

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 603**

51 Int. Cl.:

H01B 13/00	(2006.01)	D06M 101/40	(2006.01)
H01B 1/02	(2006.01)		
C08J 5/06	(2006.01)		
H01B 1/04	(2006.01)		
D06M 11/74	(2006.01)		
B82Y 30/00	(2011.01)		
D06M 11/83	(2006.01)		
D06M 15/55	(2006.01)		
D06M 15/564	(2006.01)		
D06M 23/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2012 PCT/EP2012/074649**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO13083696**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2012 E 12795471 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2788542**

54 Título: **Fibra de carbono para materiales compuestos con conductividad mejorada**

30 Prioridad:

07.12.2011 EP 11192309

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

04.10.2017

73 Titular/es:

**TOHO TENAX EUROPE GMBH (100.0%)
Kasinostrasse 19-21
42103 Wuppertal, DE**

72 Inventor/es:

**WITZEL, SILKE;
WOHLMANN, BERND y
STÜSGEN, SILKE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 635 603 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fibra de carbono para materiales compuestos con conductividad mejorada

La invención se refiere a fibras de carbono con acabado conductivo, que llevan a una conductividad mejorada en caso de materiales compuestos reforzados con fibras. Además, se refiere a materiales compuestos reforzados con fibras con conductividad mejorada.

Para la mejora de la conductividad de materiales compuestos reforzados con fibras se conoce el uso de fibras de carbono, que están provistas de un recubrimiento de metal. Tales fibras y su producción se describen por ejemplo en el documento EP-A-0 149 763 A. Las fibras de carbono disponibles en el mercado con un recubrimiento de níquel llevan a una conductividad mejorada en caso de materiales compuestos producidos con ellas. Sin embargo, tales materiales compuestos a base de fibras de carbono recubiertas con níquel presentan la desventaja de un peso específico alto de la parte de níquel, necesaria para alcanzar una buena conductividad, que asciende al 30-40 % en peso, con respecto al peso de la fibra. Además, también es problemático el uso de fibras de carbono recubiertas con níquel debido a riesgos en cuanto a la salud y la seguridad.

En una alternativa, para la mejora de la conductividad de materiales compuestos a base de fibras de carbono se colocan redes de metal planas, por ejemplo, de cobre por ejemplo en forma de rejillas o tejidos sobre los materiales compuestos y/o se introducen en los materiales compuestos. Como materiales se emplean con frecuencia cobre o aluminio. Por ello, en comparación con los materiales compuestos a base de fibras de carbono recubiertas con níquel se pueden realizar pesos específicos menores con buena conductividad en dirección de extensión de las redes de metal. Sin embargo, la conductividad es insuficiente en perpendicular a la extensión de las redes de metal, es decir, en dirección del grosor de los materiales compuestos. Además, la capacidad de amoldamiento de tales redes de metal al producir componentes con geometrías curvadas a menudo no es satisfactoria.

También se conoce el empleo, para la mejora de la conductividad de materiales compuestos, de fibras de carbono que presentan una preparación de hilo, que contiene nanotubos de carbono ("carbon nanotubes" (CNT), Nanotubes). Un procedimiento para la producción de materiales compuestos poliméricos duroméricos a base de fibras, que presentan una preparación que contiene nanotubos se desvela por ejemplo en el documento WO 2010/007163. El documento US 2010/0260998 se refiere a formulaciones para preparaciones que contienen nanopartículas y a fibras que están provistas de una preparación en la que están dispersadas nanopartículas.

El documento US 2010/0104868 desvela fibras híbridas con un recubrimiento de varios componentes, produciéndose este recubrimiento por depósito simultáneo de nanopartículas y un metal por procesos electroforéticos o galvánicos. El depósito simultáneo lleva a que las nanopartículas se introduzcan en el metal y queden rodeadas por el metal y ambos estén adheridas a la superficie de la fibra, de modo que se obtiene una estructura mixta. Las fibras de carbono sobre cuya superficie está aplicada una capa de metal que contiene nanopartículas también se desvelan en el documento WO 2011/000394.

Aunque mediante las medidas conocidas se logra una mejora de la conductividad de materiales compuestos de fibras, existe la necesidad de mejoras adicionales con respecto a la conductividad de materiales compuestos reforzados con fibras de carbono.

Por ello, es objetivo de la presente invención poner a disposición fibras de refuerzo que lleven a una conductividad mejorada de los materiales compuestos producidos con las mismas. También es un objetivo de la presente invención poner a disposición materiales compuestos con conductividad mejorada.

El objetivo se resuelve por una fibra de carbono con acabado conductivo, que se compone de filamentos de fibra de carbono, que presentan un recubrimiento de metal, caracterizada por que los filamentos de fibra de carbono presentan una preparación a base de al menos un aglutinante polimérico, que se encuentra sobre el recubrimiento de metal, que contiene nanopartículas conductivas y por que la concentración del recubrimiento de metal asciende a del 8 al 25 % en peso y la concentración de las nanopartículas conductivas, a del 0,1 al 1 % en peso, respectivamente con respecto al peso de la fibra de carbono provista del recubrimiento de metal y preparación.

