

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 864**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

H01B 1/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2009 PCT/GB2009/001437**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2009 WO09147415**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2009 E 09757787 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2285879**

54 Título: **Conductividad mejorada de materiales de resina y materiales compuestos**

30 Prioridad:

07.06.2008 GB 0810453

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

30.10.2017

73 Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)
Ickleton Road, Duxford
Cambridgeshire CB22 4QB, GB**

72 Inventor/es:

**CAWSE, JOHN, LESLIE y
SIMMONS, MARTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 639 864 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

Conductividad mejorada de materiales de resina y materiales compuestos.

La presente invención se refiere a resinas y materiales compuestos, y en particular, pero no de forma exclusiva, a resinas y materiales compuestos eléctricamente conductores.

5 Las resinas y los materiales compuestos que comprenden resinas se utilizan cada vez más en aplicaciones estructurales en muchos campos debido a sus atractivas propiedades mecánicas y a su bajo peso en comparación con los metales. Sin embargo, mientras que la conductividad eléctrica constituye uno de los atributos más obvios de metales, resinas y materiales compuestos basados en refuerzos de fibra (tales como películas adhesivas, películas de superficie y materiales preimpregnados [prepreg]) tienen por lo general una conductividad eléctrica mucho más baja.

10 La propiedad de conductividad eléctrica se puede mejorar añadiendo muchos tipos diferentes de partículas conductoras. Se utilizan partículas metálicas para mejorar la conductividad eléctrica de las resinas, pero se requieren típicamente fracciones en peso grandes de más de 50 % en peso. Esta adición de partículas metálicas puede aumentar por consiguiente la densidad y el peso de la resina, y también llevar a una disminución del rendimiento mecánico de la resina.

15 Se pueden añadir partículas conductoras alternativas tales como el polipirrol o la polianilina a las resinas para conseguir una conductividad eléctrica mejorada. Se requieren niveles muy reducidos de estas partículas en comparación con las partículas metálicas, pero la conductividad eléctrica resultante sigue siendo más baja que con la utilización de partículas metálicas. Además, las propiedades mecánicas y térmicas se pueden degradar incluso con fracciones en peso más bajas de aproximadamente 5-15 % en peso de estas partículas conductoras.

20 También se utilizan partículas conductoras basadas en carbono, tales como el negro de humo, para aumentar la conductividad eléctrica de las resinas. Las cargas típicas pueden ser de 2 % a 40 % en peso dependiendo de la aplicación. El negro de carbón se utiliza ampliamente debido a su bajo coste, disponibilidad, y facilidad de uso. Sin embargo, los problemas de utilización de este material incluyen grandes aumentos de la viscosidad que dan lugar a resinas que son difíciles de procesar, y también una reducción de las propiedades mecánicas de la resina.

25 Los aditivos alternativos adicionales son los nanotubos de carbono (CNT) y las nanofibras de carbono (CNF). Estos están basados en cilindros de láminas de grafito y pueden, en teoría, proporcionar una conductancia en las resinas comparable a la de las partículas metálicas. Gran parte de los datos publicados han mostrado que la adición de cargas muy bajas (inferiores al 0,5 % en peso) de CNT puede mejorar la conductividad eléctrica de las resinas. También se ha demostrado que las CNF mejoran la conductividad eléctrica de las resinas a cargas bajas de tan poco como un 1 % en peso.

30 El principal problema encontrado con los CNT y las CNF es cómo asegurar una dispersión uniforme en las resinas que ha sido difícil de conseguir debido a las fuerzas fuertes (fuerzas de van der Waals) que provocan la aglomeración de los CNT y las CNF. Esta mala dispersión lleva a una reducción general de la conductividad de la resina con la formación de zonas de mala conductancia. Se han utilizado varios métodos para superar estas fuerzas tales como la extrusión, la mezcla de alto cizallamiento y la sonicación. Sin embargo, la dispersión típicamente continúa siendo mala. Además, puede ocurrir una reaglomeración descontrolada de los CNT y las CNF dispersados cuando se detiene el mezclado y durante el curado de la resina. Además, algunas de estas técnicas de dispersión provocan daños a las CNF y a los CNT, lo que reduce por consiguiente la conductividad eléctrica.

35 El documento US 2002/183438 A1 describe composiciones plásticas conductoras y un método de fabricación de las mismas.

El documento W 00/49076 describe composiciones de moldeo conductoras y artículos moldeados a partir de las mismas.

40 Cui et al. European Polymer Journal, volumen 43, n.º 12, 2007, páginas 5097-5106, ISSN: 0014-3057, describen propiedades eléctricas y mecanismos conductores de mezclas inmiscibles de polipropileno/Novolac rellenas de negro de humo.

Bonnet et al. Macromolecules, volumen 33, 2006, páginas 3833-3843, XP002548327, describen mezclas de termoestable/termoplástico de epoxidiamina: sus propiedades dieléctricas antes, durante y después de la separación de fases.

45 Li et al. Journal of Applied Polymer Science, volumen 99, 2006, páginas 461-471, XP002548326, describen mezclas inmiscibles de polipropileno/epoxi rellenas de negro de humo.

La presente invención por consiguiente pretende proporcionar una resina que tiene una conductividad eléctrica mejorada y propiedades mecánicas mejoradas, y que supera las desventajas de los intentos anteriores como se describe en la presente memoria. La presente invención pretende además proporcionar un método de fabricación de la resina que tiene una conductividad eléctrica mejorada y propiedades mecánicas mejoradas.

- 5 La presente invención también pretende proporcionar un material compuesto o un material compuesto curado que comprende el material de resina, y que tiene una conductividad eléctrica mejorada y propiedades mecánicas mejoradas.

Según un primer aspecto de la presente invención se proporciona un material de resina que comprende;

al menos una resina polimérica termoestable;

- 10 un material aditivo conductor de carbono, en el que el material aditivo conductor de carbono son nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, o una combinación de nanotubos de carbono y nanofibras de carbono;

y al menos una resina polimérica termoplástica;

- 15 en el que la resina polimérica termoestable se selecciona de entre resinas epoxi, resinas de éster de cianato, resinas de bismaleimida, resinas epoxi modificadas con isocianato, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas, o cualquier combinación de las mismas;

- 20 estando presente la al menos una resina polimérica termoplástica en el intervalo de 0,5 % en peso a 25 % en peso del material de resina y estando disuelta en la resina polimérica termoestable, y, en el curado, la fase de resina polimérica termoplástica que se separa de la resina polimérica termoestable para formar dominios sustancialmente compuestos por resina polimérica termoplástica y que tiene un tamaño en el intervalo de 20 a 5000 nm cuando se mide la dimensión en sección transversal más grande del dominio, estando al menos el 95 % en peso de la resina polimérica termoplástica presente en el material de resina en forma de los dominios separados en fases; y

mediante el cual al menos el 90 % en peso del material aditivo conductor de carbono está presente en la fase polimérica no termoplástica.

- 25 Sorprendentemente, se ha descubierto que la adición de una resina polimérica termoplástica que se disuelve en la resina polimérica termoestable y se separa en fases tras el curado, junto con el material aditivo conductor de carbono, da lugar a una resistividad eléctrica superficial más baja que una composición que no contiene dicho polímero termoplástico.

- 30 La reducción de la resistividad y la mejora de la conductividad conseguidas por la presente invención resultan sorprendentes ya que se piensa típicamente que el material termoplástico es un material eléctricamente aislante, y por consiguiente se pensaría típicamente que su adición tendría el efecto de aumentar la resistividad y de reducir la conductividad eléctrica.

