible como Araldite® MY 9663, MY 9634, MY 9655, MY-721, MY-720, MY-725 suplido por Huntsman Advanced Materials. Ejemplos de resinas epoxi trifuncionales incluyen éter triglicidilo de aminofenol, p.ej., Araldite® MY 0510, MY 0500, MY 0600, MY 0610 suplido por Huntsman Advanced Materials.

35 [0023] En un contexto preferido, la combinación de resina epoxi novolaca y multifuncional (trifuncional y/o tetrafuncional) conforma al menos un 15% del peso según el peso total de la composición de películas de resina. En ciertos contextos, la combinación de resina epoxi novolaca y multifuncional conforma casi un 30% a un 60% del peso según el peso total de la composición de películas de resina, y en otros contextos, casi un 15% a un 25% del peso. Las cantidades relativas de resina epoxi novolaca y multifuncional pueden variar, pero es preferible que la cantidad de resina epoxi novolaca esté dentro del rango de 80 a 100 partes por 100 partes de resina epoxi multifuncional. La combinación de resina epoxi novolaca y multifuncional en la proporción especificada contribuye a la alta Tg deseada y a una densidad entrecruzada adaptada al curarla.

Componente de endurecimiento polimérico

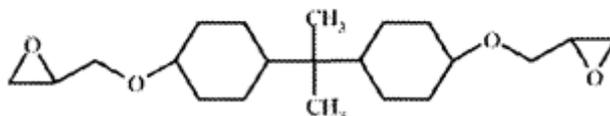
55 [0024] Para endurecer la matriz de resina en función de la mezcla de resinas multifuncionales mencionadas antes, se agregan uno o más agentes de endurecimiento polimérico a la composición de películas de resina. Los agentes de endurecimiento polimérico se seleccionan del grupo que consiste en: (i) un aducto de reacción previa formado por la reacción de una resina epoxi, un bisfenol y un polímero elastomérico; (ii) un copolímero de poliéter sulfona (PES) y poliéter éter sulfona (PEES); y (iii) partículas de caucho de núcleo-envoltura; y otras combinaciones. En un contexto preferido, se usa una combinación de dos agentes de endurecimiento de este grupo. La cantidad de agente(s) de endurecimiento, en total, es casi de un 10% a un 20% del peso según el peso total de la composición de películas superficiales.

65 [0025] Con respecto al aducto de reacción previa, las resinas epoxi idóneas incluyen diglicidiléter de Bisfenol A, diglicidiléter de tetrabromo Bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol A hidrogenado o diglicidil éter de bisfenol F hidrogenado. También son idóneos los epoxis cicloalipáticos, que incluyen compuestos que contienen al menos un

grupo cicloalifático y al menos dos ciclos oxiranos por molécula. Ejemplos específicos incluyen diepóxido de alcohol cicloalifático, Bisfenol A hidrogenado (Epalloy™ 5000, 5001 suplido por CVC Thermoset Specialties) representado en la siguiente estructura:

5 **Estructura III**

10



15 Un ejemplo de tal resina epoxi cicloalifática es EPALLOY® 5000 (un epoxi cicloalifático preparado con diglicidil éter de bisfenol A hidrogenado), disponible en CVC Thermoset Specialties. Otros epóxidos cicloalifáticos idóneos para usar en el aducto de reacción previa pueden incluir resinas epoxi cicloalifáticas EPONEX, p.ej., EPONEX Resin 1510 suplido por Momentive Specialty Chemicals.

20 **[0026]** El bisfenol en las funciones de aductos de reacción previa como agente de extensión de cadena para el epoxi lineal o cicloalifático. Los bifenoles idóneos incluyen bisfenol A, tetrabromo bisfenol A (TBBA, en inglés), Bisfenol Z y tetrametil Bisfenol A (TMBP-A, en inglés).

25 **[0027]** Los elastómeros idóneos para formar el aducto de reacción previa incluyen, entre otros, cauchos tales como, por ejemplo, acrilonitrilo butadieno terminado en amina (ATBN, en inglés), acrilonitrilo butadieno terminado en carboxilo (CTBN, en inglés), butadieno terminado en carboxilo (CTB, en inglés), elastómeros de fluorocarbono, elastómeros de silicona, polímeros de butadieno-estireno. En un contexto, los elastómeros usados en el aducto de reacción previa son ATNB o CTBN.

30 **[0028]** En un contexto, la resina epoxi reacciona con el agente de extensión de cadena de bisfenol y el polímero elastómero en presencia de un catalizador, tal como la trifenilfosfina (TPP, en inglés), a casi 300 °F (o 148,9 °C) para enlazar en cadena las resinas epoxi y formar un aducto de reacción previa de resina epoxi de alta viscosidad, formadora de películas y de alto peso molecular. El aducto de reacción previa se mezcla con los componentes restantes de la composición de películas superficiales.

35 **[0029]** Una segunda opción para el componente de endurecimiento polimérico es un material de endurecimiento termoplástico que sea un copolímero de poliéter sulfona (PES) y poliéter éter sulfona (PEES) con un peso molecular promedio de 8.000 a 14.000. En un contexto, el endurecedor es poli(oxi-1,4-fenilenosulfonil-1,4-fenileno), que tiene una T_g de casi 200 °C según lo medido por Calorimetría diferencial de barrido (DSC, en inglés).

40 **[0030]** La tercera opción para el componente de endurecimiento polimérico son partículas de caucho de núcleo-envoltura que tengan un tamaño de partícula de 300 nm o menos. Las partículas de caucho de núcleo-envoltura (CSR, en inglés) pueden ser cualquiera que tenga un núcleo blando rodeado por una envoltura dura. Las partículas de CSR preferidas son aquellas que tienen un núcleo de polibutadieno o de acrilonitrilo butadieno y una envoltura de poliacrilato. Sin embargo, las partículas de CSR que tienen un núcleo duro rodeado por una envoltura blanda también se pueden usar. Las partículas de CSR se pueden suplir en un 25 a 40 por ciento del peso de las partículas de CSR dispersas en una resina epoxi líquida. Las partículas de CSR que tienen núcleos de caucho y envolturas de poliacrilato están comercialmente disponibles en Kaneka Texas Corporation (Houston, Tex.) con la marca Kane Ace MX. Es preferible, pero no obligatorio, que las partículas de caucho de núcleo-envoltura se agreguen a la composición de películas superficiales como una suspensión de partículas en una resina epoxi líquida idónea. Kane Ace MX 411 es una suspensión de un 25% del peso de las partículas de caucho de núcleo-envoltura en la resina epoxi MY 721 y es una Fuente idónea de partículas de caucho de núcleo-envoltura. Kane Ace MX 120, MX 125 o MX 156, que contiene un 25 a un 37% del peso de las mismas partículas de caucho de núcleo-envoltura dispersas en la resina DER 331, es también una fuente idónea de partículas de caucho de núcleo-envoltura. Otra fuente idónea de partículas de caucho de núcleo-envoltura, tal como MX 257, MX 215, MX217 y MX 451, también se puede usar. Otra fuente comercial de partículas de caucho de núcleo-envoltura es Paraloid™ EXL-2691 de Dow Chemical Co. (partículas de CSR de metacrilato-butadieno-estireno con un tamaño de partícula promedio de casi 200 nm).