Se ha demostrado que con fibras de carbono recubiertas de tal forma se obtienen materiales compuestos que presentan una conductividad mejorada con un peso específico al mismo tiempo aceptable, que con respecto a los materiales compuestos conocidos, basados en fibras de carbono recubiertas con níquel, se puede reducir aproximadamente un 25 %. Además, se ha comprobado que se puede aumentar, en particular, la conductividad de volumen, es decir, la conductividad en dirección del grosor de los materiales compuestos, esencialmente con respecto a materiales compuestos conocidos, en los que, por ejemplo, están colocadas redes de cobre para la mejora de la conductividad.

La fibra de carbono con acabado conductivo de acuerdo con la invención se puede basar en hilos de fibra de carbono habituales, es decir, se puede tratar de un hilo de filamentos de fibra corta o de un hilo de filamentos sin fin. En el caso de que el hilo se componga de filamentos sin fin, la cantidad de filamentos preferentemente se puede encontrar en el intervalo de 3000 a 48000 filamentos y de forma especialmente preferente en el intervalo de 6000 a 24000 filamentos. Asimismo se prefieren hilos con un título en el intervalo de 200 a 32000 tex y se prefieren

especialmente hilos con un título en el intervalo de 400 a 16000 tex. Con respecto a las propiedades mecánicas de la fibra de carbono, es decir, con respecto a su resistencia y módulo, se puede recurrir a fibras de carbono habituales. Asimismo, la fibra de carbono se puede basar en hilos que se obtuvieron de productos precursores de brea, poliacrilonitrilo, lignina o viscosa.

- 5 En el caso del metal que compone el recubrimiento de metal se puede tratar de níquel, cobalto, cobre, platino, estaño, cadmio, cinc, plata, oro, etc. o de aleaciones de al menos dos de estos metales. También pueden estar aplicados distintos metales en diferentes capas sobre los filamentos de fibra de carbono. Preferentemente se trata de cobre en el caso del metal que compone el recubrimiento de metal.

- 10 Para una buena conductividad de las fibras de carbono de acuerdo con la invención es importante que el recubrimiento de metal cubra de manera uniforme y continua la superficie del filamento. Los grosores habituales del recubrimiento de metal se encuentran en el intervalo de 0,01 a 0,5 μm . En el marco de la presente invención se prefiere una concentración del recubrimiento de metal del 10 al 25 % en peso. De forma especialmente preferente, la concentración del recubrimiento de metal se encuentra en el intervalo del 10 al 20 % en peso con respecto al peso de la fibra de carbono provista de recubrimiento de metal y preparación. En el caso de concentraciones de metal de este tipo, por un lado se garantiza un buen manejo de las fibras de carbono, por otro lado, los materiales compuestos se pueden producir con alta conductividad con un peso específico bajo.

- 15 En el caso de las nanopartículas conductoras, por ejemplo, se puede tratar de nanotubos o Carbon-Nanotubes (CNT), nanovarillas, nanoanillos, nanocalotas de carbono, fulerenos, *Carbon Nanobuds* (nanobrotos de carbono), grafenos o de nanopartículas de metales de transición, que preferentemente presentan un diámetro en el intervalo de 0,4 a 100 nm. Preferentemente, las nanopartículas conductoras contenidas en la preparación son nanotubos de carbono o Carbon-Nanotubes, que pueden tener una o varias paredes. Las nanopartículas conductoras contribuyen de manera decisiva a la mejora de la conductividad de materiales compuestos. En particular, llevan a una mejora de la conductividad de volumen de los materiales compuestos producidos con la fibra de carbono de acuerdo con la invención, con acabado conductor. Se ha mostrado que en la producción de materiales compuestos con las fibras de carbono de acuerdo con la invención, las nanopartículas conductoras migran al menos parcialmente de la preparación al material de matriz, allí se distribuyen y de esta manera llevan a una mejora de la conductividad. En una forma de realización preferente, la concentración de las nanopartículas conductoras asciende a del 0,1 al 0,5 % en peso con respecto al peso de la fibra de carbono provista de recubrimiento de metal y preparación.

- 20 La preparación que se encuentra sobre las fibras de carbono recubiertas de metal se basa en al menos un aglutinante polimérico, en el que están incluidas las nanopartículas conductoras. Con respecto al al menos un aglutinante polimérico se puede recurrir a los componentes usados habitualmente para preparaciones de fibras de carbono, tales como, por ejemplo, resinas que reaccionan hasta dar polímeros duroméricos o polímeros termoplásticos. De manera preferente, la preparación comprende al menos una resina epoxídica y/o al menos una resina de poliuretano. Con respecto al tipo y a la naturaleza del material de matriz, que junto con las fibras de carbono de acuerdo con la invención se procesan hasta dar materiales compuestos, la preparación puede contener otros componentes, tales como, por ejemplo, otras resinas que reaccionan hasta dar polímeros duroméricos o componentes termoplásticos, tales como, por ejemplo, poliamidas, polihidroxiéteres o resinas de poliuretano termoplástico, que también pueden estar presentes en forma de partículas finas.

