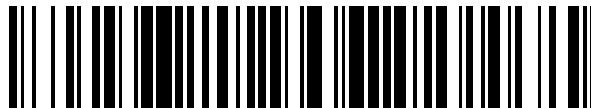


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 965**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/24** (2006.01)

**C08J 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2014 PCT/US2014/068693**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15130368**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2014 E 14873120 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 3080196**

54 Título: **Materiales compuestos con propiedades eléctricamente conductoras y de resistencia a la delaminación**

30 Prioridad:

**13.12.2013 GB 201322093**

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

**30.01.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 651 965 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Materiales compuestos con propiedades eléctricamente conductoras y de resistencia a la delaminación

5 **Antecedentes**

En la industria aeroespacial, el uso de materiales compuestos de polímero reforzado con fibras en estructuras primarias y secundarias de una aeronave está pasando a ser cada vez más predominante. Las estructuras compuestas se preparan tradicionalmente superponiendo múltiples capas (u hojas) de refuerzo fibroso impregnado con resina (conocidas como materiales preimpregnados) sobre una superficie de molde, seguido de consolidación y/o curado. Las ventajas de los materiales compuestos de polímero reforzado con fibras incluyen una relación de resistencia-peso alta, una excelente resistencia a la fatiga, resistencia a la corrosión y flexibilidad, permitiendo una reducción significativa en las partes componentes, y reduciendo la necesidad de elementos de sujeción y elementos de unión. Sin embargo, la aplicación de estos materiales para estructuras primarias y secundarias de aeronaves modernas presenta retos especiales debido a la naturaleza dieléctrica de la resina de matriz. Aunque el uso de fibras de carbono como fibras de refuerzo en materiales compuestos puede proporcionar cierto grado de conductividad eléctrica a lo largo de su dirección longitudinal debido a su naturaleza gráfica, las propiedades dieléctricas de las resinas de matriz en los materiales compuestos reduce la conductividad eléctrica global de los materiales compuestos.

Es deseable aumentar la conductividad eléctrica de los materiales compuestos de polímero reforzado con fibras con el fin de cumplir los requisitos de protección frente al impacto de rayos de una aeronave y para evitar un fenómeno denominado "resplandor de borde" que es particularmente crítico para el conjunto de ala compuesto. El fenómeno de resplandor de borde se manifiesta como una chispa o un resplandor brillante en el conjunto de revestimiento/larguero compuesto con suficiente energía como para ser una posible fuente de ignición de vapores de combustible.

Este fenómeno de resplandor de borde puede aparecer durante un evento de impacto de un rayo, especialmente en laminados compuestos que tienen una baja conductividad eléctrica en la dirección z. Durante un evento de impacto de un rayo, una carga transitoria con una corriente de alta intensidad se desplaza a través del revestimiento y entonces entra en la subestructura de ala (por ejemplo costillas o larguero estructural) debido a los elementos de sujeción que conectan las dos piezas compuestas. Así, normalmente en un conjunto de revestimiento/larguero compuesto, la corriente se desplaza parcialmente sobre el revestimiento y parcialmente a través del larguero, que representa una de las paredes del depósito de combustible.

La corriente pasa lateralmente desde los elementos de sujeción a través de hojas compuestas adyacentes del larguero y tiende a desplazarse a lo largo de las fibras debido a la mayor conductividad eléctrica en comparación con la matriz de resina. Esta trayectoria puede generar las chipas o el resplandor brillante típico en el borde de cubierta del larguero/de la costilla, lo que se denomina fenómeno de "resplandor de borde" por los expertos en la técnica.

La Fig. 1 muestra una posible trayectoria de corriente crítica durante un evento de impacto de un rayo sobre un cajón de ala compuesto. El fenómeno de resplandor de borde aparece de manera más crítica cuando la resina entre las hojas de refuerzo de fibras es altamente resistiva, y por consiguiente, la corriente tiende a no fluir entre hojas adyacentes. Si la conductividad en la dirección z es demasiado baja, pueden producirse caídas de voltaje significativas entre las hojas durante el impacto, aumentando así el riesgo de resplandor de borde.

Tal como conocen los expertos en la técnica, el fenómeno de resplandor de borde está asociado con eyecciones superficiales de electrones o generación de plasma en los bordes compuestos y a menudo aparece como una clase de explosión de resina. La incertidumbre en cuanto a la naturaleza de este fenómeno ha planteado varias consideraciones en relación con las capacidades de ignición de los vapores de combustible durante un evento de impacto de un rayo.

Una solución convencional es aplicar un sellante en el depósito de combustible (véase la Fig. 2). Un ejemplo de tal sellante de depósito de combustible es el sellante PR 1776 Class B de LE JOINT FRANCAIS. Sin embargo, tal método conduce a un peso adicional y no siempre es eficaz debido a la ausencia de estandarización y dificultades en la aplicación de sellante. Con el tiempo, el sellante se vuelve ineficaz debido al envejecimiento, o puede eliminarse totalmente por lavado mediante el combustible en el depósito. Además, el impacto de un rayo puede dar como resultado la generación de gases a alta presión en el borde de corte, que pueden destruir el sello del borde. Sigue habiendo la necesidad de un material compuesto multifuncional que pueda abordar la cuestión del resplandor de borde comentada anteriormente, al tiempo que proporcione buenas propiedades mecánicas, tal como resistencia al impacto y a la delaminación.

**Sumario**

En el presente documento se dan a conocer materiales compuestos con propiedades de conductividad eléctrica y resistencia a los impactos. Estos materiales compuestos contienen partículas de endurecimiento poliméricas y

estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, en la región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo. Las partículas de endurecimiento poliméricas son sustancialmente insolubles en la resina de matriz termoestable en la región interlaminar durante el curado de los materiales compuestos, y permanecen como partículas diferenciadas en la región interlaminar de los materiales compuestos curados.

5 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 muestra la trayectoria de corriente típica durante un evento de impacto de un rayo sobre un cajón de ala compuesto que genera el fenómeno de “resplandor de borde”.

10 La Fig. 2 muestra un sellante aplicado en el borde de cubierta de larguero de la construcción típica de un ala compuesta.

15 La Fig. 3 ilustra esquemáticamente un material compuesto curable con regiones interlaminares que contienen partículas de endurecimiento y nanomateriales de carbono, según una realización de la presente divulgación.

20 La Fig. 4 ilustra esquemáticamente un material compuesto curable con regiones interlaminares que contienen partículas de endurecimiento y los nanomateriales de carbono dispersados uniformemente en la matriz, según otra realización de la presente divulgación.

La Fig. 5 y la Fig. 6 ilustran un método para fabricar un material compuesto según una realización.

25 La Fig. 7 y la Fig. 8 ilustran un método para fabricar un material compuesto según otra realización de la presente divulgación.

Las Figs. 9A y 9B muestran las propiedades mecánicas de un laminado compuesto modificado con nanotubos de carbono (*carbon nanotubes*, CNT) frente a las de un laminado compuesto no modificado.

30 Las Figs. 10A y 10B muestran el efecto de diferentes partículas de endurecimiento poliméricas sobre las propiedades mecánicas de materiales compuestos modificados con CNT.

La Fig. 11 muestra una imagen micrográfica de la sección transversal de un laminado curado (4b) que contiene CNT y partículas de polifitalamida.

35 La Fig. 12 muestra una imagen micrográfica de la sección transversal de un laminado curado (4a) que contiene CNT y partículas de poliimida aromática.

La Fig. 13 muestra el efecto de diferentes partículas de endurecimiento poliméricas sobre la conductividad en CC en la dirección z de laminados compuestos modificados con CNT y sobre aquellos no modificados con CNT.

40 **Descripción detallada**

Está aceptado ampliamente en la industria aeroespacial, que dos de las claves de diseño principales para las estructuras compuestas de aeronaves son su resistencia a eventos de impacto específicos y su tolerancia a fallos catastróficos provocados por la propagación de un daño tras un impacto.

50 La región interlaminar de un laminado compuesto presenta uno de los mecanismos de fallo más desafiantes que abordar. La delaminación de tal laminado compuesto es un modo de fallo importante para materiales compuestos. La delaminación se produce cuando dos capas laminadas se separan una de otra. Los factores limitantes de diseño importantes incluyen la energía necesaria para iniciar la delaminación y la energía necesaria para propagarla.

55 La necesidad de mejorar el rendimiento de resistencia al impacto de estructuras compuestas, especialmente para estructuras primarias de aeronaves, ha desencadenado el desarrollo de una nueva generación de materiales compuestos endurecidos con partículas interlaminares. Tal solución tecnológica proporciona una alta resistencia al impacto a materiales compuestos reforzados con fibras de carbono, pero también crea una región interlaminar eléctricamente aislante entre hojas adyacentes, dando como resultado una reducción significativa en la conductividad eléctrica de la estructura compuesta global especialmente en la dirección z. La “dirección z” se refiere a la dirección ortogonal al plano en el que están dispuestas las fibras de refuerzo en una estructura compuesta o el eje a través del grosor de la estructura compuesta.

60 La conductividad eléctrica de los materiales compuestos puede mejorarse incorporando diferentes materiales conductores, tales como partículas conductoras, en la resina de matriz del material compuesto de polímero reforzado con fibras, o en las regiones interlaminares de una estructura compuesta de múltiples capas, por ejemplo una superposición de materiales preimpregnados. Por ejemplo, pueden añadirse cargas metálicas en cargas altas para aumentar la conductividad eléctrica de la resina, pero esto conduce a una ganancia de peso significativa y a una reducción en las propiedades relacionadas con la resistencia al impacto, tales como resistencia a la compresión

tras impacto (*Compression Strength After Impact*, CAI) y una tenacidad a la fractura en el modo I y II ( $G_{Ic}$  y  $G_{IIc}$ ). Como tales, las soluciones del estado de la técnica son de modo que puede mejorarse la conductividad en la dirección z de un material compuesto, pero no simultáneamente su rendimiento mecánico. Un material compuesto curado (por ejemplo una superposición de materiales preimpregnados) con rendimiento al impacto mejorado es uno con una CAI y una tenacidad a la fractura ( $G_{Ic}$  y  $G_{IIc}$ ) mejoradas. La CAI mide la capacidad de un material compuesto para tolerar un daño. En la prueba para medir la CAI, el material compuesto curado se somete a un impacto de una energía dada y entonces se carga por compresión. El área de daño y la profundidad de abolladura se miden tras el impacto y antes de la prueba de compresión. Durante esta prueba, el material compuesto se constriñe para garantizar que no tiene lugar ninguna inestabilidad elástica y se registra la resistencia del material compuesto.