60 Microesferas cerámicas

65 **[0031]** Se agregan microesferas cerámicas a la composición de películas de resina para mejorar el refinamiento de la superficie de la película. En un contexto, se usan las microesferas cerámicas huecas fabricadas de un material cerámico inerte de sílice-alúmina. Las microesferas cerámicas pueden tener una resistencia de aplastamiento de más de 60.000 psi, una constante dieléctrica de casi 3,7 a 4,6, un punto de reblandecimiento en el

rango de 1000 a 1100 °C (o 1832 a 2012 °F) y diámetros de partícula de 0,1 a 50 micrones, o 1 a 50 micrones. El punto de reblandecimiento de las microesferas cerámicas les permite ser no absorbentes a solventes, no inflamables y altamente resistentes a químicos. Las microesferas que tienen diámetros de casi 0,1 mm a casi 20 mm, y preferiblemente de casi 1 µm a casi 15 µm, han demostrado ser particularmente idóneas. Un ejemplo de microesferas cerámicas comercialmente disponibles que son particularmente idóneas para usarlas en la presente composición de películas de resina son vendidas por Zeelan Industries, Inc. con la marca Zeeospheres®, por ejemplo, G-200, G210 y W-200. Son esferas huecas de sílice-alúmina con paredes gruesas, sin olor y de color gris claro. En un contexto preferido, la combinación de las resinas multifuncionales y las microesferas cerámicas conforman más de un 50% del peso, preferiblemente más de un 60% del peso, de la composición de películas de resina. En ciertos contexto, la cantidad de microesferas cerámicas es de al menos un 20% del peso, preferiblemente al menos un 25% o al menos un 30% del peso según el peso total de la composición de películas de resina. En algunos contextos, la cantidad de microesferas cerámicas puede estar dentro del rango de un 20% a un 40% del peso, o de un 25% a un 35% del peso. En otros contextos, la cantidad de microesferas cerámicas puede estar dentro del rango de un 3% a un 15% del peso, o de un 5% a un 10% del peso.

Agentes de curado

[0032] Las resinas epoxi multifuncionales se pueden curar con una variedad de agentes de curado a base de amina latente, que se activan a temperaturas elevadas (p.ej. una temperatura superior a 150 °F (65 °C)). Ejemplos de agentes de curado idóneos incluyen diciandiamida (DICY, en inglés), guanamina, guanidina, anunoguanidina y otros derivados. También se pueden usar compuestos de la clase de complejos de imidazol y amina. En un contexto, el agente de curado es diciandiamida. El agente de curado a base de amina está presente dentro del rango de un 1% a un 5% del peso según el peso total de la composición de películas de resina.

[0033] Se puede usar un acelerador de curado en conjunto con el agente de curado a base de amina para promover la reacción de curado entre las resinas epoxi y el agente de curado a base de amina. Los aceleradores de curado idóneos pueden incluir ureas sustituidas con alquilo y arilo (que incluyen urea dimetil aromática o alicíclica), y bisureas con base de toluendiamina o dianilina de metileno. Un ejemplo de bisurea es 4,4'-metileno bis(fenil dimetil urea), comercialmente disponible como Omicure U-52 o CA 152 en CVC Chemicals, que es un acelerador idónea para la diciandiamida. Otro ejemplo es 2,4-tolueno bis(dimetil urea), comercialmente disponible como Omicure U-24 o CA 150 en CVC Chemicals. El acelerador de curado puede estar presente dentro del rango de un 0,5% a un 3% del peso según el peso total de la composición de películas de resina.

Agentes de control de flujo

[0034] Se agregan rellenos inorgánicos en una forma particular (p.ej., polvo) a la composición de películas de resina como componente modificador de reología para controlar el flujo de la composición resinosa y evitar una aglomeración. Rellenos inorgánicos idóneos que se pueden usar en la composición de películas de resina incluyen talco, mica, carbonato de calcio, alúmina y sílice pirogénica. En un contexto, se usa sílice pirogénica hidrofóbica (p.ej., Cab-O-Sil TS-720) como relleno inorgánico. La cantidad de relleno inorgánico puede estar dentro del rango de un 1% a un 5% del peso según el peso total de la composición de películas de resina.

Aditivos opcionales

[0035] La composición de películas de resina puede incluir, además, uno o más aditivos opcionales que afecten una o más resistencias, como mecánica, eléctrica, óptica, al fuego, y/o las propiedades térmicas de la película resina curada o no curada. Los aditivos pueden comprender materiales que reaccionen químicamente con las resinas epoxi del sustrato compuesto que está en contacto con la película de resina o puede que no reaccione con ellos. Tales aditivos incluyen, entre otros, estabilizadores ultravioleta (UV), pigmentos/colorantes y materiales conductivos. Cuando se usan tales aditivos, su cantidad total es inferior a un 5% del peso según el peso total de la composición de películas de resina.

[0036] Ejemplos de estabilizadores UV que se pueden agregar a la composición de resinas incluyen hidroxitolueno butilado (BHT, en inglés); 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona (p.ej., UV- 9); 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina (p.ej., CYASORB® absorbedor de luz UV-1164); ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoico; n-hexadecil éster (p.ej., CYA- SORB® estabilizador de luz UV-2908); Pentaeritrol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato (p.ej., IRGAN- OX 1010). El estabilizador de luz líquido de aminas bloqueadas de Ciba Specialty Chemicals, tal como 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-ditertpentilfenol (p.ej., TINUVIN 328), Metil 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil sebacato (p.ej., TINUVIN 292). El ácido decanedioico, *bis*(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidinil éster (p.ej., TINUVIN 123), también se pueden usar como estabilizadores UV. Además, el óxido de nanozinc (n-ZnO, en inglés), p.ej., NanoSunGuard 3015, y las nanopartículas de óxido de titanio (n-TiO₂, en inglés) también se pueden usar como estabilizadores UV.

[0037] Los pigmentos y/o colorantes conocidos en la materia para agregar color a los sistemas resinosos se pueden agregar a la composición de películas de resina. Ejemplos de pigmentos y/o colorantes incluyen, entre otros, óxido de hierro rojo, cromo verde, negro de carbón y óxido de titanio. En un contexto, se agrega el pigmento

(blanco) de óxido de titanio a la composición de películas de resina. En otro contexto, se agrega pigmento de negro de carbón.