- 25 La invención también se refiere a un procedimiento para la producción de las fibras de carbono con acabado conductor de acuerdo con la invención para materiales compuestos con conductividad mejorada, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas de procedimiento:

- 30 a) disponer una fibra de carbono que se compone de filamentos de fibra de carbono,
- 35 b) llevar a cabo un proceso de recubrimiento para el depósito de un metal en forma de un recubrimiento de metal sobre los filamentos,
- 40 c) aplicación de una preparación sobre los filamentos provistos del recubrimiento de metal, conteniendo la preparación nanopartículas conductoras,

realizándose las etapas b) y c) de tal manera que la concentración del recubrimiento de metal asciende a del 8 al 25 % en peso y la concentración de las nanopartículas conductoras, a del 0,1 a 1 % en peso, respectivamente con respecto al peso de la fibra de carbono provista de recubrimiento de metal y preparación.

- 45 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo como procedimiento de dos pasos, en el que, por ejemplo, una fibra de carbono no tratada en primer lugar se dota de un recubrimiento de metal y después del recubrimiento preferentemente se enrolla sobre una bobina. En una etapa de procedimiento posterior, entonces la fibra de carbono provista de un recubrimiento de metal se puede pasar por un baño de preparación que, por ejemplo, contiene una dispersión acuosa del aglutinante polimérico así como de las nanopartículas conductoras.

- 50 De manera preferente, el recubrimiento de metal y la aplicación de la preparación, sin embargo, tienen lugar en un proceso continuo directamente uno tras otro, es decir, las etapas de procedimiento a) a c) se llevan a cabo una tras otra en un proceso continuo. A este respecto, el proceso de recubrimiento para el depósito de un metal sobre los

filamentos puede comprender etapas de lavado y secado, que preceden al recubrimiento o depósito del metal o siguen al recubrimiento o depósito del metal.

5 En el caso del proceso de recubrimiento para el depósito de un metal en forma de un recubrimiento de metal sobre los filamentos de la fibra de carbono se trata preferentemente de un proceso de galvanización. Tales procesos de galvanización para la aplicación de recubrimientos de metal sobre fibras de carbono se describen por ejemplo en el documento EP-A-0 149 763 A o en el artículo Y. X. Gan "Electrolytic Metallic Coatings for Carbon Fibers", Materials and Manufacturing Processes, Vol. 9, N.º 2, 263-280, 1994, Marcel Dekker Inc.

10 En el caso de los metales aplicados como recubrimiento en la etapa de procedimiento b) se puede tratar de los metales o aleaciones de metales mencionados anteriormente. Preferentemente, en la etapa de procedimiento b) se aplica cobre sobre los filamentos de la fibra de carbono. En este caso, el cobre se aplica preferentemente de un baño de electrolitos acuoso que contiene sulfato de cobre añadiendo tartratos como complejantes. Preferentemente se lava la fibra de carbono que abandona el baño de electrolitos y provista de un recubrimiento de metal para eliminar el exceso de electrolitos y sustancias poco adheridas y posteriormente se seca en un secador.

15 Para la aplicación de la preparación sobre la fibra de carbono recubierta con metal de acuerdo con la etapa de procedimiento c) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede recurrir a medidas conocidas. Por ejemplo, la preparación se puede aplicar por impregnación de la fibra de carbono recubierta con metal con una masa fundida o solución del aglutinante polimérico que contiene las nanopartículas conductivas. Preferentemente, la etapa de procedimiento c) de la aplicación de la preparación es una etapa de impregnación, en la que los filamentos de fibra de carbono se impregnan con una dispersión acuosa que contiene el aglutinante polimérico y las nanopartículas conductivas. Preferentemente, las nanopartículas conductivas contenidas en la preparación son nanotubos de carbono (Carbon-Nanotubes).

20 Después de la impregnación se seca la fibra de carbono provista ahora de la preparación. A este respecto ha resultado ser especialmente adecuada una temperatura de secado en el intervalo de 100 a 160 °C.

25 Mediante las fibras de carbono con acabado conductivo de acuerdo con la invención se pueden producir materiales compuestos o componentes de materiales compuestos que presentan una alta conductividad y, en particular, una alta conductividad de volumen con un peso específico al mismo tiempo bajo. Por ello, la presente invención también se refiere a un material compuesto reforzado con fibras de este tipo, que comprende fibras de carbono con acabado conductivo que se componen de filamentos de fibra de carbono, estando los filamentos de fibra de carbono recubiertos con un metal, es decir, presentando un recubrimiento de metal, y una matriz basada en polímero, encontrándose el porcentaje en volumen de las fibras de carbono en el material compuesto en el intervalo del 30 al 70 % en volumen, y estando el material compuesto reforzado con fibras caracterizado por que además contiene nanopartículas conductivas, que están dispersadas al menos parcialmente en la matriz, encontrándose la concentración del metal en el material compuesto en el intervalo del 2,5 al 30 % en peso, con respecto al peso de las fibras de carbono contenidas en el material compuesto, y la concentración de las nanopartículas conductivas en el material compuesto, en el intervalo del 0,04 al 0,65 % en peso.