La tenacidad a la fractura es una propiedad que describe la capacidad de un material que contiene una grieta para resistir a la fractura, y es una de las propiedades más importantes de un material para aplicaciones aeroespaciales. La tenacidad a la fractura es un modo cuantitativo de expresar la resistencia de un material a romperse de manera quebradiza cuando está presente una grieta.

La tenacidad a la fractura puede cuantificarse como velocidad de liberación de energía de deformación ( $G_c$ ), que es la energía disipada durante la fractura por unidad de área superficial de fractura recién creada.  $G_c$  incluye  $G_{Ic}$  (modo I - modo de apertura) o  $G_{IIc}$  (modo II - en cizalladura de plano). El subíndice "Ic" indica una apertura de grieta de modo I, que se forma bajo una tensión de tracción normal perpendicular a la grieta, y el subíndice "IIc" indica una grieta de modo II producida por una tensión de cizalladura que actúa en paralelo al plano de la grieta y en perpendicular al frente de grieta. La iniciación y el crecimiento de una delaminación se determinan a menudo examinando la tenacidad de la fractura de modo I y modo II.

Se ha descubierto que la combinación de nanomateriales de carbono y ciertas partículas poliméricas en la región interlaminar de un material compuesto de múltiples capas produce un efecto sinérgico que incluye una mejora en la conductividad en la dirección z, y simultáneamente, una mejora en CAI y  $G_{Ic}$ . El efecto sinérgico se encontró combinando los efectos positivos de los nanomateriales de carbono con los efectos positivos de las partículas de endurecimiento, mediante lo cual la interacción de estos componentes en el material compuesto produce un efecto mayor que la suma de sus efectos individuales.

En el presente documento se da a conocer un material compuesto multifuncional, curable, que puede usarse satisfactoriamente en aquellas aplicaciones de aeronaves, en las que se requiere un alto rendimiento mecánico y una alta conductividad eléctrica. En el estado curado, la conductividad eléctrica mejorada del material compuesto puede funcionar propagando o disipando corrientes eléctricas, tales como las generadas por el impacto de un rayo, por un área mayor de una estructura compuesta producida a partir del material compuesto, reduciendo de ese modo la probabilidad de un daño catastrófico en partes localizadas de la estructura compuesta. Como tal, el uso de este material compuesto multifuncional puede ser una solución eficaz para mitigar el efecto directo del impacto de un rayo y para impedir el fenómeno de resplandor de borde en los materiales compuestos comentados anteriormente. Además, el material compuesto curado proporciona el beneficio adicional de un apantallamiento electromagnético.

Un aspecto de la presente divulgación se refiere a un material compuesto curable compuesto por dos o más capas de fibras de refuerzo que se han infundido o impregnado con una resina de matriz curable, preferiblemente, una resina termoestable. La región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo contiene una resina de matriz curable con nanomateriales de carbono dispersados por su totalidad y partículas de endurecimiento poliméricas incrustadas en la misma resina de matriz. Los nanomateriales de carbono son de un tamaño significativamente menor en comparación con las partículas de endurecimiento poliméricas. Las partículas de endurecimiento poliméricas son sustancialmente insolubles en la resina de matriz tras el curado del material compuesto, y permanecen como partículas diferenciadas en la región interlaminar tras el curado. En determinadas realizaciones, las partículas de endurecimiento poliméricas son partículas hinchables. Se prefiere que la región interlaminar esté libre de cualquier partícula termoplástica soluble que se disuelva en la resina de matriz tras el curado.

La resina en la región interlaminar (sin nanomateriales y partículas de endurecimiento) puede ser la misma o diferente de la resina de matriz que impregna las fibras de refuerzo. En algunas realizaciones, la resina de matriz que impregna las fibras de refuerzo también contiene nanomateriales de carbono dispersados en la misma.

La Fig. 3 ilustra esquemáticamente un material compuesto curable 20 según una realización de la presente divulgación. El material compuesto 20 contiene regiones interlaminares 20a y 20b formadas entre capas 21, 22, 23 de fibras de refuerzo que se han infundido o impregnado con una resina de matriz curable. Cada una de las regiones interlaminares 20a y 20b contiene una resina de matriz curable (24a, 24b, respectivamente) con nanomateriales de carbono 25 dispersados en la misma y partículas de endurecimiento poliméricas 26 incrustadas en la misma resina de matriz. La composición de resina (sin nanomateriales y partículas de endurecimiento) de la resina interlaminar 24a y 24b puede ser similar a o diferente de la de la resina de matriz que impregna las capas de fibras 21, 22, 23. Cuando la resina interlaminar (24a, 24b) es similar a la de la resina de matriz que impregna las capas de fibras 21, 22, 23, las matrices de resina contienen una o más resinas termoestables en común. Las partículas de endurecimiento poliméricas 26 pueden situarse unas al lado de otras, y formar juntas una única capa de partículas.

De esta manera, la profundidad de la región interlaminar se determina mediante los tamaños de las partículas. Preferiblemente, las partículas de endurecimiento 26 tienen un tamaño similar (por ejemplo, partículas esféricas que tienen aproximadamente el mismo diámetro) y la profundidad de la región interlaminar es aproximadamente la misma o ligeramente mayor que el diámetro promedio de las partículas de endurecimiento 26.

5 La Fig. 4 ilustra esquemáticamente un material compuesto curable 40 según otra realización de la presente divulgación. El material compuesto 40 contiene regiones interlaminares 40a y 40b formadas entre capas 41, 42, 43 de fibras de refuerzo, y las regiones interlaminares contienen partículas de endurecimiento poliméricas 46. Las fibras de refuerzo (41, 42, 43) y partículas poliméricas 46 se infunden con o se incrustan dentro de una resina de matriz curable que contiene nanomateriales de carbono 45 dispersados en la misma. Como en la realización mostrada en la Fig. 3, las partículas poliméricas 46 pueden situarse unas al lado de otras, y formar juntas una única capa de partículas. Además, la profundidad de la región interlaminar puede determinarse mediante los tamaños de las partículas. Preferiblemente, las partículas de endurecimiento 46 tienen un tamaño similar (por ejemplo, partículas esféricas que tienen aproximadamente el mismo diámetro) y la profundidad de la región interlaminar es aproximadamente la misma o ligeramente mayor que el diámetro promedio de las partículas de endurecimiento 46.

Tras el curado, los materiales compuestos curados, según las realizaciones dadas a conocer en el presente documento, tiene las siguientes propiedades: una conductividad eléctrica en la dirección z mayor de 1 S/m (siemens por metro) medida en condiciones de CC según un método de prueba de 4 sondas, una CAI tras un impacto a 30 J mayor de 250 MPa medida según la norma ASTM7136/37 y una tenacidad a la fractura interlaminar bajo el modo I ( $G_{Ic}$ ) de más de 300 J/m<sup>2</sup> medida según la norma EN6033.

#### Nanomateriales de carbono

25 El término “nanomateriales de carbono” o estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, tal como se usa en el presente documento, se refiere a materiales que tienen al menos una dimensión menor de aproximadamente 0,1 micrómetros (<100 nanómetros) y compuestos en su totalidad o en su mayor por átomos de carbono dispuestos, a escala molecular, en pentágonos o hexágonos, o ambos.

30 Las estructuras de tamaño nanométrico de carbono pueden tener una relación de aspecto de desde 50:1 hasta 5000:1. El término “relación de aspecto” tal como se usa en el presente documento se refiere a la relación de la dimensión más larga con respecto a la dimensión más corta de un cuerpo tridimensional. Este término es aplicable a estructuras de cualquier forma y tamaño. Cuando este término se usa en relación con partículas esféricas o sustancialmente esféricas, la relación relevante sería la del diámetro de sección transversal más grande con respecto al diámetro de sección transversal más pequeño del cuerpo esférico. Como ejemplo, una partícula perfectamente esférica tendría una relación de aspecto de 1:1.

40 Las estructuras de tamaño nanométrico de carbono adecuadas para el propósito pretendido en el presente documento incluyen, pero no se limitan a, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanocuerdas de carbono, nanocintas de carbono, nanofibrillas de carbono, nanoagujas de carbono, nanoláminas de carbono, nanovarillas de carbono, nanoconos de carbono, nanoespirales de carbono (formas de tipo espiral) y nanoohmios de carbono, negro de carbón, nanopuntos o nanoplaquetas de grafito, grafenos, y otros tipos de materiales de fullereno. Cualquiera de estos materiales de fullereno puede tener un recubrimiento metálico parcial o total. Las nanopartículas pueden tener cualquier forma tridimensional adecuada que incluye, por ejemplo, esférica, elipsoide, esferoidal, discoidal, dendrítica, varillas, discos, cuboide o poliédrica.

Los nanomateriales de carbono preferidos son nanotubos de carbono (CNT). Normalmente, los CNT son estructuras de tipo hebra, tubulares, que tienen diámetros externos en el intervalo de 0,4 nm a aproximadamente 100 nm, preferiblemente, el diámetro externo es de menos de 50 nm, y más preferiblemente, menos de 25 nm.