- 35 La presente invención proporciona un material de resina que tiene una buena conductancia eléctrica con dispersión mejorada y con menos aglomeración posmezcla de las partículas conductoras de carbono. La presente invención también proporciona un material de resina que tiene una viscosidad baja cuando se lleva a cabo la adición de los materiales conductores de carbono para proporcionar una procesabilidad más fácil. Adicionalmente, el material de resina tiene propiedades mecánicas y térmicas que no se ven afectadas e incluso se mejoran.

Está previsto que los términos "resistividad" y "conductividad" utilizados en la presente memoria hagan referencia a la resistividad eléctrica y a la conductividad eléctrica.

- 40 La resistividad volumétrica se refiere a la medición de la resistividad eléctrica de "masa" o "volumen" de un material de resina semiconductor o conductor. El valor de resistividad volumétrica es la resistencia inherente de un material dado con relación a su volumen. Los valores se miden y expresan normalmente en unidades de ohmios-metros (Ωm) para la conductividad de un material tridimensional. La resistividad eléctrica volumétrica ρ_v de un material se define habitualmente por lo siguiente:

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

- 45 donde:

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

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

t es el espesor de la línea de unión del adhesivo (medido en metros), y es igual a la distancia entre los sustratos y los electrodos de potencial; y

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

5 La resistividad superficial es una medida de la resistividad de las películas finas que tienen un espesor uniforme. La resistividad superficial se mide en ohmios/cuadrado (o Ω /cuadrado), y es equivalente a la resistividad para sistemas bidimensionales. El término es, por consiguiente, una medida de resistividad para una corriente que pasa a lo largo de la superficie, en lugar de a través del material, que se expresa como resistividad volumétrica. La resistividad superficial también se denomina "resistencia laminar".

10 El término "material aditivo conductor de carbono" incluye cualquier material adecuado que esté formado a partir de carbono y sea sustancialmente insoluble en el material de resina. Se entenderá que el material aditivo conductor de carbono está formado sustancialmente a partir de carbono.

El "material aditivo conductor de carbono" puede referirse a una pluralidad de aditivos conductores de carbono que son del mismo tipo. Alternativamente, el término puede hacer referencia a una mezcla de una pluralidad de diferentes tipos de aditivos conductores de carbono.

15 El término "aditivos conductores de carbono" también incluye los aditivos que, antes del curado, se presentan en forma de polvos de curado, partículas atomizadas, fibras, escamas, varillas, o cualesquiera otras partículas tridimensionales.

20 Los aditivos pueden tener cualesquiera formas adecuadas que incluyen, a modo de ejemplo, formas fibrosas, esféricas, elipsoidales, esferoidales, discoidales, dendríticas, de varillas, de discos, aciculares, de paralelepípedo o poliédricas.

Los aditivos conductores de carbono pueden tener geometrías bien definidas o pueden ser de formas irregulares.

25 Los materiales aditivos conductores de carbono son nanotubos de carbono, nanofibras de carbono o una combinación de nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. Las nanofibras de carbono o los nanotubos de carbono pueden ser de cualquier material de nanofibra o nanotubo de carbono adecuado. Las nanofibras o los nanotubos de carbono pueden ser de cualquier quiralidad.

Los nanotubos de carbono pueden ser nanotubos *armchair*. Los nanotubos pueden ser nanotubos semiconductores o cualquier otro tipo que presente conductividad eléctrica.

Las nanofibras de carbono y los nanotubos de carbono pueden tener un diámetro en el intervalo de 1 nm a 500 nm. Las nanofibras de carbono y los nanotubos de carbono pueden tener una longitud en el intervalo de 0,1 μ m a 10 μ m.

30 Los nanotubos de carbono tienen preferiblemente un diámetro en el intervalo de 1 nm a 50 nm y una longitud en el intervalo de 0,1 μ m a 5 μ m.

Las nanofibras de carbono tienen preferiblemente un diámetro en el intervalo de 80 nm a 200 nm, y pueden tener una longitud en el intervalo de 1 μ m a 10 μ m. Más preferiblemente, las nanofibras de carbono pueden tener un diámetro en el intervalo de 100 nm a 150 nm, y pueden tener una longitud en el intervalo de 1 μ m a 5 μ m.

35 Los materiales aditivos conductores de carbono pueden ser seleccionados de entre nanotubos de carbono de pared simple (SWNT), nanotubos de carbono de pared doble (DWNT), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT), nanofibras de carbono de tipo copas apiladas (*stacked cup*) o cualquier combinación de los mismos.

40 El material aditivo conductor de carbono puede estar presente en el intervalo de 0,1 % en peso a 20 % en peso del material de resina. Más preferiblemente, los aditivos conductores de carbono pueden estar presentes en el intervalo de 0,5 % en peso a 10 % en peso. De la manera más preferible, el material aditivo conductor de carbono puede estar presente en el intervalo de 1 % en peso a 5 % en peso.

El material aditivo conductor de carbono puede tener una relación de aspecto de menos de 10.000:1. Preferiblemente, la relación de aspecto puede ser inferior a 1.000:1.

45 Preferiblemente, la relación de aspecto del material aditivo conductor de carbono es al menos 2:1. Más preferiblemente, la relación de aspecto es al menos 10:1.

Se entiende que el término "relación de aspecto" utilizado en la presente memoria hace referencia a la proporción de la dimensión más larga a la dimensión más corta de un cuerpo tridimensional. El término es aplicable a los aditivos de cualquier forma y tamaño como se utilizan en la presente memoria. Donde el término se utiliza con relación a cuerpos esféricos o sustancialmente esféricos, la relación pertinente sería aquella del diámetro en sección

transversal más grande con el diámetro en sección transversal más pequeño del cuerpo esférico. Se entenderá por consiguiente que una esfera perfecta tendría una relación de aspecto de 1:1.

El material aditivo conductor de carbono puede ser utilizado en solitario o en cualquier combinación adecuada con otros aditivos conductores sin carbono como se indica en la presente memoria.

- 5 Está previsto que el material de resina o el material compuesto puedan comprender un tipo de material aditivo conductor de carbono. Alternativamente, el material de resina o el material compuesto pueden comprender cualquier combinación de diferentes tipos de cualesquiera de los aditivos conductores de carbono adecuados como se describe en la presente memoria.

- 10 Los términos "polímero", "resina polimérica", "sistema polimérico", y "resina" se utilizan de manera intercambiable en la presente solicitud, y se entiende que hacen referencia a las mezclas de resinas que tienen longitudes de cadena variables. El término "polímero" incluye por consiguiente las realizaciones en las que las resinas presentes se presentan en forma de una mezcla de resina que comprende cualquiera de los monómeros, dímeros, trímeros, o resinas que tengan una longitud de cadena superior a 3. Los polímeros resultantes, cuando se curan, forman una matriz reticulada de resina. Las referencias a resinas específicas a lo largo de la descripción aluden a los componentes monoméricos que se utilizarían para formar la resina resultante a menos que se especifique lo contrario.

El término "resina polimérica termoestable" incluye cualquier material adecuado que sea plástico y normalmente líquido, polvo, o material maleable antes del curado y que esté diseñado para ser moldeado con una forma final.

Una vez curada, una resina polimérica termoestable no es adecuada típicamente para la fusión y el remoldeo.

- 20 La resina polimérica termoestable se puede seleccionar de entre las resinas epoxi, resinas de éster de cianato, resinas de bismaleimida, resinas epoxi modificadas con isocianato, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas o cualquier combinación de las mismas.