35 En el caso de la matriz basada en polímero se puede tratar de una matriz de un termoplástico o un durómero. Preferentemente se trata en el caso de la matriz basada en polímero de una matriz de resina epoxídica que, sin embargo, también puede contener aditivos habituales para materiales compuestos, tales como, por ejemplo, partículas termoplásticas para aumentar la resistencia al impacto del material compuesto.

40 La invención se explica mediante las siguientes figuras y ejemplos así como ejemplos comparativos. En el marco de la presente invención se emplean para ello los siguientes métodos de análisis y medición:

Concentración del recubrimiento de metal así como la concentración de las nanopartículas conductivas sobre los filamentos de la fibra de carbono:

45 La concentración del recubrimiento de metal así como la concentración de las nanopartículas conductivas sobre los filamentos de la fibra de carbono se determina aplicando la norma EN ISO 10548.

A este respecto en primer lugar según el procedimiento A de la norma EN ISO 10548 mediante extracción Soxhlet se elimina la preparación de la fibra de carbono. Por un análisis termogravimétrico del extracto en atmósfera de nitrógeno entonces se determina la concentración de nanopartículas conductivas.

50 Después de retirar la preparación de la fibra de carbono conductiva, según el procedimiento B de la norma EN ISO 10548 por oxidación química por vía húmeda con una mezcla de ácido sulfúrico/peróxido de hidrógeno se retira el recubrimiento de metal sobre los filamentos de fibra de carbono y se calcula la concentración del recubrimiento de metal volviendo a pesar después del secado del residuo de fibra de carbono.

Producción de laminados para probetas para determinar la conductividad:

55 La producción de los laminados tuvo lugar siguiendo el procedimiento A descrito en la norma EN 2565 (procedimiento de colocación en húmedo). Para la producción de las mallas de fibra de carbono se enrolló hilo de

5 fibra de carbono sobre una placa de bobinado con dos moldes paralelos y opuestos en los lados de la placa de bobinado con dos almas laterales para la limitación de la anchura de bobinado con tensión de hilo constante. Durante el enrollamiento se impregnó el hilo de fibra de carbono con resina precalentada (sistema de resina RTM6; empresa Hexcel). La impregnación tuvo lugar mediante impregnación con cilindros, ajustándose la cantidad de resina que se debía aplicar mediante una rasqueta. El bobinado de la placa tuvo lugar con un gramaje de fibra de aproximadamente 300 g/m² por estrato como magnitud objetivo. La cantidad de estratos resultó entonces del grosor pretendido de la probeta, pretendiéndose un contenido de resina del 40 % en volumen.

10 En el siguiente tratamiento, las dos estructuras de laminado dispuestas en las superficies opuestas se endurecieron con fibras de carbono dispuestas unidireccionalmente en dirección 0° durante dos horas a 180 °C y con una presión de 10 bar en el autoclave. El uso de tejidos de absorción para absorber el exceso de resina al igual que el corte de las estructuras de laminado en los lados frontales de la placa de bobinado después de alcanzar el periodo de aplicación para la reducción de tensiones internas son otras medidas para alcanzar la calidad requerida de las placas de prueba CFK de la norma EN2565, debiendo ajustarse todas las etapas de tal manera unas con respecto a otras que el porcentaje de resina del laminado acabado se encuentre lo más cerca posible del 40 ± 4 % en volumen.

15 De los laminados obtenidos se recortaron probetas para la determinación de la conductividad. Además se tomaron muestras de los laminados para la generación de imágenes de secciones metalográficas e imágenes de microscopio electrónico de barrido, así como para la determinación del porcentaje en volumen de fibra y las concentraciones del recubrimiento de metal.

Determinación de la conductividad:

20 La determinación de la conductividad tuvo lugar a través de la determinación de la resistencia eléctrica siguiendo la norma DIN EN ISO 3915.

De los laminados producidos respectivamente se pusieron a disposición en cada caso tres probetas con las dimensiones 140x10mm. En las probetas 1, como está representado en la figura 1, respectivamente se marcaron tres superficies de contacto 2, 3, 4 con una superficie respectiva de 200 mm².

25 Para la mejora de los contactos eléctricos posteriormente de las superficies de contacto 2, 3, 4 del grosor de la probeta sucesivamente se retiró un 5 % del grosor inicial con una máquina fresadora. Sobre las superficies de contacto 2, 3, 4 tratadas de esta manera se aplicó una capa de plata de contacto de un grosor aproximado de 10 µm y a continuación se determinó su grosor con un reloj medidor del grosor.