50 Los CNT pueden tener cualquier quiralidad. Se contemplan nanotubos de sillón. Además, los CNT pueden ser nanotubos semiconductores o cualquier otro tipo que presenta conductividad eléctrica. Los CNT adecuados pueden incluir nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT), nanotubos de carbono de pared doble (DWCNT) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Los nanomateriales de carbono preferidos son MWCNT.

55 Los nanomateriales de carbono para los propósitos pretendidos en el presente documento pueden estar presentes en el intervalo del 0,1% en peso al 10% en peso del contenido de resina total en el material compuesto, preferiblemente entre el 0,5% en peso y el 2% en peso y más preferiblemente en el intervalo del 1% en peso al 1,5% en peso. Tal como se usa en el presente documento, “% en peso” se refiere al porcentaje en peso.

#### Partículas de endurecimiento poliméricas

65 Las partículas de endurecimiento poliméricas que son adecuadas para los propósitos en el presente documento incluyen partículas termoplásticas o elastoméricas. Tal como se comentó anteriormente, las partículas de endurecimiento adecuadas son partículas que son sustancialmente insolubles en la resina de matriz termoestable de los materiales compuestos durante el curado de la misma, y permanecen como partículas diferenciadas en la resina

de matriz curada tras el curado. En determinadas realizaciones, las partículas de endurecimiento poliméricas son también partículas hinchables en la resina de matriz termoestable del material compuesto durante el curado. Además, las partículas de endurecimiento poliméricas no tienen un recubrimiento no polimérico tal como metal.

5 Se prefiere que las partículas de endurecimiento estén dispersas uniformemente en la región interlaminar formada entre capas adyacentes de fibras de refuerzo a un contenido del 2% al 20% basado en el peso de la resina de matriz total contenida en el material compuesto, preferiblemente dentro del intervalo del 5% al 15%, y más preferiblemente dentro del intervalo del 5% al 12%.

10 Las partículas de endurecimiento poliméricas pueden tener cualquier forma tridimensional, pero se prefiere que sean sustancialmente esféricas. También se prefiere que las partículas de endurecimiento tengan una relación de aspecto de menos de 5:1, preferiblemente, la relación de aspecto es de aproximadamente 1:1. Con referencia a las partículas de endurecimiento, el término "relación de aspecto" se refiere a la relación de la dimensión de sección transversal más grande de la partícula con respecto a la dimensión de sección transversal más pequeña de la partícula.

15 Para partículas esféricas (relación de aspecto de aproximadamente 1:1), el tamaño medio de partícula se refiere a su diámetro. Para partículas no esféricas, el tamaño medio de partícula se refiere a la dimensión de sección transversal más grande de las partículas.

20 Para los propósitos dados a conocer en el presente documento, las partículas de endurecimiento poliméricas pueden tener un tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) de menos de 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente dentro del intervalo de 50  $\mu\text{m}$  - 90  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 10  $\mu\text{m}$  - 40  $\mu\text{m}$ , medido mediante una técnica de difracción láser, por ejemplo, usando un instrumento Malvern Mastersizer 2000 que funciona en el intervalo de 0,002 nanómetros a 2000 micras.

25 "d50" representa la mediana de la distribución del tamaño de partícula, o alternativamente es el valor sobre la distribución, de modo que el 50% de las partículas tiene un tamaño de partícula de este valor o menos.

30 Además, las partículas de endurecimiento poliméricas tienen un tamaño más grande en comparación con las nanoestructuras de carbono. Se prefiere que el tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) de las partículas de endurecimiento poliméricas sea al menos 100 veces mayor que la menor dimensión de la nanoestructura de carbono.

35 Como ejemplo, cuando las nanoestructuras de carbono son nanotubos de carbono, el tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) de la partícula de endurecimiento es al menos 100 veces mayor que el diámetro de los nanotubos de carbono.

40 La determinación de si ciertas partículas son insolubles o solubles se refiere a la solubilidad de las partículas en un sistema de resina particular en el que residen. El sistema de resina puede incluir una o más resinas termoestables, agentes de curado y/o catalizadores, y cantidades menores de aditivos opcionales para modificar las propiedades de la resina de matriz curada o sin curar.

45 Puede usarse microscopía de platina caliente para determinar si una partícula es insoluble, parcialmente soluble o hinchable en un sistema de resina. En primer lugar, una muestra de partículas poliméricas secas (que no están combinadas con una resina) se caracteriza mediante microscopía y las imágenes se analizan usando el software ImageJ de los National Institutes of Health (Bethesda, Maryland, EE. UU.) para determinar el tamaño y el volumen de partícula promedio. En segundo lugar, una muestra de partículas se dispersa en la resina de matriz deseada por medio de mezclado mecánico. En tercer lugar, una muestra de la mezcla resultante se coloca en un portaobjetos de microscopio, que se coloca entonces en una configuración de platina caliente bajo un microscopio. Entonces, la muestra se calienta hasta la temperatura de curado deseada a la velocidad de aumento deseada, y se registra de manera continua cualquier cambio de tamaño, volumen o forma de las partículas a 10 tramas por segundo. El diámetro se mide normalmente para una partícula esférica, mientras que se mide el lado más largo en el caso de partículas no esféricas para determinar cambios en el tamaño y el volumen usando el software ImageJ. Todas las pruebas de platina caliente pueden llevarse a cabo a una carga de partículas del 10% en peso en una resina de matriz que no contiene ningún agente de curado ni catalizador.

55 Cuando las partículas de endurecimiento se someten al análisis de microscopía de platina caliente anterior y el cambio de diámetro o volumen de la partícula es cero o menor del 5%, en comparación con las partículas "secas" originales, entonces se considera que la partícula es insoluble y no hinchable. Cuando la partícula de endurecimiento se somete al análisis de microscopía de platina caliente anterior y hay un aumento en el diámetro o volumen de la partícula de más del 5%, entonces se considera que la partícula es "hinchable" así como insoluble. El hinchamiento está provocado por la infusión de la resina circundante en la superficie externa de la partícula.

60 En algunas realizaciones, las partículas insolubles incluyen partículas que se funden durante el análisis de microscopía de platina caliente, pero son incompatibles con la resina de matriz, y por tanto se reconstituyen para dar partículas diferenciadas tras el enfriamiento. Sólo para fines analíticos, las partículas insolubles pueden fluir durante el análisis de microscopía de platina caliente y el grado de cristalinidad también puede cambiar.

En los casos en los que puede ser difícil determinar el diámetro o volumen, puede usarse un análisis alternativo. Un panel compuesto cuasiisotrópico de 16 hojas preparado a partir de cintas de material preimpregnado unidireccionales y que contiene una carga de partículas del 10% basada en el peso de la resina de matriz total en las regiones interlaminares ricas en resina puede fabricarse según un programa de curado, y entonces el panel curado se corta en sección transversal para su evaluación mediante microscopía. Si las partículas permanecen como una partícula diferenciada, discernible, tras el curado, entonces se considera que las partículas son partículas insolubles. Si las partículas se disuelven completamente tanto en la región interlaminar como en la matriz que rodea el lecho de fibras, y no pueden discernirse como partículas diferenciadas tras el enfriamiento, entonces no se considera que las partículas sean partículas interlaminares insolubles.

Para una resina de matriz a base de epoxi, la composición de partículas poliméricas insolubles puede contener al menos un polímero seleccionado de: poliamidoimida (PAI), poliamidas alifáticas (PA), polifftalamida (PPA), poliariletercetonas (PAEK), tal como polieteretercetona (PEEK) y polietercetonacetona (PEKK), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), polímeros de cristal líquido (LCP), copolímeros de los mismos, y derivados de los mismos. En algunas realizaciones, la composición de las partículas poliméricas contiene al menos un polímero o material elastomérico seleccionado de: polibutadieno, poliacrílico, poliacrilonitrilo, poliestireno reticulado, copolímeros de los mismos, y derivados de los mismos (tal como DuoMod DP5045 vendido por Zeon Chemicals Inc).

En realizaciones preferidas, las partículas insolubles son partículas termoplásticas insolubles que no se disuelven durante el proceso de curado y permanecen dentro de las regiones interlaminares del material compuesto curado. Los ejemplos de partículas termoplásticas insolubles adecuadas incluyen partículas de poliamidoimida (PAI) y partículas de poliamida (PA) (por ejemplo nailon) o partículas de polifftalamida (PPA), que son insolubles en un sistema de resina epoxi durante el ciclo de curado del mismo.

Ciertas calidades de partículas de poliimida pueden ser adecuadas como partículas de endurecimiento insolubles. Por ejemplo, poliimididas preparadas a partir de dianhídrido del ácido benzofenonatetracarboxílico (BTDA), 4,4'-metilendianilina (MDA) y 2,4-toluendiamina (TDA), y que tienen un contenido de carbono distinto de ftalimida que contiene entre el 90 y el 92 por ciento de carbonos aromáticos.

Se ha encontrado que las partículas termoplásticas insolubles son eficaces como endurecedores interlaminares para evitar la pérdida de rendimiento en caliente/húmedo. Dado que estas partículas termoplásticas permanecen insolubles en una resina de matriz incluso tras el curado, confieren una tenacidad, tolerancia al daño, rendimiento en caliente/húmedo, procesamiento, resistencia al microagrietamiento mejorados y una sensibilidad al disolvente reducida a la resina curada.

Los métodos de fabricación de las partículas insolubles descritas en el presente documento pueden incluir, en cualquier orden, emulsificación, precipitación, polimerización por emulsión, lavado, secado, extrusión, molienda, trituración, criotrituración, molienda por chorro y/o tamizado de las partículas. Los expertos en la técnica apreciarán que estas etapas pueden conseguirse mediante cualquiera de numerosos métodos conocidos en la técnica.