- 25 La resina polimérica termoestable se puede seleccionar preferiblemente de entre resinas formadas por diglicidil éter de bisfenol A (BPA) y diglicidil éter de bisfenol F (BPF) y derivados de los mismos; derivados tetraglicidílicos de 4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM); derivados triglicidílicos de aminofenoles; otros glicidil éteres o glicidil aminas bien conocidos en la técnica o cualquier combinación de los mismos.

Las resinas poliméricas termoestables particularmente preferidas pueden estar formadas por diglicidil éter de bisfenol A y diglicidil éter de bisfenol F, resinas bromadas de diglicidil éter de bisfenol A, glicidil aminas, o cualquier combinación de los mismos.

- 30 La resina polimérica termoestable puede estar presente en el intervalo de 0,5 % en peso a 99,4 % en peso del material de resina. Más preferiblemente, el polímero termoestable puede estar presente en el intervalo de 5 % en peso a 95 % en peso. De la manera más preferible, el polímero termoestable puede estar presente en el intervalo de 10 % en peso a 80 % en peso.

- 35 El término "polímero termoplástico" incluye cualquier material adecuado que sea plástico o deformable, se funda en un líquido cuando se calienta, y se congela hasta formar un estado vídrio cuando se enfría suficientemente. Una vez formada, una resina polimérica termoplástica es adecuada típicamente para la fusión y el remoldeo.

- 40 El término "resina polimérica termoplástica que se disuelve en la resina polimérica termoestable y se separa en fases tras el curado" hace referencia al polímero termoplástico que se disuelve sustancialmente en al menos una de las resinas poliméricas termoestables presentes en el material de resina. Se entenderá que dichas resinas poliméricas termoplásticas también se separan sustancialmente en fases y por consiguiente experimentan el autoensamblado durante el curado del material de resina. Dichos polímeros termoplásticos también formarían una fase separada del componente de resina polimérica termoestable en la forma curada del material de resina, con lo que formarían por consiguiente dos fases diferentes. La utilización de la resina polimérica termoplástica permite que cantidades menores de material aditivo conductor de carbono estén presentes en el material de resina mientras que se sigue proporcionando una resistividad reducida.

- 45 Se debe entender que el término "disolverse" como se lo contempla en la presente memoria hace referencia al proceso químico comúnmente entendido de la solvatación, y específicamente en el que la resina polimérica termoplástica se solvata en al menos una de las resinas poliméricas termoestables presentes en el material de resina. En un estado solvatado, los polímeros termoplásticos se disolverían en la resina termoestable de manera que dichos polímeros termoplásticos se extendieran y quedasen rodeados por los polímeros termoestables.

50 Como consecuencia de la separación de fases, sustancialmente todo el material aditivo conductor de carbono estará presente en la fase polimérica no termoplástica. Por "sustancialmente todo" se quiere expresar al menos el 90 % en

peso del material aditivo conductor de carbono, preferiblemente el 95 % en peso, y más preferiblemente el 98 % en peso.

5 La separación de fases comprende la formación de dominios sustancialmente compuestos por polímeros termoplásticos y que son de un tamaño en el intervalo de 20 a 5.000 nm cuando se mide la dimensión en sección transversal más grande del dominio. Al menos el 95 % en peso de la resina polimérica termoplástica presente en el material de resina se presentará en forma de los dominios de fases separadas. Cualquier resina polimérica termoplástica no presente en los dominios de fases separadas se dispersaría típicamente por todo el material de resina restante.

10 La resina polimérica termoplástica de separación de fases adecuada para su uso con la presente invención se puede seleccionar de entre homopolímeros o copolímeros de cualquiera de los siguientes, ya sea en solitario o en combinación: poliestirenos, polibutadienos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrílicos, polietersulfona (PES), polieteretersulfona (PEES), polifenilsulfona, polisulfona, poliéster, polímeros de cristal líquido, poliimida, polieterimida, aramida, poliamida, poliéster, policetona, polieteretercetona (PEEK), poliuretano, poliariléter, poliarilsulfuros, óxido de polifenileno (PPO) y PPO modificado, poli(óxido de etileno) (PEO) y poli(óxido de propileno).

Se pueden preferir los copolímeros de cualquiera de los polímeros anteriores. Tales copolímeros pueden estar formados con cualquiera de los componentes poliméricos termoplásticos detallados en la presente memoria.

Los copolímeros pueden ser de cualquiera de los tipos conocidos en la técnica tales como alternantes, periódicos, aleatorios, de injerto, o de bloque. Preferiblemente se utilizan los copolímeros de bloque.

20 El polímero termoplástico de separación de fases se selecciona preferiblemente de entre polisulfona; polietersulfona; copolímeros de bloque que comprenden cualquier combinación de estireno, butadieno, acrilatos, metacrilatos, y acrílicos; poliimida; polieterimida; o cualquier combinación de los mismos.

25 Las resinas poliméricas termoplásticas de separación de fases particularmente preferidas son la polietersulfona; o los copolímeros de bloque que comprenden cualquier combinación de estireno, butadieno, acrilatos, metacrilatos y acrílicos.

Se ha de entender que los copolímeros de bloque que comprenden estireno, butadieno, acrilatos, metacrilatos, o acrílicos hacen referencia a polímeros que tienen dos o más subunidades homopoliméricas unidas por enlaces covalentes, en los que al menos una de dichas subunidades es un homopolímero de estireno, butadieno, acrilato, metacrilato o acrílico.

30 Los monómeros de acrilato o metacrilato adecuados para la formación del copolímero de bloque se pueden seleccionar de entre cualquiera de los siguientes, ya sea en solitario o en cualquier combinación adecuada: metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de vinilo, acrilato, acrilonitrilo, acrilamida, ácido acrílico, y triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA).

35 Los copolímeros de bloque que comprenden acrilatos o metacrilato pueden comprender adicionalmente otras unidades homopoliméricas o monoméricas individuales. Las unidades homopoliméricas o monoméricas individuales adecuadas se pueden seleccionar de entre cualquiera de los polímeros termoplásticos monoméricos u homopoliméricos detallados en la presente memoria. Una unidad adicional adecuada que puede estar presente en la forma de un homopolímero o una unidad monomérica individual son los alquenos tales como el propeno.

40 Los monómeros de estireno adecuados para la formación del copolímero de bloque se pueden seleccionar de entre cualquiera de los siguientes, ya sea en solitario o en cualquier combinación adecuada: estireno, metilestireno, etilestireno y t-butil estireno.

Los copolímeros de bloque particularmente preferidos que comprenden acrilatos, metacrilatos o acrílicos incluyen copolímeros de bloque de estireno-butadieno-metacrilato y copolímeros de bloque de metilmetacrilato-butilacrilato-metilmetacrilato.

45 Los copolímeros no acrilatos/metacrilatos/acrílicos adecuados pueden incluir los copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno) (PEO) y poli(óxido de propileno), por ejemplo, poli(óxido de etileno)-bloque-poli(óxido de propileno)-bloque- poli(óxido de etileno).

50 El peso molecular de los polímeros termoplásticos que forman la resina puede estar en el intervalo de 10.000 a 200.000. Preferiblemente, el peso molecular de los polímeros termoplásticos que forman la resina puede estar en el intervalo de 20,000 a 110,000.

Se entenderá que los pesos moleculares poliméricos especificados son pesos moleculares promedio. Los pesos moleculares promedio se determinan en función de fórmulas conocidas en la técnica y se representan por \bar{M}_w .

La resina polimérica termoplástica de separación de fases está presente en el intervalo de 0,5 % en peso a 25 % en peso del material de resina. Más preferiblemente, el polímero termoplástico de separación de fases puede estar presente en el intervalo de 1 % en peso a 15 % en peso. De la manera más preferible, el polímero termoplástico de separación de fases puede estar presente en el intervalo de 2 % en peso a 10 % en peso.