30 La resistencia eléctrica R se determinó de acuerdo con los puntos de medición en las figuras 2a y 2b empleando el procedimiento de cuatro polos, como se exige por la norma DIN EN ISO 3915, con un multímetro 5 (por ejemplo, modelo Keithley 2000).

La resistencia ρ eléctrica específica, expresada en ohmio centímetros [Ω cm], se calculó según la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} [\Omega \text{ cm}], \quad (I)$$

35 con:

ρ = resistencia eléctrica específica [Ω cm];

R = resistencia medida [Ω];

A = grosor x anchura de la probeta [cm²];

40 L = 11,5 cm (= distancia de las pinzas de medición, es decir, el tramo a lo largo de la probeta en el que está aplicada la resistencia que se debe medir).

La conductividad σ en [S/m] se calcula del valor inverso de la resistencia eléctrica específica:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} [\text{S/m}] \quad (II)$$

45 La conductividad, que se ha establecido por la disposición de medición 1 representada en la figura 2a, en la que los electrodos se encontraban por tanto en las superficies de contacto 2, 3 en los extremos de la probeta y en la misma superficie de la probeta, es una medida de la conductividad en dirección de la fibra de la probeta. En cambio, la conductividad, que se ha establecido por la disposición de medición 2 representada en la figura 2b, en la que los electrodos se encontraban por tanto en las superficies de contacto 2, 4 en los extremos de la probeta y en diferentes superficies de la probeta, es una medida de la conductividad transversalmente a la dirección de la fibra, es decir, en dirección del grosor de la probeta y, con ello, es una medida de la conductividad de volumen.

50 Porcentaje en volumen de fibra y concentración del recubrimiento de metal en el material compuesto:

El porcentaje en volumen de las fibras de carbono puras en el material compuesto así como su masa en la probeta se establece según la norma EN ISO 10548, procedimiento B, por extracción mediante ácido sulfúrico/peróxido de hidrógeno.

- 5 En otra etapa se establece por determinación electrogravimétrica del extracto así obtenido, que contiene cobre en forma de iones, la masa de cobre que estaba contenida en la probeta. Con la masa de las fibras de carbono contenidas en la probeta resulta la concentración del metal en el material compuesto, con respecto al peso de la fibra de carbono pura contenida en el material compuesto.

Ejemplo 1:

- 10 Se dispuso un hilo de filamento de fibra de carbono no tratado y seco con un título de hilo de 800 tex y 12000 filamentos. El hilo de filamento de fibra de carbono se recubrió con cobre según el procedimiento galvánico descrito en el artículo de Y. X. Gan "Electrolytic Metallic Coatings for Carbon Fibers", Materials and Manufacturing Processes, Vol. 9, N.º 2, 263-280, 1994, Marcel Dekker Inc. El procedimiento se llevó a cabo usando un baño de sulfato de cobre atemperado a 23 °C con adición de tartrato de sodio y potasio con una composición del baño de electrolitos de 15 80 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 100 g de $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 30 g de K_2CO_3 y 1 litro de H_2O . El hilo de filamento de fibra de carbono no tratado se guio sobre un primer cilindro de cátodo dispuesto fuera del baño galvánico y posteriormente dentro del baño galvánico sobre una primera barra esparcidora móvil (barra de latón) y a este respecto se pasó junto a un ánodo de cobre situado en el baño. Posteriormente, el hilo de filamento de fibra de carbono provisto ya parcialmente de un recubrimiento de metal se guio sobre un segundo cilindro de cátodo 20 dispuesto fuera del baño galvánico y después nuevamente en el baño galvánico sobre barras esparcidoras móviles se pasó junto al ánodo de cobre dentro del baño galvánico. La velocidad del hilo ascendió a 0,3 m/min. Por una fuente de tensión conectada a los cátodos y al ánodo de cobre se puso a disposición una tensión de corriente de 15 V.

- 25 Después de aplicar el recubrimiento de metal se guio el hilo de filamento de fibra de carbono provisto de cobre por un baño de lavado que contenía agua para eliminar por lavado el exceso de electrolito. Posteriormente, el hilo de filamento de fibra de carbono recubierto atravesó un secador.

Después del secado, el hilo de filamento de fibra de carbono recubierto se guio para la aplicación de la preparación por un baño con una dispersión acuosa, que contenía como componentes sólidos una composición de resina de poliuretano así como nanotubos de carbono de varias paredes. El porcentaje de sólidos de la dispersión ascendió al 5 % en peso. El baño estaba atemperado a una temperatura de 23 °C.

- 30 La dispersión contenida en el baño de preparación se obtuvo por juntando dos dispersiones iniciales. La primera dispersión inicial comprendía una resina de poliuretano basada en poliéster con un intervalo de reblandecimiento 180-185 °C (Vondic 1230 NE; empresa Daininpon Ink & Chemicals) como dispersión en agua. La primera dispersión inicial se diluyó con respecto al contenido de sólidos de tal manera que resultó una concentración de sólidos del 1 % en peso.