Las partículas insolubles usadas para los propósitos pretendidos en el presente documento incluyen partículas termoplásticas reticuladas. Según una realización, la partícula termoplástica reticulada está compuesta por una red de reticulación creada haciendo reaccionar uno o más polímeros termoplásticos reticulables que tienen uno o más grupos reactivos con un agente de reticulación que es químicamente reactivo con los grupos reactivos, en los que el agente de reticulación reticula directamente las cadenas de polímero entre sí por medio de los grupos reactivos. Los grupos reactivos pueden ser grupos terminales o grupos colgantes en la estructura principal del polímero. La reacción de reticulación directa de esta realización puede describirse como "atar" las moléculas de polímero por medio de la reticulación directa de las cadenas de polímero usando uno o más grupos reactivos.

Las partículas termoplásticas reticuladas anteriores pueden producirse mediante el proceso descrito en la solicitud de patente estadounidense con n.º de publicación 2010/0304118, publicada el 2 de diciembre de 2010, que se incorpora en el presente documento mediante referencia. Este método incluye disolver un polímero termoplástico con grupos funcionales reactivos, un agente de reticulación, y un catalizador en un disolvente común, que es inmiscible con agua. Entonces se crea una emulsión en agua usando un tensioactivo no iónico, mediante lo cual se forman partículas emulsionadas. Las partículas emulsionadas se secan y se curan posteriormente, de modo que las cadenas poliméricas se reticulan químicamente. Las condiciones de reacción y el tipo de agente de reticulación determinarán las propiedades finales de las partículas. Condiciones de reacción tales como la temperatura dan como resultados una mayor reticulación. Se prefieren agentes de reticulación con dos o más sitios reactivos (es decir grupos funcionales). Las partículas termoplásticas reticuladas resultantes son partículas que se mueven libremente, diferenciadas, que pueden añadirse a una resina curable.

Los ejemplos de polímeros termoplásticos adecuados que portan grupos reactivos que son susceptibles a la reticulación incluyen, pero no se limitan a, uno o más de un poliéter, policarbonato, polieterimida (PEI), poliamida, poliimida, polisulfona, polietersulfona (PES), poli(óxido de fenileno) (PPO), polietercetonas, poliariletercetonas (PAEK) tal como polieteretercetona (PEEK) y polietercetonacetona (PEKK), poli(sulfuros de fenilo) (PPS), polihidroxiéteres, estireno-butadieno, poliacrilatos, poliacetol, poli(tereftalato de butileno), poliamida-imida,

polieteretersulfona (PEES), mezclas de los mismos, o un copolímero de los mismos, homopolímeros de PES (tal como SUMIKAEXCEL 5003P de Sumitomo Chemical Co. o Radel® PES de Solvay), u homopolímeros de PEES. Los ejemplos específicos de copolímeros de PES incluyen copolímero de PES/PEES con diversas relaciones de unidades de repetición. Los termoplásticos enumerados anteriormente pueden usarse como un único componente para formar una partícula, o, cuando se usa más de un polímero termoplástico, se forma una estructura híbrida, o una partícula híbrida.

En otras realizaciones, las partículas reticuladas se forman a partir de una mezcla de polímeros termoplásticos. En todavía otras realizaciones, las partículas reticuladas descritas en el presente documento pueden formarse a partir de una estructura híbrida, en la que se usan dos o más polímeros termoplásticos.

Los grupos reactivos en polímeros termoplásticos reticulables pueden ser uno o más de los siguientes: amina; hidroxilo; anhídrido; glicidilo; ácido carboxílico; maleimida; isocianato; fenólico; nadimida; éster de cianato; acetileno; vinilo; éster vinílico; dieno; o derivados de los mismos. En algunos casos, insaturaciones en la cadena de polímero pueden servir como puntos de reticulación (para la familia acrílica y metacrílica así como cauchos insaturados, ésteres vinílicos o poliésteres insaturados). El número de grupos reactivos puede ser un mínimo de un grupo reactivo por cadena y, en algunas realizaciones, se considera como la menor fracción necesaria para crear una estructura principal de polímero conectada; se prefiere un número de aproximadamente o mayor de uno para producir un polímero reticulado estrechamente o red interpenetrada. Los polímeros con funcionalidades mayores de 2 producirán fácilmente geles que reaccionan altamente.

Dependiendo de la naturaleza química de los grupos terminales/funcionalidades del polímero termoplástico, puede seleccionarse un agente de reticulación multifuncional apropiado con múltiples sitios reactivos. Ejemplos de tales agentes de reticulación son: derivados de melamina alquilados (por ejemplo CYMEL® 303), cloruros ácidos (por ejemplo tricloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo), epoxis multifuncionales (por ejemplo ARALDITE® MY0500, MY721), ácidos carboxílicos (por ejemplo ácido bencenotetracarboxílico).

En otra realización, la partícula reticulada está compuesta por una red polimérica interpenetrada (IPN), que está compuesta por cadenas de polímero termoplástico entrelazadas con una red de reticulación independiente. La IPN se crea haciendo reaccionar uno o más compuestos (por ejemplo monómeros o polímeros reticulables) que tienen uno o más grupos reactivos con un agente de reticulación que es químicamente reactivo con los grupos reactivos en presencia de un polímero termoplástico. La reacción (que se produce en ciertas condiciones de reticulación o de curado) provoca que los compuestos se reticulen por medio de los grupos reactivos, formando de ese modo una red de reticulación independiente. Como tales, las cadenas de polímero termoplástico están entrelazadas con la red de reticulación independiente a nivel molecular para formar una IPN. Este enfoque puede describirse como "atar" las cadenas de polímero termoplástico por medio de la formación de una red de reticulación separada e independiente, creando de ese modo una red interpenetrada. Por tanto, en esta realización, no es necesario que el polímero termoplástico tenga grupos reactivos en el mismo. Este tipo de partículas reticuladas puede producirse mediante el proceso descrito en la solicitud de patente estadounidense con n.º de publicación 2010/0305239, publicada el 2 de diciembre de 2010, que se incorpora en el presente documento mediante referencia. Las partículas termoplásticas reticuladas resultantes son partículas diferenciadas que pueden añadirse a una resina curable.

Como ejemplo, una partícula reticulada con una IPN puede crearse: (i) formando una emulsión que contiene un polímero termoplástico, una resina epoxi multifuncional y un agente de curado de amina capaz de reticular la resina epoxi; (ii) eliminando el disolvente de la emulsión y recogiendo el condensado, que está en forma de partículas sólidas; (iii) secando las partículas seguido de curado (por ejemplo mediante calentamiento), de modo que la resina epoxi se reticula. Como resultado del curado, la epoxi reticulada forma una IPN con el polímero termoplástico en cada partícula.

Ciertas partículas termoplásticas reticuladas hinchables son particularmente adecuadas como partículas de endurecimiento interlaminares. Estas partículas termoplásticas reticuladas se hinchan en un sistema de resina a base de epoxi durante el curado, pero permanecen como partículas diferenciadas en la resina curada. El hinchamiento se provoca mediante la infusión de la resina circundante en la superficie externa de la partícula.

Estas partículas termoplásticas reticuladas, hinchables, también forman una "interfaz de gradiente" con la resina de matriz circundante en la que residen durante el curado. El término "interfaz de gradiente" tal como se usa en el presente documento se refiere a la interfaz gradual y fuerte entre cada una de las partículas y la resina de matriz circundante. Se consigue una interfaz de gradiente usando partículas termoplásticas reticuladas modificadas mediante ingeniería que son termodinámicamente compatibles con la resina termoestable, por ejemplo epoxi. La concentración de polímero termoplástico en el núcleo de una partícula termoplástica reticulada es máxima en el centro y disminuye gradualmente hacia la superficie externa de la partícula a medida que la resina de matriz entra en la partícula desde la superficie externa y se mueve hacia el núcleo. Esta disminución gradual en la concentración de termoplástico desde el núcleo hasta la superficie externa de la partícula termoplástica forma la interfaz de gradiente entre cada una de las partículas termoplásticas y la resina de matriz circundante. Por tanto, no hay ninguna delimitación o transición nítida entre la resina termoendurecible y la partícula termoplástica. Si estuviese presente una delimitación o transición nítida, la interfaz entre el termoplástico y la resina termoendurecible sería mucho más



débil en un material compuesto en comparación con un material compuesto que contiene una interfaz de gradiente. Como tales, estas partículas termoplásticas reticuladas se consideran “hinchables” porque la resina, que rodea la partícula, se difunde al interior de las partículas a través de la superficie externa de la partícula cuando se calienta la resina y se reduce su viscosidad, dando como resultado de ese modo un aumento en el tamaño de la partícula. Sin embargo, las partículas reticuladas permanecerán como partículas diferenciadas y discernibles tras el curado de la resina.

Las partículas termoplásticas reticuladas descritas en el presente documento son partículas que se mueven libremente, diferenciadas (es decir en estado dividido), que pueden añadirse a una resina termoendurecible, tal como una resina a base de epoxi, y se reticulan químicamente con el fin de impedir su disolución total en la resina durante el ciclo curado de la resina. Además, se diseñan para ser termodinámicamente compatibles con la resina termoestable.

“Partícula diferenciada” tal como se usa en el presente documento se refiere a una partícula que es discernible en una resina de matriz, y que puede detectarse usando microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica, o microscopía de contraste por interferencia diferencial (DIC).

#### Resina de matriz

La resina de matriz curable (o composición de resina) para impregnar/infundir las fibras de refuerzo es preferiblemente una resina endurecible o termoendurecible que contiene una o más resinas termoestables sin curar, que incluyen, pero no se limitan a, resinas epoxi, imidas (tal como poliimida o bismaleimida), resinas de éster vinílico, resinas de éster de cianato, resinas epoxi modificadas con isocianato, resinas fenólicas, resinas furánicas, benzoxazinas, resinas de condensado de formaldehído (tal como con urea, melamina o fenol), poliésteres, acrílicos, híbridos, mezclas y combinaciones de los mismos.