5 **[0038]** También se pueden agregar materiales conductivos en una forma particular, p.ej., partículas o copos, a la
 composición de películas de resina para impartir conductividad eléctrica a la última película de resina. Se ha
 descubierto que la combinación de la capa (u hoja) metálica y la(s) película(s) de resina que tiene(n) partículas o
 copos conductivos/os distribuidas/os genera una propiedad conductiva similar a la capa de metal pura. Por
 ejemplo, se puede alcanzar una resistencia superficial inferior a 20 mΩ, en algunos casos 5 mΩ, para una
 10 estructura de múltiples capas que tenga una o dos películas de resina conductivas combinadas con una capa/hoja
 de metal. Ejemplos de materiales conductivos idóneos incluyen metales tales como plata, oro, níquel, cobre,
 aluminio, bronce y otras aleaciones, en forma de copos o partículas. Materiales de carbono, tales como nanotubos
 de carbono (nanotubos de pared simple o múltiple), nanofibras de carbono y grafeno también se pueden usar
 como aditivos conductivos para impartir la conductividad eléctrica a la película de resina. Las nanofibras pueden
 15 tener diámetros de 70 a 200 nanómetros y una longitud de 50 a 200 micrones. Los nanotubos pueden tener un
 diámetro exterior de casi 10 nanómetros, una longitud de casi 10.000 nanómetros y una relación de aspecto (L/D)
 de casi 1000. Además, los aditivos conductivos también puede incluir partículas de negro de carbón (tales como
 Printex XE2 de DeGussa).

20 **[0039]** En ciertos contextos, los materiales conductivos de superficie de múltiples capas con la capa/hoja metálica
 combinada con películas de resina conductivas (teniendo aditivos conductivos dispersos) tienen la capacidad de
 mostrar una conductividad similar a la de los metales con una magnitud 1 a 2 veces mayor que la de las películas
 de resina conductivas solamente. Como tal, el material conductivo de superficie de múltiples capas proporciona
 una conductividad alta y tridimensionalmente uniforme al igual que el metal, lo que aportaría una mejora
 25 significativa a la protección de los compuestos contra EME, tanto LS como EMI.

25 **[0040]** Las Tablas 1A y 1B muestran diferentes contextos para la composición de películas de resina.

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLA A1

	Componentes	Contextos			
		1	2	3	4
5	Resinas epoxi multifuncionales				
	Resina epoxi fenol novolaca (p.ej., DEN 439, DEN 438L, DEN 431)	5-15%	5-15%	20-40%	40-55%
10	Tetraglicidiléter de metilendianilina (p.ej., MY 9663, MY 9655, 9634,	5-15%	5-15%	20-40%	40-55%
	Éter triglicidilo de aminofenol (p.ej. MY 0510, 600, 610)				3-10%
	Agente de endurecimiento				
15	Aducto de reacción previa de Bisfenol A, epoxi y elastómero	5-15%	5-15%		
	Polímero de acrilonitrilo butadieno		0,5-2%	0,5-2%	0,5-2%
	Elastómero de CTBN o CTB		0,5-2%	0,5-2%	0,5-2%
20	Partículas de CSR (25% del peso total) dispersas en diglicidil éter				
	Partículas de CSR			3-6%	3-6%
	Copolímeros de PES y PEES	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%	
25	Agentes de curado				
	Diciandiamida	0,5-5%	0,5-5%		0,5-5%
	Bisureas	0,5-3%	0,5-3%		0,5-3%
30	BF ₃				
	4,4'-DDS			5-30%	
	Rellenos inorgánicos				
35	Microesferas cerámicas (p.ej., Zeeospheres G-200)	5-15%	20-40%	20-40%	20-40%
	Agente de control de flujo				
	Sílice pirogénica	0,5-3%	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%
40	Estabilizadores/aditivos UV				
	Hidroxitolueno butilado (BHT)		0,5-3%		
	2-hidroxi-4-metoxi benzofenona (p.ej. UV-9)		0,5-3%		
45	Nanozinc ZnO				2-6%

50

55

60

65

	Componentes	Contextos			
		1	2	3	4
5	Resinas epoxi multifuncionales				
	Antioxidantes fenólicos	0,5-3%		0,5-3%	0,5-3%
10	Absorbedores UV de triazina o triazol	0,5-3%		0,5-3%	0,5-3%
	Líquido de aminas bloqueadas	0,5-3%		0,5-3%	
	Aditivos conductivos				
15	Copos de plata, cobre, Ag-Cu	40-70%		40-70%	
	Partículas de negro de carbón				
	Nanopartículas de carbono (p.ej., nanotubos de carbono, nanofibras de carbono)				
20	Pigmentos				
	TiO ₂	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%
25					
30					
35					
40					
45					
50					
55					
60					
65					

TABLA 1B

	Componentes	Contextos			
		5	6	7	8
5	Resinas epoxi multifuncionales				
	Resina epoxi fenol novolaca (p.ej., DEN 439, DEN 438L, DEN 431)	20-40%	20-40%	20-30%	20-40%
10	Tetraglicidiléter de metilendianilina (p.ej., MY 9663, MY 9655, 9634,				
	Éter triglicidilo de aminofenol (p.ej. MY 0510, 600, 610)				
	Agente de endurecimiento				
15	Aducto de reacción previa de Bisfenol A, epoxi y elastómero	10-20%		5-15%	
	Polímero de acrilonitrilo butadieno	0,5-2%		0,5-2%	
	Elastómero de CTBN o CTB	0,5-2%		0,5-2%	
20	Partículas de CSR (25% del peso total) dispersas en diglicidil éter				
	Partículas de CSR				
	Copolímeros de PES y PEES				
25	Agentes de curado				
	Diciandiamida	0,5-5%		0,5-5%	0,5-5%
	Bisureas	0,5-3%		0,5-3%	0,5-3%
30	BF ₃		0,5-1%		
	4,4'-DDS		5-30%		
	Rellenos inorgánicos				
35	Microesferas cerámicas (p.ej., Zeeospheres G-200)	10-30%	20-40%	20-40%	20-40%
	Agente de control de flujo				
	Sílice pirogénica	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%
40	Estabilizadores/aditivos UV				
	Hidroxitolueno butilado (BHT)				0,5-3%
	2-hidroxi-4-metoxi benzofenona (p.ej. UV-9)				0,5-3%
45	Nanozinc ZnO				

50

55

60

65

		Contextos			
Componentes		5	6	7	8
5	Resinas epoxi multifuncionales				
	Antioxidantes fenólicos		0,5-3%	0,5-3%	
10	Absorbedores UV de triazina o triazol		0,5-3%	0,5-3%	
	Líquido de aminas bloqueadas		0,5-3%		
	Aditivos conductivos				
15	Copos de plata, cobre, Ag-Cu				
	Partículas de negro de carbón			2-5%	2-5%
	Nanopartículas de carbono (p.ej., nanotubos de carbono, nanofibras de carbono)		1-3%	1-3%	
20	Pigmentos				
	TiO ₂	0,5-5%		0,5-5%	

25 **[0041]** En un contexto, la composición de películas de resina tiene la siguiente formulación, porcentajes de peso según el peso total de la composición: 20% a 25% de resina epoxi fenol novolaca; 20% a 25% de resina epoxi tetrafuncional; 10% a 15% de aducto de reacción previa, 1% a 3% de copolímero de PES y PEES, 25% a 35% de microesferas cerámicas; 1% a 5% de agente de curado a base de amina latente; 0,5% a 3% de acelerador de curado; 1% a 3% de rellenos inorgánicos; y opcionalmente 0,1 a 1% de pigmento de color.