- 35 La segunda dispersión inicial tenía un contenido de sólidos de aproximadamente el 26 % en peso de un polímero de uretano basado en poliéster, que estaba modificado con el 5 % en peso de nanotubos de carbono. La segunda dispersión inicial se diluyó con respecto a su contenido de sólidos de tal manera que resultó una concentración de sólidos del 4 % en peso.

- 40 La primera y segunda dispersión inicial se mezclaron de tal manera que los contenidos de sólidos de la dispersión resultante, es decir, la resina de poliuretano basada en poliéster (Vondic 1230 NE), por un lado, así como el polímero de uretano basado en el poliéster y los nanotubos de carbono, por otro lado, se encontraban en una relación de 20:80.

Tras el paso por el baño que contenía la dispersión acuosa de la preparación, el hilo ahora también provisto de la preparación se secó a una temperatura de 150 °C.

- 45 El hilo obtenido de fibra de carbono provisto de preparación y recubrimiento de cobre presentó un contenido de cobre del 13,14 % en peso y una concentración de nanotubos de carbono del 0,13 % en peso, respectivamente con respecto al peso de la fibra de carbono provista de recubrimiento de cobre y preparación. El porcentaje de preparación de la fibra de carbono se encontraba en el 3,51 % en peso.

Ejemplo 2:

- 50 Se procedió como en el ejemplo 1. Apartándose del ejemplo 1 se aplicó a los cátodos y al ánodo de cobre una tensión de 4,5 V.

- 55 Para la aplicación de la preparación se empleó como primera dispersión inicial una dispersión con una composición de resina epoxídica que comprendía una primera resina epoxídica H1 y una segunda resina epoxídica H2, ascendiendo la relación de peso de las resinas H1 y H2 a 1,2. La primera resina epoxídica H1 tenía un valor epoxi de aproximadamente 2000 mmol/kg y un peso molecular medio M_n de 900 g/mol y era sólida a temperatura

ambiente; la segunda resina epoxídica H2 tenía un valor epoxi de aproximadamente 5400 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de <700 g/mol y era líquida a temperatura ambiente. La primera dispersión inicial se diluyó a un porcentaje de resina del 2,2 % en peso.

- 5 La segunda dispersión inicial tenía un contenido de sólidos de aproximadamente el 6,2 % en peso de un polihidroxiéter, nanotubos de carbono así como tensioactivos en relación 60:30:10. También la segunda dispersión inicial se diluyó a un contenido de sustancia sólida del 2,2 % en peso.

La primera y segunda dispersión inicial se mezclaron de tal manera que los contenidos de sólidos de la dispersión resultante, es decir, H1 y H2 por un lado, así como polihidroxiéter, nanotubos de carbono así como tensioactivos por otro lado, estaban presentes en una relación 50:50.

- 10 El hilo obtenido de fibra de carbono provisto de preparación y recubrimiento de cobre presentó un contenido de cobre del 11,45 % en peso y una concentración de nanotubos de carbono del 0,27 % en peso, respectivamente con respecto al peso de la fibra de carbono provista de recubrimiento de cobre y preparación. El porcentaje de preparación de la fibra de carbono se encontraba en el 2,1 % en peso.

Ejemplo 3:

- 15 Se procedió como en el ejemplo 2. Apartándose del ejemplo 2, la primera dispersión inicial se diluyó a una concentración del 1,5 % en peso.

La primera y segunda dispersión inicial se mezclaron de tal manera que los contenidos de sólidos de la dispersión resultante, es decir, H1 y H2 por un lado, así como polihidroxiéter, nanotubos de carbono así como tensioactivos por otro lado, estaban presentes en una relación 50:50.

- 20 El hilo obtenido de fibra de carbono provisto de recubrimiento de cobre y preparación presentó un contenido de cobre del 10,7 % en peso y una concentración de nanotubos de carbono del 0,12 % en peso, respectivamente con respecto al peso de la fibra de carbono provista de recubrimiento de cobre y preparación. El porcentaje de preparación de la fibra de carbono se encontraba en el 0,94 % en peso.

Ejemplo comparativo 1:

- 25 Sobre un hilo de fibra de carbono de acuerdo con el ejemplo 1 se aplicó un recubrimiento de cobre, como está descrito en el ejemplo 1, así como a continuación una preparación. Apartándose del ejemplo 1, el baño de preparación, sin embargo, solo contenía la primera dispersión inicial con la composición de resina epoxídica como está indicado en el ejemplo 2. La concentración de sólidos de la dispersión ascendió al 4,3 % en peso.

- 30 El hilo obtenido de fibra de carbono provisto de preparación y recubrimiento de cobre presentó un contenido de cobre del 13,22 % en peso, con respecto al peso de la fibra de carbono provista de recubrimiento de cobre y preparación. El porcentaje de preparación de la fibra de carbono se encontraba en el 2,81 % en peso.