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

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

Las resinas epoxi disponibles comercialmente adecuadas para su uso en la resina de matriz huésped incluyen N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenilmetano (por ejemplo MY 9663, MY 720 y MY 721 de Huntsman); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-aminofenil)-1,4-diiso-propilbenceno (por ejemplo EPON 1071 de Momentive); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno (por ejemplo EPON 1072 de Momentive); triglicidil éteres de p-aminofenol (por ejemplo MY 0510 de Huntsman); triglicidil éteres de m-aminofenol (por ejemplo MY 0610 de Huntsman); materiales a base de diglicidil éteres de bisfenol A tales como 2,2-bis(4,4'-dihidroxifenil)propano (por ejemplo DER 661 de Dow, o EPON 828 de Momentive, y resinas de novolaca preferiblemente de viscosidad 8-20 Pa·s a 25°C; glicidil éteres de resinas de novolaca de fenol (por ejemplo DEN 431 o DEN 438 de Dow); novolaca fenólica a base de di-ciclopentadieno (por ejemplo Tactix 556 de Huntsman); 1,2-ftalato de diglicidilo (por ejemplo GLY CEL A-100); derivado de diglicidilo de dihidroxidifenilmetano (bisfenol F) (por ejemplo PY 306 de Huntsman). Otras resinas epoxi incluyen cicloalifáticos tales como carboxilato de 3',4'-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexano (por ejemplo CY 179 de Huntsman).

Generalmente, la resina de matriz curable contiene una o más resinas termoestables en combinación con otros aditivos tales como agentes de curado, catalizadores de curado, comonomeros, agentes de control de la reología, agentes de pegajosidad, cargas inorgánicas u orgánicas, polímeros termoplásticos y/o elastoméricos como agentes de endurecimiento, estabilizadores, inhibidores, pigmentos, colorantes, retardadores de la llama, diluyentes reactivos, y otros aditivos ampliamente conocidos para los expertos en la técnica para modificar las propiedades de la resina de matriz antes de o tras el curado.

Los agentes de endurecimiento adecuados para la composición de resina curable incluyen, pero no se limitan a homopolímeros o copolímeros o bien solos o bien en combinación de poliamidas, copoliamidas, poliimidas, aramidas, policetonas, polieterimidas (PEI), polietercetonas (PEK), polietercetonacetona (PEKK), polieteretercetonas (PEEK), polietersulfonas (PES), polieteretersulfonas (PEES), poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, polisulfuros, poli(óxido de fenileno) (PPO) y PPO modificado, poli(óxido de etileno) (PEO) y poli(óxido de propileno), poliestirenos, polibutadienos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrílicos, polifenilsulfona, polímeros hidrocarbonados de alto rendimiento, polímeros de cristal líquido, elastómeros y elastómeros segmentados.

La adición de un(os) agente(s) de curado y/o catalizador(es) en la resina de matriz curable es opcional, pero el uso de los mismos puede aumentar la velocidad de curado y/o reducir las temperaturas de curado, si se desea. El

agente de curado se selecciona de manera adecuada de agentes de curado conocidos, por ejemplo, aminas aromáticas o alifáticas, o derivados de guanidina. Se prefiere un agente de curado de amina aromática, preferiblemente una amina aromática que tiene al menos dos grupos amino por molécula, y de manera particularmente preferible son diaminodifenilsulfonas, por ejemplo en las que los grupos amino están en las posiciones meta o para con respecto al grupo sulfona. Ejemplos particulares son 3,3'- y 4-,4'-diaminodifenilsulfona (DDS); metilendianilina; bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno; bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno; 4,4'-metilen-bis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA de Lonza); 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietil)-anilina (MCDEA de Lonza); 4,4'-metilen-bis-(2,6-diisopropil)-anilina (M-DIPA de Lonza); 3,5-dietiltoluen-2,4/2,6-diamina (D-ETDA 80 de Lonza); 4,4'-metilen-bis-(2-isopropil-6-metil)-anilina (M-MIPA de Lonza); 4-clorofenil-N,N-dimetilurea (por ejemplo Monuron); 3,4-diclorofenil-N,N-dimetil-urea (por ejemplo DIURON TM) y dicianodiamida (por ejemplo AMICURE TM CG 1200 de Pacific Anchor Chemical).

Los agentes de curado adecuados también incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídrido nádico, anhídrido metilnádico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico y anhídrido trimelítico.

La resina de matriz curable en la región interlaminar es también una resina endurecible o termoendurecible que contiene una o más resinas termoestables sin curar del tipo comentado anteriormente. En determinadas realizaciones, la resina de matriz curable en la región interlaminar es la misma que la resina de matriz en la región que contiene las fibras de refuerzo. En otras realizaciones, la resina en la región interlaminar es diferente de la resina de matriz en la región que contiene las fibras de refuerzo.

#### Fibras de refuerzo

Para fabricar materiales compuestos y materiales preimpregnados de alto rendimiento, fibras de refuerzo adecuadas son, pero no se limitan a, fibras que tienen una alta resistencia a la tracción, preferiblemente mayor de 500 ksi (o 3447 MPa). Las fibras que son útiles para este propósito incluyen fibras de carbono o grafito, fibras de vidrio y fibras formadas de carburo de silicio, alúmina, boro, cuarzo y similares, así como fibras formadas a partir de polímeros orgánicos tales como por ejemplo poliolefinas, poli(benzotiazol), poli(bencimidazol), poliariatos, poli(benzoxazol), poliamidas aromáticas, poliariéteres y similares, y pueden incluir mezclas que tienen dos o más de tales fibras. Preferiblemente, las fibras se seleccionan de fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras de poliamida aromática, tales como las fibras vendidas por DuPont Company con el nombre comercial KEVLAR. Las fibras de refuerzo pueden usarse en forma de estopas discontinuas o continuas constituidas por múltiples filamentos, como cintas unidireccionales o multidireccionales continuas, o como materiales textiles tejidos, no rizados o no tejidos. La forma tejida puede seleccionarse de estilo simple, satinado o ligamento sarga. El material textil no rizado puede tener varias hojas y orientaciones de fibras.

Las fibras pueden estar encoladas o no encoladas. Las fibras pueden añadirse normalmente a una concentración del 5 al 35, preferiblemente al menos el 20%, en peso. Para aplicaciones estructurales, se prefiere usar fibra continua por ejemplo vidrio o carbono, especialmente a del 30 al 70, más especialmente del 50 al 70% en volumen.

#### Fabricación de materiales preimpregnados y laminados compuestos

Según una realización, cantidades específicas de nanomateriales de carbono y partículas de endurecimiento poliméricas se mezclan con una composición de resina curable antes de la impregnación de fibras de refuerzo (es decir antes de la fabricación de materiales preimpregnados). En esta realización, en primer lugar se fabrica una película de resina recubriendo la composición de resina que contiene partículas sobre un papel antiadherente. A continuación, una o dos de tales películas de resina se laminan sobre uno o ambos lados de una capa de fibras de refuerzo con la ayuda de calor y presión para impregnar las fibras, formando de ese modo una capa de polímero reforzada con fibras (u hoja de material preimpregnado) con un peso por unidad de superficie de fibras y un contenido de resina específicos. Durante el proceso de laminación, las partículas de endurecimiento se separan mediante filtración y permanecen externas con respecto a la capa de fibras debido al hecho de que el tamaño de las partículas es mayor que el espacio entre los filamentos de fibras. La hoja de material preimpregnado resultante contiene una capa reforzada con fibras estructural adyacente a una o dos capas de resina de matriz, en las que están incrustadas las partículas de endurecimiento poliméricas. Posteriormente, cuando dos o más hojas de material preimpregnado que contienen partículas de endurecimiento en el mismo se laminan una encima de la otra por medio de un proceso de superposición, las partículas de endurecimiento se sitúan en la región interlaminar entre dos capas de fibras adyacentes. En esta realización, la resina de matriz en la región interlaminar (sin partículas de endurecimiento poliméricas) es la misma que la resina de matriz contenida en la capa reforzada con fibras estructural y contiene nanomateriales de carbono dispersados uniformemente.

En una segunda realización, una resina de matriz curable sin nanomateriales de carbono o partículas de endurecimiento poliméricas se recubre sobre un papel antiadherente para formar una película de resina. Esta película de resina se pone entonces en contacto con un lado de una capa de fibras. Tras la aplicación de presión, la película de resina impregna las fibras y deja un poco o nada de resina en las superficies externas de la capa de fibras. Posteriormente, una película de resina curable que contiene nanomateriales de carbono y partículas de

endurecimiento poliméricas se lamina en una superficie externa expuesta de la capa de fibras impregnadas con resina. La resina curable que porta los nanomateriales y las partículas de endurecimiento poliméricas puede ser la misma que o diferente de la resina de matriz que impregna las fibras de refuerzo. Como resultado, una capa de resina que contiene partículas permanece fuera de la capa de fibras impregnadas y no impregna adicionalmente las fibras. Una pluralidad de tales estructuras se laminan juntas para formar una estructura compuesta con nanomateriales de carbono y partículas de endurecimiento poliméricas situadas en las regiones interlaminares.

En una tercera realización, una resina de matriz curable que contiene nanomateriales de carbono pero no partículas de endurecimiento poliméricas se recubre sobre un papel antiadherente para formar una película de resina. Esta película de resina se pone entonces en contacto con un lado de una capa de fibras. Tras la aplicación de presión, la película de resina impregna las fibras y deja poco o nada de resina sobre las superficies externas de la capa de fibras. Posteriormente, una película de resina de matriz curable que contiene nanomateriales de carbono y partículas de endurecimiento poliméricas se lamina en una superficie externa, expuesta, de la capa de fibras impregnadas con resina. Cuando una pluralidad de tales estructuras se laminan juntas para formar una estructura compuesta, se dispersan uniformemente nanomateriales de carbono en la capa que contiene las fibras de refuerzo y en las regiones interlaminares que contienen las partículas interlaminares de endurecimiento.