- 5 Se puede añadir un refuerzo fibroso para permitir la formación de un material compuesto tal como un preimpregnado. El material fibroso se puede seleccionar de entre sistemas de fibras híbridas o mixtas que comprenden fibras sintéticas o naturales, o una combinación de las mismas.

10 El refuerzo fibroso se puede seleccionar preferiblemente de entre cualquier material adecuado tal como fibra de carbono, fibra de grafito, vidrio metalizado, fibra de vidrio, fibras de aramida (fibras de poliamida aromática), carbono metalizado (por ejemplo, fibra de carbono recubierta de níquel), grafito metalizado, fibras poliméricas metalizadas (con capas de metal continuas o discontinuas) en el que las fibras poliméricas pueden ser solubles o insolubles en el material de resina. Se puede seleccionar cualquier combinación de estas fibras. Se pueden utilizar mezclas de estas fibras con fibras no eléctricamente conductoras (tales como la fibra de vidrio, por ejemplo).

15 El refuerzo fibroso puede estar impregnado total o parcialmente por el material de resina. En una realización alternativa, el material de resina puede ser una capa separada que es próxima a, y está en contacto con, el refuerzo fibroso, pero que no impregna sustancialmente dicho refuerzo fibroso.

El refuerzo fibroso está formado preferiblemente de forma sustancial a partir de fibras de carbono.

20 El refuerzo fibroso puede comprender fibras agrietadas (es decir, rotas por estiramiento), fibras selectivamente discontinuas o fibras continuas. Está previsto que la utilización de las fibras agrietadas o selectivamente discontinuas pueda facilitar el apilamiento del material compuesto antes de que se cure completamente y mejorar su capacidad para ser conformado.

El refuerzo fibroso puede estar en cintas o estopas textiles tejidas, no rizadas, no tejidas, unidireccionales o multiaxiales.

25 La forma tejida se puede seleccionar de entre un estilo liso, satinado o de trama de sarga. Las formas no rizadas y multiaxiales pueden tener un número de pliegues y orientaciones de fibras.

Dichos estilos y formas son bien conocidos en el campo del refuerzo de compuestos, y se encuentran disponibles en el mercado en un número de compañías, entre las que se incluye Hexcel Reinforcements de Les Avenieres, Francia.

El material de resina puede incluir al menos un agente de curado. Se pueden utilizar dos o más agentes de curado en combinación.

30 Para las resinas epoxi, los agentes de curado que se pueden seleccionar son aquellos que facilitan el curado de los compuestos epoxifuncionales, y en particular facilitan la polimerización por apertura de anillo de dichos compuestos epoxi. En una realización particularmente preferida, dichos agentes de curado incluyen aquellos compuestos que se polimerizan con el compuesto o los compuestos epoxifuncionales durante la polimerización por apertura de anillo de los mismos.

35 El agente o los agentes de curado se seleccionan de manera que proporcionen el curado del material de resina cuando se combinan con el mismo a temperaturas adecuadas. La cantidad de agente de curado requerida para proporcionar un curado adecuado del material de resina variará dependiendo de una serie de factores que incluyen el tipo de resina que se está curando, la temperatura de curado deseada y el tiempo de curado. Típicamente, los agentes de curado incluyen típicamente cianoguanidina, aminas aromáticas y alifáticas, anhídridos ácidos, ácidos de Lewis, ureas sustituidas, imidazoles e hidracinas.

40 Se pueden seleccionar agentes de curado adecuados adicionales de entre las aminas, incluidas las aminas aromáticas, o poliaminosulfonas. Los agentes de curado específicos adecuados que se pueden utilizar incluyen 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-metilenbis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metilenbis(2-metil-6-isopropilanilina), 4,4'-metilenbis(3-cloro-2,6-dietilanilina) y las poliaminosulfonas, tales como 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS), o cualquier combinación de los mismos.

Los agentes de curado preferidos ejemplares incluyen 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS) y 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS).

50 Los agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídrido nádico (NA), anhídrido metilnádico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, o anhídrido trimelítico.

La cantidad de agente de curado, si está presente, se puede determinar en referencia a los valores conocidos que serían bien conocidos en la técnica de formulación de las resinas y aminas. Las proporciones y cantidades adecuadas pueden ser aquellas descritas en Handbook of Epoxy Resins, por Henry L. Lee y Kris Neville (ISBN 0070369976), que se incorpora por la presente memoria como referencia.

- 5 Los aceleradores, si están presentes, incluyen típicamente uronas o imidazoles. Los aceleradores adecuados que se pueden utilizar en solitario o en combinación incluyen N,N-dimetil, N'-3,4-diclorofenil urea (Diuron), N'-3-clorofenil urea (Monuron), y preferiblemente N,N-(4-metil-m-fenilen bis[N',N'-dimetilurea]) (TDI urona).

10 El material de resina y el material compuesto pueden comprender aditivos conductores sin carbono. Estos aditivos conductores sin carbono pueden estar presentes además del material aditivo conductor de carbono como se describe en la presente memoria.

Los aditivos conductores sin carbono adecuados, a modo de ejemplo, pueden incluir cualquiera de los siguientes, ya sea en solitario o en combinación: plata, oro, cobre, aluminio y níquel. También se pueden utilizar cargas recubiertas de metal, por ejemplo, partículas de cobre recubiertas de plata.

- 15 Los aditivos conductores sin carbono también pueden comprender partículas recubiertas de metal. Las partículas recubiertas de metal comprenden un material de núcleo formado a partir de cualquier material adecuado que sea capaz de estar completa o parcialmente recubierto de un metal.

Los materiales de núcleo adecuados, a modo de ejemplo, incluyen cualesquiera cuerpos tridimensionales formados a partir de polímeros, caucho, cerámica, vidrio, carbono, metal, aleaciones metálicas, minerales o productos refractarios tales como cenizas volantes.

- 20 El recubrimiento metálico puede estar formado a partir de metal o aleaciones de metal puede ser de cualquier metal adecuado o cualesquiera aleaciones metálicas adecuadas que tengan una conductividad eléctrica alta. El metal adecuado o las aleaciones metálicas adecuadas incluyen, a modo de ejemplo, plata, oro, níquel, cobre, estaño, aluminio, platino, paladio, bronce, o latón.

- 25 Los aditivos conductores sin carbono también pueden comprender fibras poliméricas intrínsecamente conductoras (PIC) seleccionadas de entre poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina, polietilendioxitiofeno, y poliisotianafeno.

Está previsto que el material aditivo conductor de carbono proporcionaría suficiente conductividad eléctrica al material de resina o al material compuesto para la mayoría de aplicaciones. Los aditivos conductores sin carbono pueden estar presentes para reducir aún más la resistividad superficial y aumentar de esta manera la conductividad eléctrica.

- 30 Un ejemplo de una combinación adecuada de aditivos conductores de carbono y sin carbono sería una combinación de PIC con negro de humo y partículas de grafito.

- 35 El material de resina y el material compuesto de la presente invención también pueden incluir ingredientes adicionales tales como agentes potenciadores o modificadores del rendimiento. Los agentes potenciadores o modificadores del rendimiento, a modo de ejemplo, se pueden seleccionar de entre flexibilizantes, agentes endurecedores/partículas endurecedoras, acelerantes, cauchos de núcleo-cubierta, retardantes de llama, agentes humectantes, pigmentos/colorantes, retardantes de llama, plastificantes, absorbentes de UV, compuestos antifúngicos, cargas, modificadores de la viscosidad/agentes de control de flujo, agentes de pegajosidad, estabilizadores, e inhibidores.