30 **[0042]** En otro contexto, la composición de películas de resina tiene la siguiente formulación, porcentajes de peso según el peso total de la composición: 5% a 15% de resina epoxi fenol novolaca; 5% a 15% de resina epoxi tetrafuncional; 10% a 20% de aducto de reacción previa, 1% a 3% de copolímero de PES y PEES, 25% a 35% de microesferas cerámicas; 1% a 5% de agente de curado a base de amina latente; 0,5% a 3% de acelerador de curado; 1% a 3% de rellenos inorgánicos; y opcionalmente 45 a 70% de aditivos conductivos, tales como copos de plata o de plata-cobre o nanomateriales de carbono mencionados antes.

35 **[0043]** Se pueden agregar los componentes de la composición de películas de resina a un vaso de mezcla equipado para mezclar, calentar y/o enfriar los componentes. Además, también se pueden agregar uno más solventes orgánicos a la mezcla, según sea necesario, para facilitar la mezcla de los componentes. Ejemplos de tales solventes pueden incluir, entre otros, metil etil cetona (MEK, en inglés), acetona, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona. Una película de resina se forma posteriormente con la composición de películas de resina usando procesos de formación de películas convencionales.

40 **[0044]** Para facilitar la manipulación de la película de resina, se aplica la composición de películas de resina en un portador. Ejemplos no limitativos del portador puede incluir hojas fibrosas fabricadas de fibras de polímeros termoplásticos o de carbono, esterillas no trenzadas o irregulares, portadores de tejido, velos de carbono cubiertos con metal, etc. Ejemplos de esterillas no trenzadas, bases trenzadas o tejidas, pueden incluir esterillas de carbono, esterillas de polímeros y carbono cubierto con metal, vidrio o velos de vidrio polimérico. La esterilla no trenzada y la base trenzada o tejida se puede cubrir con cobre, aluminio, plata, níquel y otras aleaciones. Al curarla, la película de resina resultante muestra una alta densidad entrecruzada, una temperatura de transición vítrea (T_g) de \square 180 °C según lo medido por DSC, una dureza al lápiz de 7H o más de acuerdo con ASTM D-3363. Estas propiedades permiten que la película de resina curada muestra alta resistencia a decapantes de pintura convencionales (p.ej., soluciones decapantes de pintura de alcohol bencílico), así como a la radiación UV y el microagrietamiento. Se ha descubierto que, después de estar en contacto con una solución decapante de pintura de alcohol bencílico durante 7 días a temperatura ambiente (20 °C a 25 °C), la película superficial muestra menos de un 0,5% de absorción de fluido y la dureza al lápiz no se reduce con lápices de grado mayor a 2H. Además, se ha descubierto que la película de resina curada muestra una densidad de microgrietas inferiores a 0,3 grietas/pulgada² tras estar sujeta a una prueba de ciclado térmico de 2000X entre -55 °C a 71 °C. La película de resina curada muestra, además, una alta adherencia a recubrimientos de pintura normalmente usados para pintar estructuras aeroespaciales. La adherencia de la película de resina al recubrimiento de pintura es tal que la superficie pintada muestra prácticamente un 0% de pérdida de pintura tras estar sujeta a una prueba de adhesión de pintura de acuerdo con ASTM D3359 en una condición seca o húmeda (después de una inmersión en agua desionizada a 75 °F durante 7 días), estando o no sujeta a 1000 KJ/m² de exposición a radiación UVA.

65

EJEMPLOS

[0045] Los siguientes ejemplos sirven para dar contextos específicos de los materiales conductivos de superficie de acuerdo con la presente información, pero no tienen por objeto limitar el ámbito de la presente información de ninguna manera.

[0046] Se prepararon nueve películas de resina basadas en formulaciones (1 a 9) que se muestran en la Tabla 2. Todas las cantidades están en porcentaje de peso.

TABLA 2

Componentes	Concentraciones (% del peso)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Resina epoxi fenol novolaca		21,5	23,4	6,9	8,3	9,0	6,9		
Tetraglicidil 4,4'-diaminodifenilmetano	2,5	23,7	25,8	9,6	11,6	12,6	9,6	5,5	5,2
Aducto de reacción previa de Bisfenol A, epoxi y elastómero	18	14,1	6,2	11,4	13,8	14,6	11,4	46,1	43,4
Diglicidil éter de Bisfenol A con partículas de CSR (25% del peso)	7							11,6	10,6
Copolímeros de PES y PEES	1	1,4	1,9	0,6	0,8	0,9	0,6		
Diciandiamida (DICY)	1	3,4	3,7	1,4	1,6	1,8	1,4	2,3	2,17
4,4'-metilen bis(fenildimetilurea)	1	1,7	1,9	0,6	0,8	0,9	0,6	2,3	2,17
Microesferas cerámicas	9	31,1	33,8	4,6	5,5	6	4,6	23,1	21,7
Hidroxitolueno butilado (BHT)	0,5								1
2-hidroxi-4-metoxibenzofenona	0,5								1
Pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butil-hidroxifenil)benzotriazol						1			
Sílice pirogénica	1,2	2,5	2,7	1	1,5	1	1	3,3	3,86
Copos de plata	56			63	55	50			
Copos de Ag-Cu							63		
Negro de carbón									3,5
Pigmento TiO ₂	2,3	0,6	0,6	0,9	1,1	1,2	0,9	5,8	5,4
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0047] Se preparó cada película de resina agregando los componentes que se muestran en la Tabla 2 en un vaso de mezcla y mezclando los componentes usando una mezcladora de cizalladura de alta velocidad para laboratorio. Primero se agregaron las resinas epoxi. Se agregó MEK como solvente a la mezcla de resina epoxi, según lo necesario, para poder ajustar la reología y el contenido sólido de la composición. Posteriormente, se agregó el/los agente(s) de endurecimiento (aducto de reacción previa y/o copolímero de PES y PEES a las resinas epoxi. En ciertas películas superficiales (Formulaciones 4 a 7), también se agregaron aditivos conductivos (copos de plata o de Ag-Cu) al vaso de mezcla. Se agregaron, además, microesferas de cerámica, sílice pirogénica y estabilizadores UV (en algunas formulaciones) al vaso de mezcla. Se agregó el solvente MEK, según lo necesario, para controlar la viscosidad de la mezcla mencionada en casi 80% del peso en sólidos y los componentes de la composición se mezclaron durante 50 a 70 minutos a 1000 a 3000 rpm. La temperatura de la composición se mantuvo a casi 160 °F. Se agregó más MEK, según lo necesario, para impedir que la mezcla subiera por el eje mezclador.