En otra realización, tal como se ilustra mediante la Fig. 5, dos películas 31, 32 de resina de matriz curable sin nanomateriales de carbono o partículas interlaminares de endurecimiento se laminan en dos superficies opuestas de una capa de fibras 33. Las películas de resina 31, 32 impregnan las fibras y dejan poco o nada de resina sobre las superficies externas de la capa de fibras, dando como resultado una capa de fibras impregnadas con resina 34. Posteriormente, dos películas 35, 36 de resina de matriz curable que contiene nanomateriales de carbono y partículas de endurecimiento poliméricas se ponen en contacto con superficies opuestas de la capa de fibras impregnadas con resina 34, tal como se ilustra mediante la Fig. 6, para formar una estructura intercalada. Tal enfoque tiende a producir una región interlaminar bien definida y regular en el laminado curado.

En una realización adicional, tal como se ilustra mediante la Fig. 7, las dos películas 51, 52 de resina de matriz curable que contiene nanomateriales de carbono pero no partículas de endurecimiento poliméricas se laminan en dos superficies opuestas de una capa de fibras 53. Las películas de resina 51, 52 impregnan las fibras y dejan poco o nada de resina sobre las superficies externas de la capa de fibras, dando como resultado una capa de fibras impregnadas con resina 54. Posteriormente, dos películas 55 y 56 de resina de matriz curable que contiene nanomateriales de carbono y partículas de endurecimiento poliméricas se ponen en contacto con superficies opuestas de la capa de fibras impregnadas con resina 54, tal como se ilustra mediante la Fig. 8, para formar una estructura intercalada. Tal enfoque tiende a proporcionar un laminado bien ordenado y nanotubos de carbono dispersados uniformemente en el laminado.

El término "material preimpregnado" tal como se usa en el presente documento se refiere a una lámina o capa de fibras que se ha impregnado con una composición de resina curable dentro de al menos una parte del volumen fibroso. El material preimpregnado usado para fabricar estructuras aeroespaciales es habitualmente una lámina impregnada con resina de fibras de refuerzo unidireccionales, por ejemplo fibras de carbono, que se denomina a menudo "cinta" o "cinta unidireccional". Los materiales preimpregnados pueden ser materiales preimpregnados completamente impregnados o materiales preimpregnados parcialmente impregnados. La resina de matriz que impregna las fibras de refuerzo puede estar en un estado parcialmente curado o sin curar.

Normalmente, el material preimpregnado está en una forma plegable o flexible que está lista para superponerse y moldearse para dar una configuración tridimensional, seguido de curado para dar una pieza/estructura compuesta final. Este tipo de materiales preimpregnados es particularmente adecuado para fabricar piezas estructurales portadoras de carga, tales como alas, fuselajes, mamparos y superficies de control de aeronaves. Propiedades importantes de los materiales preimpregnados curados son una alta resistencia y rigidez con peso reducido.

Para formar una estructura compuesta, una pluralidad de hojas de material preimpregnado pueden superponerse sobre una herramienta en una secuencia de apilamiento para formar una "superposición de material preimpregnado". Las hojas de material preimpregnado dentro de la superposición pueden situarse en una orientación seleccionada unas con respecto a otras, por ejemplo 0°, ± 45°, 90°, etc. Las superposiciones de material preimpregnado pueden fabricarse mediante técnicas que pueden incluir, pero no se limitan a, una superposición manual, una superposición de cinta automatizada (ATL), una colocación de fibras avanzada (AFP) y arrollamiento de filamentos.

El curado del material compuesto o la superposición de materiales preimpregnados dado a conocer en el presente documento se lleva a cabo generalmente a temperatura elevada de hasta 200°C, preferiblemente en el intervalo de 170°C - 190°C, y con el uso de presión elevada para restringir los efectos de deformación de los gases de escape, o para restringir la formación de huecos, de manera adecuada a una presión de hasta 10 bar (1 MPa), preferiblemente en el intervalo de 3 bar (0,3 MPa) a 7 bar (0,7 MPa). Preferiblemente, la temperatura de curado se alcanza calentando a hasta 5°C/min, por ejemplo de 2°C/min a 3°C/min y se mantiene durante el periodo requerido de hasta 9 h, preferiblemente hasta 6 h, por ejemplo de 2 h a 4 h. El uso de un catalizador en la resina de matriz puede permitir temperaturas de curado incluso menores. Se libera la presión completamente, y la temperatura se reduce

enfriando a hasta 5°C/min, por ejemplo hasta 3°C/min. El curado posterior a temperaturas en el intervalo de 190°C a 350°C y presión atmosférica puede realizarse, empleando velocidades de calentamiento adecuadas para mejorar la temperatura de transición vítrea de la resina de matriz.

## 5 Aplicaciones

Las composiciones descritas en el presente documento pueden usarse para fabricar materiales estructurales colados o moldeados, y son particularmente adecuadas para la fabricación de estructuras compuestas resistentes al impacto o portadoras de carga reforzadas con fibras con conductividad eléctrica volumétrica mejorada.

10 Los materiales compuestos dados a conocer en el presente documento son aplicables a la fabricación de componentes para aplicaciones de transporte, incluyendo vehículos aeroespaciales, aeronáuticos, náuticos y terrestres, de automoción y ferroviarias. Por ejemplos, los materiales compuestos pueden usarse para fabricar estructuras de aeronaves primarias y secundarias, estructuras espaciales y balísticas. Tales componentes  
15 estructurales incluyen estructuras de ala compuestas. Los materiales compuestos dados a conocer en el presente documento también encuentran utilidad en aplicaciones de edificación y construcción, así como otras aplicaciones comerciales. De manera notable, los materiales compuestos son particularmente adecuados para la fabricación de estructuras resistentes a los impactos o portadoras de cargas.

## 20 **Ejemplos**

### Métodos de medición

Las composiciones dadas a conocer se caracterizaron según los métodos descritos a continuación:

25

### Conductividad eléctrica volumétrica - dirección z

La conductividad eléctrica en la dirección ortogonal a la superficie de los compuestos laminados curados se midió por medio de un milióhmetro Burster-Resistomat 2316 que registra valores de resistencia como la relación entre el voltaje y la corriente aplicados en un método de puente. Se usaron sondas de prueba Kelvin para crear un contacto  
30 entre las dos superficies de muestra. Todas las mediciones se llevan a cabo según el método de medición de 4 hilos a TA en condiciones de humedad estándar.

35 Se realizaron mediciones en probetas extraídas de paneles cuasiisotrópicos libres de defectos preparados según la norma EN 2565 método B. Se caracterizaron muestras cuadradas de aproximadamente 3 mm de grosor.

Se prepararon especímenes compuestos eliminando la capa rica en resina superior para exponer las fibras de carbono por debajo para garantizar un contacto directo con el electrodo. Entonces se usó una pasta de plata comercial para crear dos electrodos en superficies de probeta opuestas.

40

Se sometieron a prueba un mínimo de 5 muestras por material y superposición.

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

$$45 \quad \sigma_v = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

donde: R es la resistencia medida [en ohmios];  
l es el grosor de la muestra [en m];  
S es el área superficial de la muestra [en m<sup>2</sup>]

50

### Caracterización mecánica

Se determinó la compresión tras impacto (CAI) tras un impacto de 30 julios usando laminados cuasiisotrópicos de 24 hojas. Se realizaron mediciones a temperatura ambiente en probetas extraídas de paneles libres de defectos preparados según la norma EN 2565 método B y se curaron durante 2 horas a 180°C. Los especímenes se mecanizaron, se sometieron a impactos y se sometieron a prueba según la norma ASTM7136/37.

55

Se determinó la tenacidad a la fractura interlaminar en modo I usando un laminado unidireccional de 16 hojas curado con una película de polímero de fluoroetileno (FEP) como iniciador de grieta en el plano medio. Se realizaron mediciones de G<sub>Ic</sub> a temperatura ambiente según la norma EN6033 en probetas extraídas de paneles libres de defectos.

60

### Ejemplo comparativo 1

*Efecto de partículas de endurecimiento poliméricas sobre materiales compuestos*

Se prepararon resinas de matriz con partículas de endurecimiento poliméricas (1a, 1b, 1c y 1d) y sin partículas de endurecimiento poliméricas (control 1) según las formulaciones mostradas en la tabla 1. Todas las cantidades se muestran en porcentaje en peso (% p/p) basado en el peso de la formulación.

Tabla 1. Composiciones de resina de matriz curable

Componente de resina	Composición de resina (% p/p)				
	Control 1	1a	1b	1c	1d
Araldite® PY 306	26,3	22,8	22,8	22,8	22,8
Araldite® MY 0510	26,3	23,2	23,2	23,2	23,2
SUMIKAEXCEL 5003P	19,5	16,7	16,7	16,7	16,7
4,4'-DDS	28,2	24,2	24,2	24,2	24,2
Partícula A	-	11,8	-	-	-
Partícula B	-	-	11,8	-	-
Partícula C	-	-	-	11,8	-
Partícula D	-	-	-	-	11,8

En la tabla 1, Araldite® PY 306 es una resina de diglicidil éter de bisfenol F disponible de Huntsman, Araldite® MY 0510 es una resina de triglicidil éter de p-aminofenol disponible de Huntsman, y SUMIKAEXCEL 5003P es un polímero de polietersulfona disponible de Sumitomo Chemical Co. La partícula A es una poliimida aromática con una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 340°C y un tamaño medio de partícula de 40 micras, y se vende con el nombre comercial P84 de Evonik. La partícula B es una polilftalamida con un punto de fusión de aproximadamente 250°C y un tamaño medio de partícula de 35 micras, vendida con el nombre comercial Vestamid® TGP3551 de Evonik. La partícula C es una partícula de PES-PEES reticulada, hinchable, con un tamaño medio de partícula de 25 micras de Cytec Industries Inc. La partícula D es una partícula de nailon alifático con un tamaño medio de partícula de 25 micras suministrada por Evonik con el nombre comercial de VESTOSINT® Z2649.