- 40 Los agentes endurecedores/partículas endurecedoras pueden incluir, a modo de ejemplo, cualquiera de las siguientes, ya sea en solitario o en combinación: poliamidas, copoliamidas, poliimididas, aramidas, policetonas, polieteretercetonas, poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, polímeros hidrocarbonados de alto rendimiento, polímeros de cristal líquido, PTFE, elastómeros y elastómeros segmentados. Cabe señalar que algunos de estos agentes endurecedores también son útiles como polímeros de la invención.

- 45 Las cargas adecuadas pueden incluir, a modo de ejemplo, cualquiera de las siguientes, ya sea en solitario o en combinación: sílices, alúminas, óxidos de titanio, vidrio, carbonato de calcio y óxido de calcio.

El material de resina y el material compuesto de la presente invención pueden comprender una resina polimérica adicional que puede ser cualquier resina termoestable o termoplástica adecuada.

- 50 Cuando están en el material de resina, los polímeros termoplásticos se autoensamblan para formar una pluralidad de dominios. Estos dominios pueden estar cada uno en contacto con otros dominios próximos y pueden tener cada uno dimensiones en el intervalo de los nanómetros o las micras como se define en la presente memoria. El material aditivo conductor de carbono puede agregarse en los dominios poliméricos termoestables.

El copolímero de bloque tal como el poli(metilmetacrilato-b-butilo acrilato-b-metilmetacrilato) utilizado en la presente invención, "se autoensambla" para formar dominios grandes que son incompatibles con el polímero termoestable y no contienen aditivos de carbono conductores.

5 El carbono conductor se encuentra por consiguiente en la fase termoestable que forma una red más conductora que las resinas termoestables equivalentes que no contienen ningún copolímero de bloque. En una resina termoestable que no contiene un copolímero de bloque, los aditivos de carbono se distribuyen de manera uniforme por toda la resina. Este es el concepto que se ha utilizado para mejorar la conductividad eléctrica de los materiales de resina que comprenden aditivos conductores de carbono.

10 El material de resina curado resultante puede tener típicamente un nivel de resistividad superficial en el intervalo desde 1×10^{-3} a 1×10^6 ohmios/cuadrado. La resistividad superficial variará, naturalmente, dependiendo del material aditivo conductor de carbono específico presente, y las cantidades utilizadas.

15 Sin el deseo de quedar excesivamente ligados a la teoría, se ha descubierto que los beneficios de la invención pueden ser conferidos debido a que el polímero termoplástico produce dominios con los que se asocian las partículas conductoras de carbono. Se cree que esta formación de dominios proporciona una morfología más estructurada para el material de resina y por consiguiente proporciona una conductividad eléctrica mejorada.

20 El material de resina se puede aplicar al refuerzo fibroso. Se entiende que las referencias a un material compuesto incluyen los materiales que comprenden un refuerzo de fibra, en los que el material de resina está en contacto con la fibra pero no impregnado en la fibra. El término "material compuesto" también incluye una disposición alternativa en la que el material de resina está parcialmente embebido o parcialmente impregnado en la fibra, conocido comúnmente en la técnica como preimpregnado.

25 El material compuesto formado puede presentarse en forma de cintas continuas, estopas impregnadas, redes o longitudes cortadas (las operaciones de corte y ranurado se pueden llevar a cabo en cualquier momento después de la impregnación). El material compuesto puede ser una película adhesiva o superficial y puede tener adicionalmente vehículos embebidos de varias formas, tanto tejidas y tricotadas como no tejidas. El material compuesto puede estar impregnado totalmente o solo de forma parcial, por ejemplo, para facilitar la eliminación de aire durante el curado.

El material de resina mezclada que contiene todos los aditivos necesarios y las partículas conductoras se puede incorporar al preimpregnado mediante cualquiera de los métodos conocidos, por ejemplo, mediante un denominado proceso de laca, un proceso de película de resina, extrusión, pulverización, impresión u otros métodos conocidos.

30 En un proceso de laca todos los componentes de resina se disuelven o dispersan en un disolvente y el refuerzo fibroso se sumerge en el disolvente, y el disolvente se retira entonces mediante calor. En un proceso de película de resina, el material de resina se vierte como una película continua, ya sea a partir de una laca o de una resina fundida caliente, sobre un sustrato que se ha tratado con un agente de desmoldeo, y entonces la película recubierta se pone en contacto con el refuerzo fibroso y, con la ayuda del calor y la presión, la película de resina se funde y fluye hacia el interior de las fibras. Se pueden utilizar una multiplicidad de películas y se pueden impregnar uno o ambos lados de la capa de fibra de esta manera.

35 Si el preimpregnado se lleva a cabo mediante un proceso de película o laca, la mayoría de las partículas conductoras se "filtrarán" por las fibras reforzantes y de este modo se impedirá sustancialmente que entren en el refuerzo fibroso puesto que el tamaño de las partículas es mayor que la distancia entre las fibras reforzantes. Otros procesos tales como la pulverización o la impresión pueden permitir que los aditivos conductores de carbono se coloquen directamente sobre el refuerzo fibroso con una penetración muy baja de dichas partículas entre las fibras. La elección del proceso dependerá del tipo y el tamaño específicos de los aditivos conductores de carbono utilizados.

El material compuesto de la invención se puede curar total o parcialmente utilizando cualesquiera condiciones de temperatura, presión y tiempo adecuadas conocidas en la técnica.

45 El material compuesto se puede curar utilizando un método seleccionado de entre radiación UV-visible, radiación de microondas, haz electrónico, radiación gamma u otra radiación térmica o no térmica adecuada.

De este modo, según un cuarto aspecto de la presente invención se proporciona un material compuesto curado que se forma mediante el curado del material compuesto del tercer aspecto.

50 Está previsto que el material de resina del primer aspecto también se pueda utilizar sin la adición del refuerzo fibroso.

El material de resina de la presente invención se puede curar total o parcialmente utilizando cualesquiera condiciones de temperatura, presión y tiempo adecuadas.

El material de resina se puede curar utilizando un método seleccionado de entre radiación UV-visible, radiación de microondas, haz electrónico, radiación gamma u otra radiación térmica o no térmica adecuada.

De este modo, según un quinto aspecto de la presente invención se proporciona un material de resina curado que se forma mediante el curado del material de resina del primer aspecto.

5 Los materiales de resina y los materiales compuestos mejorados de la presente invención hallarán su aplicación en la elaboración de artículos tales como numerosas estructuras aeroespaciales primarias y secundarias (alas, fuselaje, mamparo, etc.), pero también resultarán útiles en muchas otras aplicaciones de compuestos de alto rendimiento entre las que se incluyen aplicaciones automovilísticas, ferroviarias y marítimas en las que se requiere una buena conductividad eléctrica en combinación con un peso material bajo.

10 El nivel de conductividad alcanzado por la presente invención hará a los materiales compuestos resultantes adecuados para su uso en el blindaje electromagnético, la protección electrostática, el retorno de corriente y otras aplicaciones en las que es necesaria una conductividad eléctrica mejorada.

15 La combinación de partículas conductoras de carbono con un polímero termoestable y termoplástico proporciona por consiguiente los beneficios de una resistividad superficial más baja y una conductancia eléctrica mejorada, y proporciona una resina con viscosidad baja y buenas propiedades mecánicas. El material de resina proporciona los beneficios de la invención ya sea en una forma de resina o cuando se combina con refuerzo fibroso en un material compuesto.