[0048] Posteriormente se enfrió la mezcla a casi 120 °F y se agregaron los agentes de curado (diciandiamida (DicY) y Bisurea) a la composición. Luego se mezcló la composición hasta formar una solución homogénea. La temperatura de la mezcla, durante la adición de los agentes de curado, se mantuvo en casi 130 °F.

[0049] Para formar las películas de resina superficiales a partir de las composiciones mencionadas, se coló, desgasificó y depositó cada composición como una película. El colado se realizó a través de un medio de filtración EP-15. Se realizó la desgasificación de tal forma que el contenido sólido de la composición fue de casi un 80% del peso. Luego de ser colada y desgasificada, se cubrió la composición con un revestidor de película como una película con un peso superficial de casi 0,020 a 0,030 psf, y luego se secó para obtener menos de un 1% de sustancias volátiles en el peso. Se prensó un portador conductivo o de esterilla de poliéster no trenzado o irregular de vidrio seleccionado en una película de resina bajo presión ligera para incorporar el portador a la película.

[0050] Para formar el material conductivo de superficie de múltiples capas, las películas de resina formadas de las composiciones de resina de la Tabla 2 se combinaron con varias hojas metálicas para formar una estructura de tres capas (como se muestra en la FIG. 1) a través de un proceso de laminación de películas/hojas en una temperatura y presión idóneas. Luego se fabricaron paneles compuestos combinando el material conductivo de superficie de múltiples capas con una bandeja preimpregnada. Para cada panel, se colocó el material conductivo de superficie de múltiples capas sobre una herramienta, seguido de capas preimpregnadas (CYCOM 5276-1 de Cytec Industries Inc., productos preimpregnados de fibras de carbono/epoxi) para formar una bandeja preimpregnada. Luego se curó la bandeja preimpregnada con un material conductivo de superficie a una temperatura de casi 350 °F durante 2 horas a 80 psi en autoclave.

Evaluación de películas superficiales

[0051] La temperatura de transición vítrea (T_g) de las películas de resina curadas se determinó usando un analizador mecánico de DSC (TA 2910) modulado o térmico (TMA 2940, TA Instruments) con nitrógeno a una rampa de 10 °C/mín. dentro de un rango de temperatura de 30 °C a 230 °C.

Evaluación de paneles laminados compuestos

[0052] Se inspeccionaron los paneles compuestos de la superficie con el material conductivo de superficie de múltiples capas para buscar defectos (hoyos, agujeros) de apariencia en la superficie. Luego se evaluaron los paneles compuestos para ver su resistencia a decapantes de pintura, la adhesión de pintura seca o húmeda con o sin exposición UV, y resistencia a microgrietas.

Pruebas de resistencia a decapantes de pintura

[0053] Se midieron los paneles compuestos de superficie no pintados con resistencia a decapantes de pintura (dimensión de modelo de 2" x 2" con un espesor de 0,15 mm) midiendo la captación de fluidos de decapantes de pintura y el cambio de la dureza al lápiz en superficie durante el período de inmersión (hasta 168 horas a temperatura ambiente) de la solución decapante de pintura de alcohol bencílico (Cee Bee 2012A disponible en McGean o Turco 1270-6 disponible en Henkel) usada durante el proceso de decapado de pintura de la estructura compuesta aeroespacial. El peso de cada panel de prueba se midió antes y después de una inmersión en decapante de pintura a intervalos de 24, 48 y hasta 168 horas (7 días). La captación de fluidos de decapantes de pintura (cambio de peso durante el período de inmersión expresado en % de peso) del panel probado se midió con los mismos intervalos de la prueba hasta 168 horas (7 días) de inmersión.

[0054] La superficie de cada panel de prueba no pintado fue sometida a inmersión en la solución de decapante de pintura de alcohol bencílico por hasta 168 horas a temperatura ambiente y luego se probó para ver el cambio de dureza al lápiz durante el período de inmersión de acuerdo con ASTM D3363. ASTM D3363 se refiere a un Método de prueba estándar para determinar la dureza de superficie de una película de recubrimiento orgánico transparente y pigmentado en un sustrato. La escala de dureza al lápiz es la siguiente: 6B (la más blanda), 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H, 9H (la más dura). La dureza al lápiz del panel de prueba se midió antes y después de una inmersión en decapante de pintura a intervalos de 24, 48 y hasta 168 horas (7 días). La dureza al lápiz que cambie a un nivel superior a 2H en una inmersión de 24 horas no se considera que tiene una buena resistencia a decapantes de pintura.

Adhesión de pintura seca y húmeda con o sin exposición UV

[0055] La adhesión de pintura para rayados seca y húmeda de los paneles compuestos pintados (con una dimensión de modelo de 3" x 6" y 0,15 mm de espesor) de superficie con la película conductiva de superficie de múltiples capas, con o sin exposición UV antes de pintar, se midió de acuerdo con ASTM D3359. ASTM D3359 se refiere a un Método de prueba para evaluar la adhesión superficial de películas de recubrimiento a sustratos aplicando y retirando la cinta sensible a presión en los cortes hechos en la película (prueba de cinta para rayados cruzadas). Se expusieron los paneles de prueba curados a cero (sin UV), a 200 kJ/m² o 1000 kJ/m² de radiación ultravioleta (UV-A) de acuerdo con el Método de prueba 16 de la AATCC, Opción 3. El instrumento usado para probar la radiación UV es una Cámara climática Xenon, tal como Atlas CI3000 Fadeo Meter. Cada panel de prueba fue preparado (limpiado, con y sin lijado) y se les aplicó un recubrimiento externo de pintura decorativa que se usa en el pintado aeroespacial (pintura base epoxi seguida de una capa superficial de poliuretano). Posteriormente, se condujo una prueba de adhesión de pintura seca de acuerdo con ASTM D3359. Para conducir la adhesión de

pintura húmeda, se pintaron los paneles de prueba expuestos a UV y luego fueron inmersos en agua desionizada a 75 °F durante 7 días. La prueba de adhesión de pintura húmeda se condujo de acuerdo con ASTM D3359.

Mediciones de conductividad eléctrica

[0056] Se cortaron los paneles de prueba con material conductivo de superficie para formar cupones de prueba de casi 6 x 5 pulgadas y se midió su conductividad eléctrica o resistencia a superficies (en ohmios/cuadrado o miliohmios/cuadrado) usando un Ohmímetro digital de baja resistencia DLRO10X AVO® Ducter® con cuatro puntas de prueba.