Se preparó la matriz dispersando el 5003P en los constituyentes epoxi y calentando a 125°C durante aproximadamente 1 hora para disolver el 5003P. Se enfrió la mezcla resultante hasta 80°C y entonces se añadieron los constituyentes restantes y se mezclaron cuidadosamente.

Entonces se usaron las composiciones de resina para producir diferentes materiales preimpregnados unidireccionales (UD). Cada una de las composiciones de resina curable dadas a conocer en la tabla 1 se usó para fabricar una película de resina recubriendo la composición de resina sobre un papel antiadherente. A continuación, se laminaron dos de tales películas de resina sobre ambos lados de una capa continua de fibras de carbono unidireccionales (IMS65E de Toho Tenax, EE. UU.), con la ayuda de calor y presión, para formar un material preimpregnado UD. Cada material preimpregnado resultante tenía un FAW (*fiber areal weight*, peso por unidad de superficie de fibras) promedio de 197 gsm y un contenido de resina del 35% p/p basado en el peso de material preimpregnado total. Se prepararon compuestos laminados de prueba a partir de los materiales preimpregnados según el método EN2565 comentado anteriormente.

Resultados mecánicos

Se sometieron laminados compuestos de prueba a pruebas mecánicas y los resultados se muestran en la tabla 2. Como puede verse en la tabla 2, los laminados compuestos curados con partículas de endurecimiento de poliimida, polilftalamida, PES-PEES reticuladas o poliamida interlaminares entre las capas de fibras produjeron una mejora en los valores de tolerancia al daño (CAI a 30 J) y de tenacidad a la fractura ( $G_{Ic}$ ) en comparación con el control 2 (nivel de referencia sin partículas de endurecimiento).

Tabla 2. Resultados mecánicos de materiales compuestos de referencia y endurecidos con partículas

Código de laminado curado	Código de resina de matriz	CAI [30 J] [MPa]	$G_{Ic}$ [J/m <sup>2</sup> ]
Control 2	Control 1	226,0	289,0
2a	1a	258,8	314,7
2b	1b	232,1	333,2
2c	1c	282,4	309,9
2d	1d	278,7	390,2

Resultados eléctricos

También se midió la conductividad volumétrica en la dirección z de los laminados compuestos curados y los resultados se muestran en la tabla 3.

A la inversa que los resultados mecánicos de la tabla 2, la inclusión de partículas de endurecimiento poliméricas interlaminares en laminados compuestos curados produjo una reducción drástica en la conductividad en CC en la dirección z en comparación con materiales compuestos sin una región interlaminar bien definida (control 2). Esta reducción se debe principalmente a la naturaleza dieléctrica de las partículas de endurecimiento poliméricas. Por ejemplo, la adición de partícula C al sistema de referencia redujo la conductividad en la dirección z del laminado curado 2c en casi un orden de magnitud en comparación con el nivel de referencia sin modificar (control 2).

Tabla 3. Resultados eléctricos.

Código de laminado curado	Código de resina de matriz	Conductividad volumétrica [S/m]
Control 2	Control 1	0,77
2a	1a	0,26
2b	1b	0,49
2c	1c	0,12
2d	1d	0,14

10 Ejemplo 2

*Efecto de partículas de endurecimiento poliméricas sobre materiales compuestos modificados con CNT*

Se modificaron las mismas composiciones de resina curable dadas a conocer en la tabla 1 del ejemplo 1 dispersando entre el 1,35% y el 1,55% en peso de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) que tenían una pureza de carbono >98%, un diámetro promedio de 15 nm y una profundidad promedio de aproximadamente 1 mm. Las composiciones de resina modificadas con MWCNT se muestran en la tabla 4. Todas las cantidades se muestran en porcentaje en peso (% p/p) basado en el peso de la formulación.

Tabla 4. Composiciones de resina modificadas con MWCNT

Componente de resina	Composición de resina (% p/p)				
	Control 3	3a	3b	3c	3d
Araldite PY306	25,8	22,8	22,8	22,8	22,8
Araldite MY0510	25,8	23,2	23,2	23,2	23,2
Sumikaexel 5003P	19,1	16,7	16,7	16,7	16,7
4,4'-DDS	27,7	24,2	24,2	24,2	24,2
Partícula A	-	11,8	-	-	-
Partícula B	-	-	11,8	-	-
Partícula C	-	-	-	11,8	-
Partícula D	-	-	-	-	11,8
MWCNT	1,55	1,35	1,35	1,35	1,35

Se prepararon resinas de matriz curables basándose en las formulaciones de la tabla 4. Entonces se usaron las resinas de matriz para preparar materiales preimpregnados reforzados con fibras de carbono UD según el mismo método de fabricación descrito en el ejemplo 1. Cada material preimpregnado tenía un FAW promedio de 197 gsm y un contenido de resina del 35% p/p, basado en el peso de material preimpregnado total. Se prepararon compuestos laminados de prueba a partir de los materiales preimpregnados según el método EN2565 comentado anteriormente.

Resultados mecánicos

Se sometieron laminados compuestos de prueba a pruebas mecánicas y los resultados se muestran en la tabla 5. Los resultados mecánicos notificados en la tabla 5 muestran que la introducción de partículas de endurecimiento poliméricas en combinación con MWCNT en la resina de matriz puede producir mejoras significativas en los valores de CAI (a 30 J) y  $G_{Ic}$  en comparación con materiales por lo demás idénticos modificados sólo con MWCNT (control 4) o que no tienen partículas de endurecimiento poliméricas (control 2).

Tabla 5. Resultados mecánicos

Código de laminados	Código de resina de matriz	CAI [30 J] [MPa]	$G_{Ic}$ [J/m <sup>2</sup> ]
Control 4	Control 3	240,2	291,9
4a	3a	291,4	451,7
4b	3b	285,6	433,1
4c	3c	295,9	348,9
4d	3d	287,4	636,5

Se cree que la mejora simultánea en las dos propiedades mecánicas (CAI [30 J] y  $G_{Ic}$ ) es el resultado de un efecto sinérgico entre los MWCNT y las partículas de endurecimiento poliméricas.

Las Figs. 9A y 9B muestran que la adición de MWCNT a laminados sin partículas de endurecimiento poliméricas (control 4), no produjo ninguna mejora significativa en el rendimiento de CAI y  $G_{lc}$  en comparación con el laminado sin modificar (control 2).

5 Las Figs. 10A y 10B muestran que la adición de MWCNT en laminados que contienen partículas de endurecimiento poliméricas (laminados 4a, 4b, 4c y 4d) dio como resultado valores de CAI y  $G_{lc}$  superiores en comparación con los mismos laminados sin MWCNT (laminados 2a, 2b, 2c y 2d).

10 La Fig. 11 es una imagen micrográfica de una sección transversal del laminado curado 4b, que contiene MWCNT y partículas de poliftalamida (partícula B). Como puede verse a partir de la Fig. 11, las partículas poliméricas están dispersadas en la capa rica en resina creando una región interlaminar dúctil bien definida entre las capas de fibras.

Resultados de conductividad eléctrica

15 La tabla 7 notifica los valores de conductividad en la dirección z promedio de los laminados modificados con MWCNT con partículas poliméricas interlaminares (laminados 4a, 4b, 4c y 4d) y el laminado sin partículas poliméricas interlaminares (control 4).

Tabla 7. Resultados de la conductividad eléctrica en CC en la dirección z

Código de laminados	Código de resina de matriz	Conductividad volumétrica [S/m]
Control 4	Control 3	6,00
4a	3a	5,80
4b	3b	23,94
4c	3c	12,23
4d	3d	23,95

20 Se observó que la adición de partícula A, que es soluble en la resina de matriz (3a) tras el curado, tiene un efecto neutro sobre los valores de conductividad en la dirección z. La Fig. 12 es una micrografía de la sección transversal del laminado curado 4a, que contiene MWCNT y partículas de poliimida aromática (partícula A).

25 Sorprendentemente, la adición de partículas insolubles (partículas B y D) y partículas hinchables (partícula C) produjo un mejor rendimiento eléctrico que el del laminado modificado sólo con MWCNT (control 4). Este resultado es sorprendente dado que tradicionalmente se esperaba que la adición de elementos aislantes a la región interlaminar disminuyese sustancialmente la conductividad volumétrica del material compuesto curado como en el caso de los laminados correspondientes sin MWCNT (véase el ejemplo 1, tabla 3, laminados 2a, 2b, 2c y 2d). Es destacable que se consiguió una mejora de este tipo reduciendo el contenido de MWCNT global en el sistema de resina desde el 1,55% p/p (control 3) hasta el 1,35% p/p (resinas de matriz 3b, 3c y 3d).

30 La Fig. 13 muestra la conductividad en la dirección z para los laminados control 2, 2b, 2c, 2d, control 4, 4b, 4c y 4d. Tal como se muestra en la Fig. 13, la adición de partículas reticuladas insolubles e hinchables redujo la conductividad en la dirección z de los laminados no modificados, mientras que la adición de las mismas partículas de endurecimiento poliméricas en laminados que incluyen MWCNT dio como resultado valores de conductividad en la dirección z mejorados.

Ejemplo 3

40 *Efecto de partículas elastoméricas insolubles sobre materiales compuestos modificados con CNT*

45 Se preparó una resina de matriz con partículas elastoméricas insolubles (control 5) según la formulación mostrada en la tabla 8. Se modificó la misma composición de resina curable dispersando el 1,35% en peso de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) que tienen una pureza de carbono >98%, un diámetro promedio de 15 nm y una profundidad promedio de aproximadamente 1 mm. La composición de resina modificada con MWCNT (5a) se muestra en la tabla 8. Todas las cantidades se muestran en porcentaje en peso (% p/p) basado en el peso de la formulación.