Además del primer aspecto de la presente invención como se detalla en la presente memoria, también se proporciona una realización en la que el material de resina se puede definir de manera alternativa.

20 De este modo, según un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un material de resina que comprende;

la al menos una resina polimérica termoestable presente en una cantidad en el intervalo de 0,5 % en peso a 99,4 % en peso;

25 el material aditivo conductor de carbono presente en una cantidad en el intervalo de 0,1 % en peso a 20 % en peso; y

la al menos una resina polimérica termoplástica presente en una cantidad en el intervalo de 0,5 % en peso a 25 % en peso y seleccionada de entre polisulfona; polietersulfona; copolímeros de bloque que comprenden cualquier combinación de estireno, butadieno, acrilatos, metacrilatos y acrílicos; poliimida; polieterimida; copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno); o cualquier combinación de los mismos.

30 Todas las características descritas en la presente memoria se pueden combinar con cualquiera de los aspectos anteriores, en cualquier combinación.

Con el fin de que la presente invención se pueda entender más fácilmente, ahora se hará referencia, a modo de ejemplo, a la siguiente descripción y a los dibujos adjuntos.

La Figura 1 es una micrografía de una sección transversal de una resina curada;

35 La Figura 2 es una micrografía de una sección transversal de una resina curada de la presente invención; y

La Figura 3 es una micrografía de una sección transversal de una resina curada adicional de la presente invención.

Se entenderá que todas las pruebas y propiedades físicas enumeradas han sido determinadas a presión atmosférica y temperatura ambiente (es decir, a 20 °C), a menos que se especifique lo contrario en la presente memoria, o a menos que se especifique lo contrario en los métodos de prueba y procedimientos citados.

40 En los siguientes ejemplos, el término "resina pura" hace referencia al material de resina en la ausencia de fibras reforzantes. La resina pura es típicamente la resina utilizada para la fabricación posterior de un material compuesto (preimpregnado).

Resina termoestable con CNF (ejemplo de referencia)

Ejemplo 1

45 A una resina de bisfenol F (40,00 g) se le añadieron nanofibras de carbono (1,41 g, 2,5 % en peso) de una longitud de 150 nm obtenidas de Electrovac de Klosterneuburg, Austria. Las nanofibras de carbono se dispersaron utilizando un mezclador speedmixer de Flaktec (10 minutos a 3.000 rpm). Se añadió el agente de curado 4,4'-

diaminodifenilsulfona (15,03 g), y la mezcla se curó en un plato de aluminio poco profundo de gran tamaño a 180 °C durante 2 horas.

La resistividad superficial se midió para la placa curada utilizando un medidor de resistividad modelo 272 de Monroe Electronics. Se colocó un electrodo circular sobre la superficie del ejemplar de resina pura y se midió una lectura y se mostró en el panel de control. Con el fin de asegurar un buen contacto entre el ejemplar y la sonda, la muestra de resina curada era plana, lisa y uniforme. Se determinó que la resistividad superficial de la resina curada era $1,0 \times 10^5$ ohmios por metro cuadrado.

Con relación a la Figura 1, se muestra una micrografía de una sección transversal de la resina epoxi curada 10 del Ejemplo 1. La micrografía muestra que las CNF están distribuidas por toda la matriz curada con indicios de cierta aglomeración de CNF 11. La micrografía también muestra que no hay termoplásticos en las zonas más claras de la exploración. La resina epoxi curada no muestra la formación de dominios que resulta visible en las micrografías de la presente invención, y como tal no proporciona una resistividad baja y, a su vez, proporciona una buena conductividad eléctrica.

Comparación de cantidades diferentes de copolímero de bloque con CNF

Ejemplo 2(a)

A una resina de bisfenol F (40,00g) se le añadió un copolímero de bloque (2,90 g, 5,0 % en peso). El copolímero de bloque que comprende polimetil metacrilato-bloque-polibutilo acrilato-bloque- polimetil metacrilato (MAM) y tiene un peso molecular de aproximadamente 40 000 disponible en Arkema de Lacq, Francia, como M22. Esta mezcla se calentó y se removió a 120 °C durante aproximadamente 1 hora hasta que el copolímero de bloque se hubo disuelto en el bisfenol F. Se permitió que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente y las nanofibras de carbono (150 nm) se añadieron entonces (1,41 g, 2,5 % en peso). La mezcla se mezcló utilizando un mezclador speedmixer (10 minutos a 3.000 rpm). Se añadió el agente de curado de 4,4'-diaminodifenilsulfona (15,03 g) y la mezcla se curó a 180 °C durante 2 horas.

Ejemplo 2(b)

El método del Ejemplo 2(a) se repitió utilizando un copolímero de bloque a 10 % en peso en lugar de 5 % en peso.

La resistividad superficial de los materiales de resina de los Ejemplos 2(a) & (b) se midió utilizando el mismo método y medidor de resistividad de Monroe Electronics como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Estos resultados muestran que la adición del copolímero de bloque M22 a las CNF que contienen la matriz ha reducido la resistividad eléctrica de la muestra aun cuando el copolímero es un aislador.

Tabla 1. Resistividad superficial de la formulación de resina epoxi que contiene un copolímero de bloque de metacrilato y CNF (150 nm).

Ejemplo	Copolímero de bloque (% en peso)	Resistividad superficial (ohmios/cuadrado)
1	0	$1,0 \times 10^5$
2(a)	5,0	$1,0 \times 10^3$
2(b)	10,0	$9,3 \times 10^2$

El resultado de la Tabla 1 muestra que las cantidades bajas de CNF utilizadas en una mezcla de copolímero de bloque y bisfenol F contemplan una resistividad superficial reducida y, por consiguiente, una conductividad eléctrica mejorada cuando se compara con una resina curada que tiene CNF y resina epoxi en solitario como se ve en el Ejemplo 1.

Cantidades más altas del copolímero de bloque llevan a una disminución de la resistividad superficial y, por consiguiente, a un aumento de conductividad.

Con relación a la Figura 2, se muestra una micrografía de una sección transversal de la resina curada 20 del Ejemplo 2(a). La resina curada 20 comprende tanto los CNF (150 nm) de una fase epoxi 22 como el copolímero de bloque MAM 21. El MAM 22 aislante se separó de la resina epoxi durante el curado. Las CNF están presentes predominantemente en la fase epoxi 22 en lugar de la fase MAM 21. Las CNF se han vuelto por consiguiente más concentradas en la fase epoxi 22 y han formado una red conectiva que es eléctricamente conductora.

Comparación de cantidades diferentes de copolímero de bloque con CNF

Ejemplo 3(a)

5 A una resina de bisfenol F (40,00 g) se le añadió un copolímero de bloque basado en metacrilato de metilo y acrilato de butilo (2,90 g, 5,0 % en peso) conocido como M22D y obtenido de Arkema. Esta mezcla se calentó y se removió a 120 °C aproximadamente 1 hora hasta que el copolímero de bloque se hubo disuelto en el bisfenol F. Se permitió que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente y las nanofibras de carbono (150 nm) se añadieron entonces (1,41 g, 2 % en peso). La mezcla se mezcló utilizando un mezclador speedmixer (10 minutos a 3.000 rpm). Se añadió el agente de curado 4,4'-diaminodifenilsulfona (15,03 g) y la mezcla se curó a 180 °C durante 2 horas.