[0057] Las Tablas 3 y 4 muestran las propiedades de la superficie y los resultados de las pruebas para los paneles de prueba con materiales de superficie de tres capas (película de resina/hoja metálica/película de resina) según las formaciones de películas de resina de la Tabla 2 y una hoja metálica sólida (de cobre o aluminio) como se especifica en las Tablas 3 y 4.

TABLA 3

Panel de prueba #		1	2	5	6	7
Película de resina # (de la Tabla 2)		Resina 1	Resina 1	Resina 4	Resina 4	Resina 4
Hoja metálica sólida (de Cu o Al)		Hoja de Cu	Hoja de Cu	Hoja de Cu	Hoja de Cu	Hoja de Al
Espesor de la hoja (µm)		35µm	5µm	35µm	5µm	18µm
Propiedades						
T_g (°C) de la película de resina		117	117	180	180	180
Resistencia superficial de la película de resina (mΩ/sq)		0,93	3,6	1,3	2,9	25
Resistencia de la hoja (mΩ/sq)		1,0	2,8	1,2	2,4	2,5
Resistencia a decapantes de pintura						
	Día 0	0	0	0	0	0
	Día 1	0,33	0,35	0,19	0,20	0,21

(continua)

	Resistencia a decapantes de pintura						
5		Día 2	0,55	0,57	0,23	0,24	0,25
		Día 3	0,71	0,75	0,27	0,29	0,28
		Día 4	0,90	0,93	0,31	0,33	0,35
10		Día 5	1,11	1,20	0,42	0,41	0,43
		Día 7	1,47	1,49	0,48	0,49	0,48
	Dureza al lápiz en superficie						
15		Día 0	9H	9H	9H	9H	9H
		Día 1	9H	9H	9H	9H	9H
		Día 2	9H	9H	9H	9H	9H
20		Día 3	9H	9H	9H	9H	9H
		Día 4	9H	9H	9H	9H	9H
		Día 5	7H	6H	9H	9H	9H
25		Día 7	4H	3H	9H	9H	9H
	Adhesión de pintura						
	Rayado seco c/UV	7 días	10+	10+	10+	10+	10+
30	Rayado húmedo c/UV	7 días	10+	10+	10+	10+	10+
	Rayado seco s/UV	7 días	10+	10+	10+	10+	10+
	Rayado húmedo s/UV	7 días	10+	10+	10+	10+	10+
35	Rayado húmedo s/UV		10+	10+	10+	10+	10+

TABLA 4

	Panel de prueba #		3	4	8	9
40	Película de resina # (de la Tabla 2)		Resina 2	Resina 2	Resina 8	Resina 8
	Hoja metálica sólida (de Cu o Al)		Hoja de Cu	Hoja de Cu	Hoja de Cu	Hoja de Cu
45	Espesor de la hoja (µm)		35µm	5µm	35µm	5mm
	Propiedades					
50	T_g (°C) de la película de		189	189	145	143
	Resistencia de la hoja (mΩ/sq)		0,92	3	1,4	2,4
	Resistencia a decapantes de pintura					
55		Día 0	0	0	0	0
		Día 1	0,20	0,21	0,54	0,38
		Día 2	0,25	0,26	0,85	0,80
60		Día 3	0,29	0,31	0,98	1,04
		Día 4	0,33	0,36	1,12	1,45
		Día 5	0,39	0,40	1,32	1,63
65		Día 7	0,44	0,45	1,65	1,82

(continua)

	Dureza al lápiz en superficie				
5		Día 0	9H	9H	9H
		Día 1	9H	9H	9H
		Día 2	9H	9H	9H
10		Día 3	9H	9H	8H
		Día 4	9H	9H	7H
		Día 5	9H	9H	4H
15		Día 7	9H	9H	HB
	Adhesión de pintura				
	Rayado seco c/UV	7 días	10+	10+	10+
20	Rayado húmedo c/UV	7 días	10+	10+	10+
	Rayado seco s/UV	7 días	10+	10+	10+
	Rayado húmedo s/UV	7 días	10+	10+	10+
25	Rayado húmedo s/UV		10+	10+	10+

[0058] Como se muestra en las Tablas 3 y 4, los paneles de prueba mostraron una excelente resistencia a los decapados de pintura y una alta dureza en superficie (> 7H). Los paneles mostraron también una excelente adhesión de pintura (10+ significa 0% de pérdida de pintura) en diversas condiciones de prueba (secas y húmedas, con o sin exposición UV).

[0059] Al consultar la Tabla 3, se ha descubierto que los paneles compuestos con materiales conductivos de superficie de tres capas (paneles de prueba 1 y 2, y 5 a 7) muestran una conductividad inesperada similar a la de los metales (menos de 5 mΩ/sq), con una magnitud 1 a 2 veces mayor que la de las películas de resina conductivas solamente (sin hoja metálica). Como tal, los materiales conductivos de superficie de tres capas proporcionan una conductividad alta y tridimensionalmente uniforme al igual que los metales. La conductividad similar a la de los metales de estos materiales conductivos de superficie de tres capas les permite proporcionar una buena protección contra LS y EMI.

Prueba de resistencia a microgrietas

[0060] Los paneles de prueba que se muestran en las Tablas 3 y 4 se pintaron y también se midió la resistencia al microagrietamiento de los paneles de prueba pintados (con una dimensión modelo de 4" x 6" y 0,15 mm de espesor). Los paneles de prueba pintados estuvieron sujetos a ciclado térmico entre -55 °C y 71 °C a ciclos de 2000X. Se examinó a superficie de cada panel de prueba tras el ciclado térmico con microscopio para ver la presencia de microgrietas después de estar expuestas a ciclos térmicos de 400X, 800X, 1200X, 1600X y 2000X. La densidad de grietas (cantidad de grietas de pintura en la superficie que se muestra en el área del panel de prueba) se usa para medir la resistencia a microgrietas del panel de prueba compuesto de superficie. La longitud máxima de las grietas debe ser inferior a 0,1 pulgada. Los resultados de la prueba de microgrietas después de los ciclos térmicos de 2000X se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de la prueba de ciclado térmico

	Panel de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	Película de resina # (de la Tabla 2)	Resin a 1	Resin a 1	Resin a 2	Resin a 2	Resin a 4	Resin a 4	Resin a 4	Resin a 8	Resin a 8
10	Tipo de hoja metálica sólida (Cu o Al): Espesor (µm)	Hoja de Cu (35 µm)	Hoja de Cu (5 µm)	Hoja de Cu (35 µm)	Hoja de Cu (5 µm)	Hoja de Cu (35 µm)	Hoja de Cu (5 µm)	Hoja de Al (18 µm)	Hoja de Cu (35 µm)	Hoja de Cu (5 µm)
15	Densidad de grietas (grietas/pulgada ²)	0,10	0,15	0,10	0	0	0,1	0,18	0,20	0,23

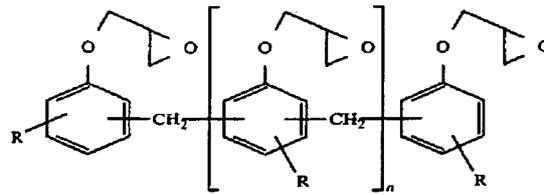
[0061] Como se muestra en la Tabla 5, los paneles de prueba con materiales conductivos de superficie de múltiples capas muestran una buena resistencia a microgrietas con una densidad de agrietamiento inferior a 0,3 grietas/pulgada².