Ejemplos 4 a 6 y ejemplos comparativos 2 a 5:

- 35 De los hilos de fibra de carbono producidos de acuerdo con los ejemplos 1 a 3 y de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 según el procedimiento descrito anteriormente se produjeron laminados y probetas y para estos laminados o probetas se establecieron las propiedades del material, tales como, en particular, la conductividad (ejemplos 4 a 6; ejemplo comparativo 2). Además se produjeron y estudiaron correspondientes laminados con la siguiente configuración:

Ejemplo comparativo 3: Como fibra de refuerzo se empleó una fibra de carbono convencional con una preparación a base de resina de poliuretano sin nanopartículas (Tenax HTS40 F13 12K; empresa Toho Tenax Europe GmbH).

- 40 **Ejemplo comparativo 4:** Como fibra de refuerzo se empleó una fibra de carbono convencional con una preparación a base de resina de poliuretano (Tenax HTS40 F13 12K; empresa Toho Tenax Europe GmbH). En la producción del laminado se laminó un tejido de cobre del tipo Astrostrike CU015 (empresa Astrostrike) con un gramaje de 73 g/m² sobre una de las superficies del laminado. Sobre esta superficie se encontraban las superficies de contacto para el establecimiento de la conductividad en dirección de la fibra de la probeta (disposición de medición 1; Fig. 2a).

- 45 **Ejemplo comparativo 5:** Como fibra de refuerzo se empleó una fibra de carbono disponible en el mercado con un recubrimiento de níquel y una preparación a base de poliuretano (Tenax HTS40 A23 12K; empresa Toho Tenax Europe GmbH). La preparación no contenía ninguna nanopartícula. La fibra de carbono recubierta con níquel presentaba una concentración de níquel aproximadamente del 30 % en peso, con respecto al peso de la fibra de carbono provista de recubrimiento de níquel y preparación.

- 50 Las propiedades de los laminados obtenidos están expuestas en las tablas 1 y 2.

Tabla 1:

	Cantidad de estratos del laminado	FVA [%] ¹⁾	Densidad del laminado [g/cm ³]	Grosor del laminado [mm]	Concentración del rec. de metal (con respecto a fibra de C no tratada)	Concentración de CNT en el laminado ²⁾
Ejemplo 4	8	41,89	1,61	2,1927	15,66	0,07
Ejemplo 5	8	52,36	1,58	2,1865	13,2	0,20
Ejemplo 6	8	54,54	1,62	3,1122	12,1	0,09
Ejemplo comparativo 2	8	47,23	1,54	2,3292	15,66	
Ejemplo comparativo 3	8	65,15	1,56	2,0238		
Ejemplo comparativo 4	8	64,12	1,60	2,0161	n.a. ³⁾	
Ejemplo comparativo 5	14	45,98	2,01	2,4581	45	

¹⁾ FVA = porcentaje de volumen de fibra en el laminado [%]

²⁾ CNT =nanotubos de carbono (carbon nano tubes)

³⁾ n.a.: uso de tejido de CU

Tabla 2:

	Resistencia espec. [$\Omega \cdot \text{cm}$]		Conductividad [S/m] [S/m]		Conduc. espec. [%] (normal, en fibra de C conv.)		Conduc. espec. [%] (normal, en fibra de C conv. + 60 % en vol. FVA)	
	Disposición de medición 1	Disposición de medición 2	Disposición de medición 1	Disposición de medición 2	Disposición de medición 1	Disposición de medición 2	Disposición de medición 1	Disposición de medición 2
Ejemplo 4	0,0020	0,0023	51243	42981	205	224	320	349
Ejemplo 5	0,0021	0,0022	46792	44650	188	233	233	290
Ejemplo 6	0,0027	0,0034	37405	29317	484	566	550	642
Ejemplo comparativo 2	0,0027	0,0030	36984	32861	148	171	205	237
Ejemplo comparativo 3	0,0040	0,0052	24945	19169	100	100	100	100
Ejemplo comparativo 4	0,0004	0,0026	238158	37966	955	198	970	201
Ejemplo comparativo 5	0,0001	0,0002	748454	610490	3000	3185	4251	4513