Ejemplo 3(b)

10 Se repitió el método del Ejemplo 3(a) utilizando un copolímero de bloque a 10 % en peso en lugar de 5 % en peso.

La resistividad superficial de los materiales de resina de los Ejemplos 3(a) & (b) se midió utilizando el mismo método y medidor de resistividad al que se describe en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resistividad superficial de la formulación de resina epoxi que contiene un copolímero de bloque de metacrilato y CNF (150 nm)

Ejemplo	Copolímero de bloque (% en peso)	Resistividad superficial (ohmios/cuadrado)
1	0	$1,0 \times 10^5$
3(a)	5,0	$4,5 \times 10^3$
3(b)	10,0	$2,1 \times 10^3$

15 Los resultados de la Tabla 2 muestran además que las cantidades bajas de CNF utilizadas en una mezcla de copolímero de bloque y bisfenol F contemplan una resistividad superficial reducida y, por consiguiente, una conductividad eléctrica mejorada cuando se comparan con una resina curada que tiene CNF y resina epoxi en solitario como se ve en el Ejemplo 1.

20 Comparación de cantidades diferentes de copolímero de bloque con CNF (110 nm)

Ejemplo 4(a)

25 A una resina de bisfenol F (40,00 g) se le añadió un copolímero de bloque basado en polimetilo metacrilato-bloque-polibutilo acrilato-bloque-polimetilo metacrilato (MAM) conocido como M22 de Arkema (2,90 g, 5,0 % en peso). Esta mezcla se calentó y se removió a 120 °C durante aproximadamente 1 hora hasta que el copolímero de bloque se hubo disuelto en la resina. Se permitió que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente y las nanofibras de carbono (110 nm) se añadieron entonces (1,41 g, 2,5 % en peso). La mezcla se mezcló utilizando un mezclador speedmixer (10 minutos a 3.000 rpm). Se añadió el agente de curado 4,4'-diaminodifenilsulfona (15,03 g) y la mezcla se curó a 180 °C durante 2 horas.

Ejemplo 4(b)

30 Se repitió el método del Ejemplo 4(a) utilizando copolímero de bloque a 10 % en peso en lugar de 5 % en peso.

Ejemplo 1 (110 nm)

El Ejemplo 1 (110 nm) es un ejemplo de referencia que comprende los mismos materiales y se realiza mediante el mismo método que se describe para el Ejemplo 1, con la única diferencia de que se utilizan nanofibras de carbono de una longitud de 110 nm en vez de 150 nm.

35 La resistividad superficial de los materiales de resina de los Ejemplos 4(a) & (b) se midió utilizando el mismo método y medidor de resistividad que se describen en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resistividad superficial de la formulación de resina epoxi que contiene un copolímero de bloque de metacrilato y CNF (110 nm)

Ejemplo	Copolímero de bloque (% en peso)	Resistividad superficial (ohmios/cuadrado)
1 (110 nm)	0	320
4(a)	5,0	200
4(b)	10,0	123

Los resultados de la Tabla 3 muestran que la utilización de cantidades crecientes de CNF que tienen una longitud de 110 nm contemplan una reducción de resistividad superficial del material de resina y, por consiguiente, un aumento resultante de conductividad eléctrica.

5 Comparación de cantidades diferentes de copolímero de bloque con CNF

Ejemplo 5

10 A una resina de bisfenol F (40,00 g) se le añadió un copolímero de bloque basado en metacrilato de metilo y acrilato de butilo conocido como M52 de Arkema y que tiene un peso molecular de aproximadamente 90.000 (2,90 g, 5,0 % en peso). Esta mezcla se calentó y se removió a 120 °C durante aproximadamente 1 hora hasta que el copolímero de bloque se hubo disuelto en el bisfenol F. Se permitió que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente y las nanofibras de carbono (100 nm) se añadieron entonces (1,41 g, 2,5 % en peso). La mezcla se mezcló utilizando un mezclador speedmixer (10 minutos a 3,000 rpm). El agente de curado 4,4'-diaminodifenilsulfona (15,03 g) se añadió y se mezcló, y la mezcla se curó a 180 °C durante 2 horas.

Ejemplo 1 (100 nm)

15 El Ejemplo 1 (100 nm) es un ejemplo de referencia que comprende los mismos materiales y se realiza mediante el mismo método que se describe para el Ejemplo 1, con la única diferencia de que se utilizan nanofibras de carbono de longitud de 100 nm en vez de de 150 nm.

La resistividad superficial se midió utilizando el mismo método y medidor de resistividad que se describen en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

20 Tabla 4. Resistividad superficial de la formulación de resina epoxi que contiene un copolímero de bloque de metacrilato y CNF de 100 nm

Ejemplo	Copolímero de bloque (% en peso)	Resistividad superficial (ohmios/cuadrado)
1 (100 nm)	0	$5,2 \times 10^7$
5	5,0	$1,8 \times 10^6$

25 La presencia del copolímero de bloque MAM en el Ejemplo 5 proporciona una resistividad superficial reducida del material de resina en comparación con el Ejemplo 1 de referencia (100 nm). Esto resulta sorprendente ya que el copolímero de bloque MAM se considera típicamente como eléctricamente aislante, y por consiguiente se habría pensado que la adición de este copolímero de bloque a una resina epoxi/material de CNF reduciría la conductividad eléctrica en lugar de mejorarla.

30 Con relación a la Figura 3, se muestra una micrografía de una sección transversal 30 de la resina curada del Ejemplo 5. El aislante MAM 31 se ha separado de la resina epoxi 32 durante el curado. Las CNF están presentes predominantemente en la fase MAM 31. Las CNF se han vuelto por consiguiente más concentradas en la fase epoxi 32 y han formado una red conectiva que es eléctricamente conductora.

Comparación de diferentes cantidades de polietersulfona (PES) con CNF

Ejemplo 6(a)

5 A una resina de bisfenol F (40,00 g) se le añadió PES (2,90 g, 5,0 % en peso). Esta mezcla se calentó y se removió a 145 °C durante aproximadamente 1 hora hasta que la PES se hubo disuelto en el bisfenol F. Se permitió que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente y las nanofibras de carbono (150 nm) se añadieron (1,41 g, 2,5 % en peso). La mezcla se mezcló utilizando un mezclador speedmixer (10 minutos a 3.000 rpm). El agente de curado 4,4'-diaminodifenilsulfona (15,03 g) se añadió y se mezcló. La mezcla se curó a 180 °C durante 2 horas.

Ejemplo 6(b)

Se repitió el método del Ejemplo 6(a) utilizando un copolímero de bloque a 10 % en peso en lugar de 5 % en peso.

La resistividad superficial de los materiales de resina de los Ejemplos 6(a) & (b) se midió utilizando el mismo método y medidor de resistividad que se describen en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

10 Tabla 5. Resistividad superficial de la formulación de resina epoxi que contiene un PES y CNF

Ejemplo	PES (% en peso)	Resistividad superficial (ohmios/cuadrado)
1	0	$1,0 \times 10^5$
6(a)	5,0	$5,5 \times 10^3$
6(b)	10,0	$5,0 \times 10^3$

15 La presencia de PES, como los copolímeros de bloque de los Ejemplos 2-5, también proporciona una reducción de resistividad superficial a una carga baja en comparación con una resina curada que tiene CNF y resina epoxi únicamente como se muestra en el Ejemplo de referencia 1. La resina resultante que tuviera una resistividad superficial más baja tendría por consiguiente una conductividad eléctrica aumentada.