[0062] Los términos "primero", "segundo", etc., no denotan aquí algún orden, cantidad o importancia, sino más bien se usan para distinguir un elemento de otro, y el término "un" o "una" no denotan aquí una limitación de cantidad, sino más bien denotan la presencia de al menos uno de los elementos de referencia. Los modificadores "aproximadamente" y "casi" usados en relación con una cantidad son inclusivos de valor establecido y tienen un significado dictado por el contexto, (p.ej., incluyen el grado de error asociado con la medición de la cantidad particular). El sufijo "(s)" tal como se usa aquí tiene por objeto incluir tanto el singular y plural del término que modifique, incluyendo así uno más de ese término (p.ej., el/los metal(es) incluye uno o más metales). Los rangos que se muestran aquí son inclusivos y se pueden combinar de forma independiente (p.ej., rangos de "hasta aproximadamente un 25% del peso o, más específicamente, aproximadamente un 5% a 20% del peso", son inclusivos de los puntos finales y todos los valores intermedios de los rangos, por ejemplo, "1% a un 10% del peso" incluye 1%, 2%, 3%, etc.

[0063] Aunque se describen diversos contextos aquí, se apreciará de la especificación que varias combinaciones de elementos, variaciones o mejoras puedan ser hechas por expertos en la materia y estén dentro del ámbito de la invención. Además, se pueden realizar muchas modificaciones para adaptar una situación o un material particular a las enseñanzas de la invención sin salirse del tema esencial. Por tanto, el objetivo es que la invención no se limite al contexto particular que se muestra como el mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluya todos los contextos que entren en el ámbito de las afirmaciones anexas.

Reivindicaciones

- 5 **1.** Un material eléctricamente conductivo de superficie capaz de proporcionar protección contra descargas eléctricas o interferencias electromagnéticas, siendo el material de superficie una estructura de múltiples capas que comprende:
- 10 (a) una capa eléctricamente conductiva con dos superficies opuestas, un espesor menor a 3 milímetros y una resistencia inferior a 10 mΩ;
- 10 (b) una película de resina formada en al menos una superficie de la capa conductora, donde la película de resina se forma con una composición curable que comprende:
- 15 una resina epoxi novolaca que tiene la funcionalidad epoxi de más de una; una resina epoxi trifuncional o tetrafuncional;
- 15 microesferas cerámicas;
- 15 un agente de curado a base de amina latente; rellenos inorgánicos particulares; y
- 20 al menos un agente de endurecimiento seleccionado de un grupo que consiste en: (i) un aducto de reacción previa formado por la reacción de una resina epoxi, un bisfenol y un elastómero; (ii) un copolímero de poliéter sulfona (PES) y polieteréter sulfona (PEES); (iii) partículas de caucho de núcleo-
envoltura (CSR); y otras combinaciones, y
- 20 al curarla, la película de resina tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de ≥ 180 °C y una dureza al lápiz en superficie superior a 7H según lo medido de acuerdo con ASTM D-3363.
- 25 **2.** El material eléctricamente conductivo de superficie de la afirmación 1, donde la película de resina tiene un peso de película en el rango de 0,01 a 0,03 psf.
- 30 **3.** El material eléctricamente conductivo de superficie de la afirmación 1 o 2, donde la capa conductiva tiene un espesor dentro del rango de 3 μm a 38 μm; o donde la capa conductiva es una hoja metálica con un espesor dentro del rango de 3 μm a 5 μm.
- 35 **4.** El material eléctricamente conductivo de superficie de acuerdo con alguna de las afirmaciones precedentes, donde la hoja metálica comprende metal seleccionado de cobre, aluminio, bronce u otras aleaciones.
- 40 **5.** El material eléctricamente conductivo de superficie de acuerdo con alguna de las afirmaciones precedentes, donde la película de resina muestra menos de un 0,5% de absorción de fluido y una reducción en la dureza no superior a lápices de grado 2H, después de estar en contacto con una solución decapante de pintura de alcohol bencílico durante 7 días a temperatura ambiente dentro del rango de 20 °C a 25 °C.
- 45 **6.** El material eléctricamente conductivo de superficie de acuerdo con alguna de las afirmaciones precedentes, donde la película de resina comprende, además, partículas o copos conductivos distribuidos en toda la película de resina.
- 50 **7.** El material eléctricamente conductivo de superficie de la afirmación 6, donde las partículas o los copos conductivos se forman con materiales conductivos seleccionados de: plata, oro, aluminio, cobre, bronce, carbono y otras combinaciones; o donde la resistencia a superficies de la estructura de múltiples capas es inferior a 5 mΩ.
- 55 **8.** El material eléctricamente conductivo de superficie de acuerdo con alguna de las afirmaciones precedentes, donde dos películas de resina se forman en superficies opuestas de la capa metálica, de tal forma que la capa metálica queda insertada entre las dos películas de resina.
- 60 **9.** El material eléctricamente conductivo de superficie de la afirmación 8, donde las dos películas de resina son diferentes en composición; o donde las dos películas de resina tienen la misma composición.
- 60 **10.** El material eléctricamente conductivo de superficie de acuerdo con alguna de las afirmaciones precedentes, donde la primera capa de resina muestra una densidad de microgrietas inferior a 0,3 grietas/pulgada² después de estar sujeta a una prueba de ciclado térmico de 2000X entre -55 °C y 71 °C.
- El material eléctricamente conductivo de superficie de acuerdo con alguna de las afirmaciones precedentes, donde la resina epoxi novolaca de la composición curable tiene la siguiente estructura:



5

10 donde R=H y n=0 a 5, la resina epoxi tetrafuncional es tetraglicidil 4,4'-diamino difenilmetano y la epoxi trifuncional es éter triglicidilo de aminofenol.

15 **11.** El material eléctricamente conductivo de superficie de acuerdo con alguna de las afirmaciones precedentes, donde al menos un agente de endurecimiento de la composición termoestable incluye un aducto de reacción previa formado por la reacción de elastómeros de diglicidiléter de tetrabromo Bisfenol A, bisfenol A y acrilonitrilo butadieno terminado en amina (ATBN) o acrilonitrilo butadieno terminado en carboxilo (CTBN); y/o

20 donde la composición curable comprende el aducto de reacción previa y un copolímero de PES y PEES como agente de endurecimiento; y/o

25 donde las microesferas cerámicas son microesferas huecas fabricadas de un material cerámico de sílice-alúmina y tienen un tamaño de partículas dentro del rango de 1 a 50 micrones; y/o

30 donde las resinas epoxi y las microesferas cerámicas conforman más de un 35% del peso total de la composición termoestable; y/o

35 donde la composición curable comprende, además, una bisurea como acelerador de curado.