REIVINDICACIONES

1. Fibra de carbono con acabado conductivo, que se compone de filamentos de fibra de carbono que presentan un recubrimiento de metal, caracterizada
- 5 - por que los filamentos de fibra de carbono presentan una preparación, que se encuentra sobre el recubrimiento de metal, a base de al menos un aglutinante polimérico, que contiene nanopartículas conductivas y
- por que la concentración del recubrimiento de metal asciende a del 8 al 25 % en peso y la concentración de las nanopartículas conductivas, a del 0,1 al 1 % en peso, respectivamente con respecto al peso de la fibra de carbono provista de recubrimiento de metal y preparación.
- 10 2. Fibra de carbono según la reivindicación 1, caracterizada por que la concentración de las nanopartículas conductivas asciende a del 0,1 al 0,5 % en peso, con respecto al peso de la fibra de carbono provista de recubrimiento de metal y preparación.
3. Fibra de carbono según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que las nanopartículas conductivas son nanotubos de carbono.
- 15 4. Fibra de carbono según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la concentración del recubrimiento de metal asciende a del 10 al 25 % en peso.
5. Fibra de carbono según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el metal que compone el recubrimiento de metal es cobre.
- 20 6. Procedimiento para la producción de fibras de carbono para materiales compuestos con conductividad mejorada que comprende las siguientes etapas de procedimiento:
- a) disponer una fibra de carbono que se compone de filamentos de fibra de carbono,
- b) llevar a cabo un proceso de recubrimiento para el depósito de un metal en forma de un recubrimiento de metal sobre los filamentos,
- 25 c) aplicación de una preparación sobre los filamentos provistos del recubrimiento de metal, conteniendo la preparación nanopartículas conductivas,
- realizándose las etapas b) y c) de tal manera que la concentración del recubrimiento de metal asciende a del 8 al 25 % en peso y la concentración de las nanopartículas conductivas, a del 0,1 a 1 % en peso, respectivamente con respecto al peso de la fibra de carbono provista de recubrimiento de metal y preparación.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que las etapas de procedimiento a) a c) se llevan a cabo una tras otra en un proceso continuo.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que la etapa de procedimiento b) es un proceso de galvanización.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que el metal depositado en la etapa de procedimiento b) es cobre.
- 35 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado por que la etapa de procedimiento c) de la aplicación de la preparación es una etapa de impregnación, en la que se impregnan filamentos de fibra de carbono con una dispersión acuosa que contiene las nanopartículas conductivas.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la dispersión además contiene al menos una resina epoxídica y/o al menos una resina de poliuretano.
- 40 12. Material compuesto reforzado con fibras, que comprende fibras de carbono que se componen de filamentos de fibra de carbono, estando los filamentos de fibra de carbono recubiertos con un metal, y una matriz basada en polímero, ascendiendo el porcentaje de volumen de las fibras de carbono en el material compuesto a del 30 al 70 % en volumen, caracterizado por que el material compuesto además contiene nanopartículas conductivas, que están dispersadas al menos parcialmente en la matriz, por que la concentración del metal en el material compuesto se encuentra en el intervalo del 2,5 al 30 % en peso, con respecto al peso de las fibras de carbono contenidas en el material compuesto, y por que la concentración de las nanopartículas conductivas en el material compuesto se encuentra en el intervalo del 0,04 al 0,65 % en peso.
- 45 13. Material compuesto reforzado con fibras según la reivindicación 12, caracterizado por que las nanopartículas conductivas son nanotubos de carbono.

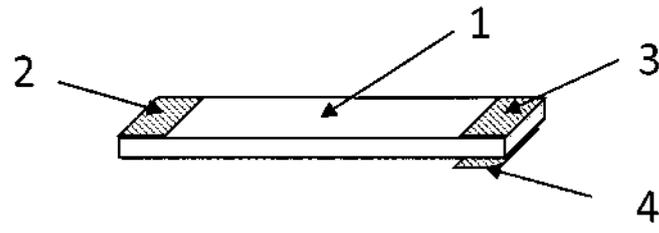


Fig. 1

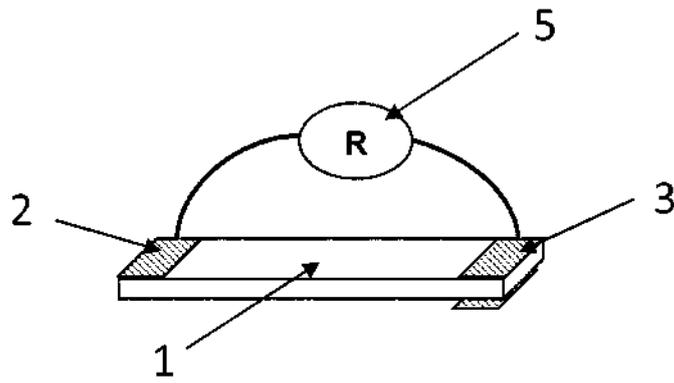


Fig. 2a

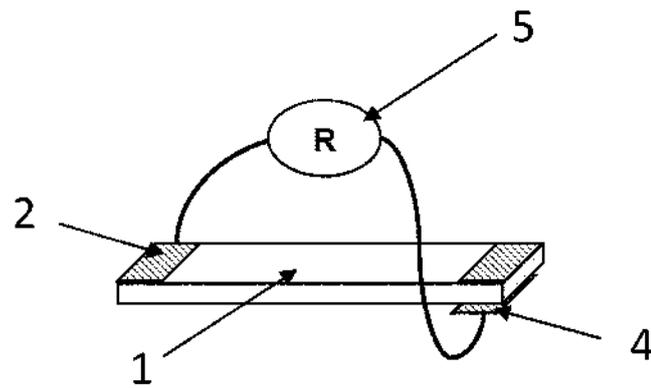


Fig. 2b