REIVINDICACIONES

1. Un material de resina que comprende;
al menos una resina polimérica termoestable;
5 un material aditivo conductor de carbono, en el que el material aditivo conductor de carbono son nanotubos de carbono, nanofibras de carbono o una combinación de nanotubos de carbono y nanofibras de carbono; y
al menos una resina polimérica termoplástica;
en el que la resina polimérica termoestable se selecciona de entre resinas epoxi, resinas de éster de cianato, resinas de bismaleimida, resinas epoxi modificadas con isocianato, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas o cualquier combinación de las mismas;
- 10 estando presente la al menos una resina polimérica termoplástica en el intervalo de 0,5 % en peso a 25 % en peso del material de resina y estando disuelta en la resina polimérica termoestable, y, en el curado, separándose la fase de resina polimérica termoplástica de la resina polimérica termoestable para formar dominios sustancialmente comprendidos por resina polimérica termoplástica y siendo de un tamaño en el intervalo de 20 a 5.000 nm cuando se mide la dimensión en sección transversal más grande del dominio, estando al menos el 95 % en peso de la resina
15 polimérica termoplástica presente en el material de resina en la forma de los dominios de fases separadas; y
por medio del cual al menos el 90 % en peso del material aditivo conductor de carbono está presente en la fase polimérica no termoplástica.
2. Un material de resina según la reivindicación 1, en el que las nanofibras de carbono y los nanotubos de carbono tienen un diámetro en el intervalo de 1 nm a 500 nm y una longitud en el intervalo de 0,1 µm a 10 µm.
- 20 3. Un material de resina según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el material aditivo conductor de carbono está presente en el intervalo de 0,1 % en peso a 20 % en peso del material de resina.
4. Un material de resina según cualquier reivindicación precedente, en el que el material aditivo conductor de carbono tiene una relación de aspecto de menos de 10.000:1.
- 25 5. Un material de resina según cualquier reivindicación precedente, en el que el material aditivo conductor de carbono tiene una relación de aspecto de al menos 2:1.
6. Un material de resina según cualquier reivindicación precedente, en el que la resina polimérica termoplástica se selecciona de entre homopolímeros o copolímeros de cualquiera de los siguientes, ya sea en solitario o en combinación; poliestirenos, polibutadienos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrílicos, polietersulfona (PES), polieteretersulfona (PEES), polifenilsulfona, polisulfona, poliéster, polímeros de cristal líquido, poliimida,
30 polieterimida, aramida, poliamida, poliéster, policetona, polieteretercetona (PEEK), poliuretano, poliariléter, poliarilsulfuros, óxido de polifenileno (PPO) y PPO modificado, poli(óxido de etileno) (PEO), y poli(óxido de propileno).
7. Un material de resina según la reivindicación 6, en el que la resina polimérica termoplástica se selecciona de entre polisulfona; polietersulfona; copolímeros de bloque que comprenden cualquier combinación de estireno, butadieno, acrilatos y metacrilatos; poliimida; polieterimida; o cualquier combinación de los mismos.
- 35 8. Un material de resina según la reivindicación 7, en el que la resina polimérica termoplástica es polietersulfona: o copolímeros de bloque que comprenden cualquier combinación de estireno, butadieno, acrilatos y metacrilatos.
9. Un material de resina según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que los copolímeros de bloque son copolímeros de bloque de estireno-butadieno-metacrilato y copolímeros de bloque de metilmetacrilato-butilacrilato-
40 metil metacrilato.
10. Un material de resina según la reivindicación 6, en el que la resina polimérica termoplástica se selecciona de entre copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno) (PEO) y poli(óxido de propileno).
11. Un material de resina según cualquier reivindicación precedente, en el que el material de resina comprende un refuerzo fibroso.
- 45 12. Un material de resina según cualquier reivindicación precedente, en el que el material de resina comprende al menos un agente de curado.
13. Un material de resina curada formado mediante el curado del material de resina según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

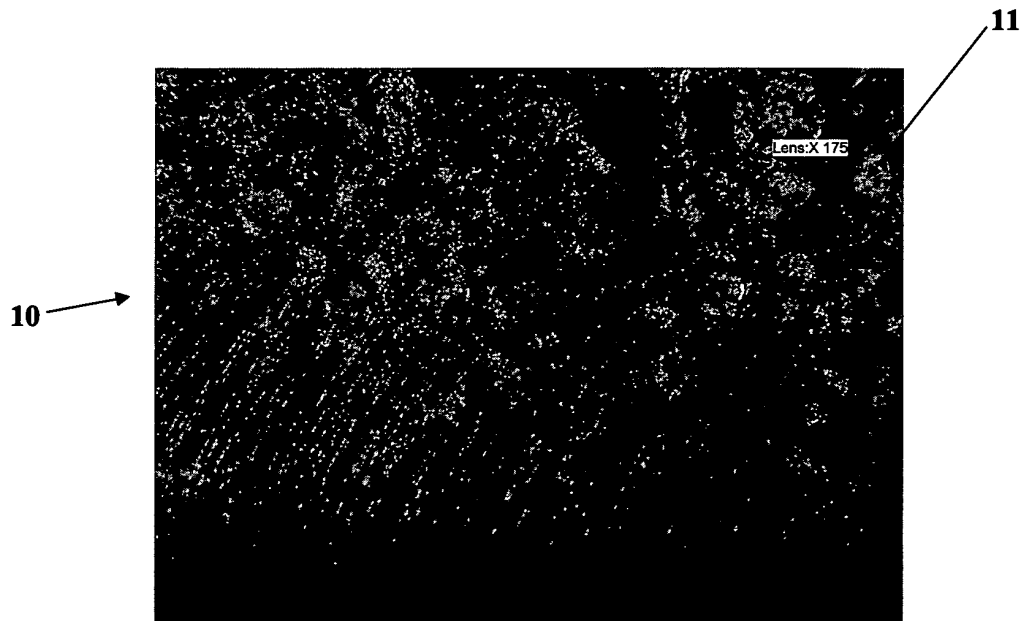


Figura 1

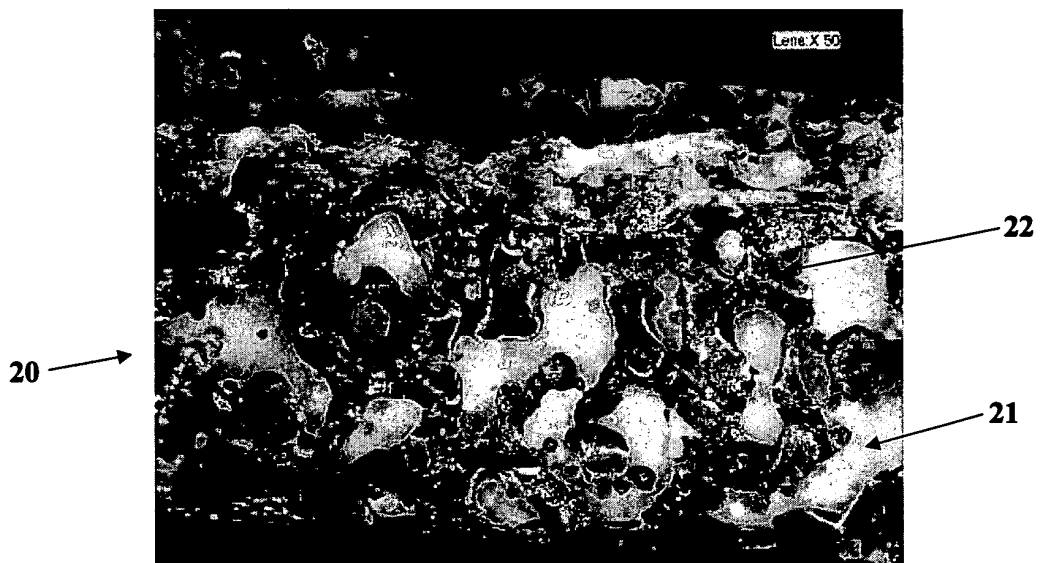


Figura 2



Figura 3