40

13. Una cinta preimpregnada idónea para el Tendido automático de cintas (ATL, en inglés) o la Colocación automática de fibras (AFP, en inglés) que se deriva del material eléctricamente conductivo de superficie de acuerdo con alguna de las afirmaciones 1 a 12; dicha cinta conductiva preimpregnada con un ancho dentro del rango de 0,125 a 1.5 pulgadas (3,17 a 38,1 mm) o 6 a 12 pulgadas (152 a 305 mm).

45

14. Un método de fabricación de una estructura compuesta que comprende:

40 cintas preimpregnadas en un proceso de Tendido automático de cintas (ATL, en inglés) o Colocación automática de fibras (AFP), usando un sistema automatizado equipado con medios para dispensar y compactar las cintas preimpregnadas directamente en una superficie de moldeado para formar una estructura compuesta;

45 incorporando la cinta conductiva preimpregnada de la afirmación 13 en el proceso de ATL o AFP para que la cinta conductiva preimpregnada se posicione en una capa más externa al final de la estructura compuesta.

50

15. Una estructura compuesta que comprende:

55 un sustrato compuesto que comprende fibras de refuerzo impregnadas con una resina de matriz; y el material eléctricamente conductivo de superficie de alguna de las afirmaciones 1 a 12 formado en una superficie del sustrato compuesta de tal forma que la capa metálica se posicione entre la película de resina y el sustrato compuesto.

60

50

55

60

65

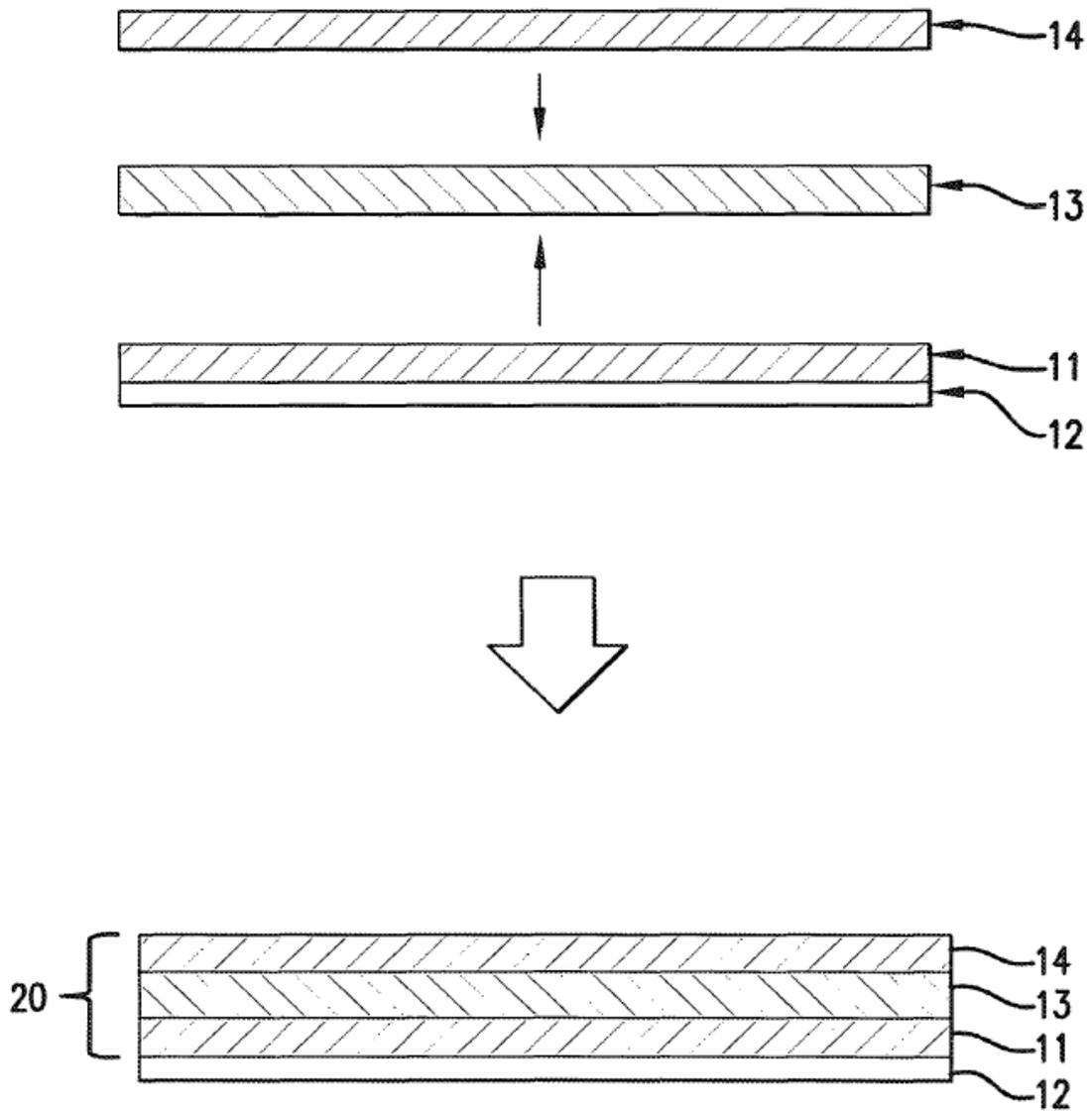


FIG. 1

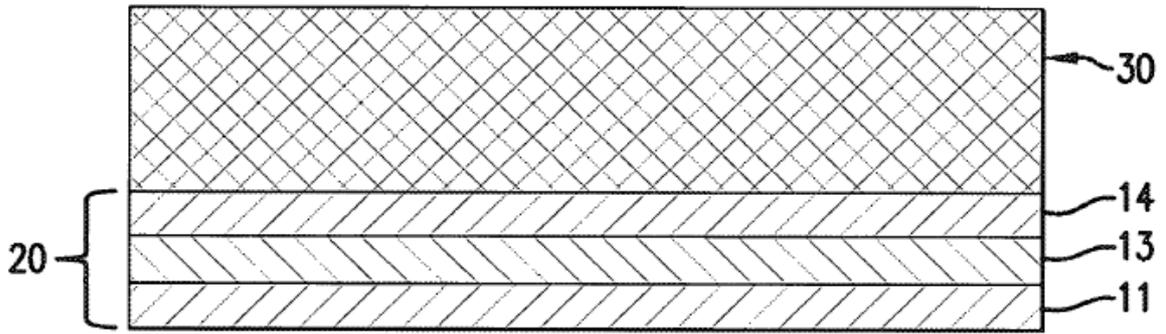


FIG.2