Tabla 8. Composiciones de resina de matriz curable

Componente de resina	Composición de resina (% p/p)	
	Control 5	5a
Araldite® PY 306	24,9	24,4
Araldite® MY 0510	24,9	24,4
SUMIKAEXCEL 5003P	18,1	18,1
4,4'-DDS	26,1	25,75
Partículas E	6,0	6,0

MWCNT	-	1,35
-------	---	------

En la tabla 8, Araldite® PY 306 es una resina de diglicidil éter de bisfenol F disponible de Huntsman, Araldite® MY 0510 es una resina de triglicidil éter de p-aminofenol disponible de Huntsman, y SUMIKAEXCEL 5003P es un polímero de polietersulfona disponible de Sumitomo Chemical Co. Las partículas E es elastómero carboxilo-funcional en forma de polvo con una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -5°C y un tamaño medio de partícula de 50 micras, y se vende con el nombre comercial DuoMod® DP5045 de Zeon Chemicals L.P.

Se prepararon matrices de resina dispersando el termoplástico 5003P en los constituyentes epoxi y calentando a 125°C durante aproximadamente 1 hora para disolver el termoplástico 5003P. Se enfrió la mezcla resultante hasta 80°C, y entonces se añadieron los constituyentes restantes y se mezclaron cuidadosamente.

Entonces se usaron las composiciones de resina para producir diferentes materiales preimpregnados unidireccionales (UD). Cada una de las composiciones de resina curable dadas a conocer en la tabla 8 se usó para fabricar una película de resina recubriendo la composición de resina sobre un papel antiadherente. A continuación, dos de tales películas de resina se laminaron sobre ambos lados de una capa continua de fibras de carbono unidireccionales (IMS65E de Toho Tenax, EE. UU.), con la ayuda de calor y presión, para formar un material preimpregnado UD. Cada material preimpregnado resultante tenía un FAW (peso por unidad de superficie de fibras) promedio de 197 gsm y un contenido de resina del 35% p/p basado en el peso de material preimpregnado total. Se prepararon compuestos laminados de prueba a partir de los materiales preimpregnados según el método EN2565 comentado anteriormente.

#### Resultados mecánicos

Los laminados compuestos de prueba que tienen partículas E y MWCNT se sometieron a pruebas mecánicas y los resultados se muestran en la tabla 9. Los resultados mecánicos notificados en la tabla 9 muestran que la introducción de partículas elastoméricas insolubles en combinación con MWCNT en la resina de matriz puede producir mejoras significativas en los valores de CAI (a 30 J) y  $G_{IC}$  en comparación con materiales por lo demás idénticos modificados sólo con MWCNT (control 4 tal como se da a conocer en el ejemplo 2, tabla 5) o un material sin MWCNT o partículas de endurecimiento poliméricas (control 2 tal como se da a conocer en el ejemplo comparativo 1, tabla 2).

Tabla 9. Resultados mecánicos

Código de laminados	Código de resina de matriz	CAI [30 J] [MPa]	$G_{IC}$ [J/m <sup>2</sup> ]
Control 2	Control 5	226,0	289,0
Control 4	Control 3	240,2	291,9
6a	5a	292,1	510,6

Se cree que la mejora simultánea en las dos propiedades mecánicas (CAI [30 J] y  $G_{IC}$ ) es el resultado de un efecto sinérgico entre los MWCNT y las partículas de endurecimiento poliméricas.

#### Resultados de conductividad eléctrica

La tabla 10 notifica los valores de conductividad en la dirección z promedio de los laminados compuestos de prueba preparados a partir de los materiales preimpregnados que comprenden partículas E según las composiciones de resina control 5 y 5a.

Tabla 10. Resultados de conductividad eléctrica en CC en la dirección z

Código de laminados	Código de resina de matriz	Conductividad volumétrica [S/m]
Control 2	Control 1	0,77
Control 6	Control 5	0,56
Control 4	Control 3	6,00
6a	5a	8,25

La conductividad eléctrica en CC en la dirección z de laminados compuestos de prueba que contienen partículas elastoméricas insolubles (partículas E) pero ningún MWCNT es igual a 0,56 S/m (control 6). La conductividad eléctrica en CC en la dirección z de laminados compuestos de prueba que sólo contienen MWCNT y sin partículas poliméricas interlaminares es igual a 6,00 S/m (control 4). Sorprendentemente, la adición de partículas insolubles (partículas E) produjo un mejor rendimiento eléctrico (8,25 S/m) que el del laminado modificado sólo con MWCNT (6,00 S/m). Este resultado es sorprendente dado que tradicionalmente se esperaba que la adición de elementos aislantes a la región interlaminar disminuyese sustancialmente la conductividad volumétrica del material compuesto curado como en el caso de los laminados correspondientes sin MWCNT (tabla 10, control 2 y control 6). Es



destacable que tal mejora se consiguió reduciendo el contenido de MWCNT global en el sistema de resina desde el 1,55% p/p (control 4) hasta el 1,35% p/p (laminados 6a).

**REIVINDICACIONES**

1.- Un material compuesto curable que comprende:

5 al menos dos capas de fibras de refuerzo impregnadas con una resina de matriz curable; y al menos una región interlaminar formada entre capas adyacentes de fibras de refuerzo, comprendiendo la región interlaminar (i) estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, dispersadas en una resina de matriz curable, y (ii) partículas de endurecimiento poliméricas insolubles incrustadas en la misma resina de matriz curable,

10 en el que

las estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, tienen al menos una dimensión menor de 100 nm (0,1  $\mu\text{m}$ ),

15 las partículas de endurecimiento poliméricas tienen un tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) que es al menos 100 veces mayor que la menor dimensión de las estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, y el tamaño medio de partícula está dentro del intervalo de 10 - 100  $\mu\text{m}$ ,

20 las partículas de endurecimiento poliméricas son insolubles en la resina de matriz en la región interlaminar durante el curado del material compuesto, y permanecen como partículas diferenciadas tras el curado, y

25 tras el curado, el material compuesto presenta una conductividad eléctrica en la dirección z de más de 1 S/m, una resistencia a la compresión tras impacto (CAI), tras un impacto a 30 J, de más de 250 MPa medida según la norma ASTM7136/37, y una tenacidad a la fractura interlaminar bajo el modo I ( $G_{Ic}$ ) de más de 300 J/m<sup>2</sup> medida según la norma EN6033.

30 2.- El material compuesto curable según la reivindicación 1, en el que las partículas de endurecimiento poliméricas son partículas termoplásticas insolubles que comprenden al menos un termoplástico seleccionado del grupo que consiste en: poliimida, poliamidoimida, poliamida, poliftalamida, polietercetona, polieteretercetona, polietercetonaacetona, poliariletercetona, poli(sulfuro de fenileno), polímeros de cristal líquido, copolímeros de los mismos, y derivados de los mismos.

35 3.- El material compuesto curable según la reivindicación 1, en el que las partículas de endurecimiento poliméricas insolubles son partículas elastoméricas insolubles que comprenden al menos un polímero o material polimérico seleccionado del grupo que consiste en: polibutadieno, poliacrílico, poliacrilonitrilo, poliestireno reticulado, copolímeros de los mismos, y derivados de los mismos.

40 4.- El material compuesto curable según la reivindicación 1, en el que las partículas de endurecimiento poliméricas insolubles son partículas reticuladas, comprendiendo cada partícula una de:

(a) una red de reticulación creada reticulando un polímero termoplástico reticulable que tiene uno o más uno o más grupos reactivos con un agente de reticulación que es químicamente reactivo con los grupos reactivos, y

45 (b) una red polimérica interpenetrada (IPN) que comprende cadenas de polímero termoplástico entrelazadas con una red de reticulación independiente, en el que dicha IPN se crea haciendo reaccionar al menos un compuesto que tiene uno o más grupos reactivos, un agente de reticulación que es químicamente reactivo con los grupos reactivos, y un polímero termoplástico.

50 5.- El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, se seleccionan del grupo que consiste en: nanotubos de carbono (CNT), nanofibras de carbono, nanocuerdas de carbono, nanocintas de carbono, nanofibrillas de carbono, nanoagujas de carbono, nanoláminas de carbono, nanovarillas de carbono, nanoconos de carbono, nanoespirales de carbono (formas de tipo espiral) y nanoohmios de carbono, negro de carbón, nanopuntos o nanoplaquetas de grafito, grafenos, y una combinación de los mismos.

55 6.- El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la región interlaminar está libre de cualquier partícula termoplástica soluble que se disuelve en la resina de matriz tras el curado.

60 7.- El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de endurecimiento son sustancialmente esféricas y forman una única capa de partículas en la región interlaminar, de modo que la región interlaminar tiene una profundidad que está definida por los diámetros de las partículas de endurecimiento.

8.- El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de matriz curable que impregna las fibras de refuerzo y la resina de matriz curable en la región interlaminar comprenden una o más resinas termoendurecibles que son comunes a ambas matrices.

5 9.- El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de matriz curable que impregna las fibras de refuerzo es sustancialmente la misma que la resina de matriz curable en la región interlaminar sin las estructuras de tamaño nanométrico y partículas de endurecimiento.

10 10.- El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de matriz curable que impregna las fibras de refuerzo y la resina de matriz curable en la región interlaminar comprende estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, dispersadas uniformemente.

11.- El material compuesto curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

15 en el que las partículas de endurecimiento poliméricas son de forma sustancialmente esférica y las estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, son nanotubos de carbono,

en el que las partículas de endurecimiento poliméricas tienen un tamaño medio de partícula (d50) de al menos 100 veces más que el diámetro de los nanotubos de carbono.

20 12.- Un método de fabricación de un material compuesto curable que comprende:

(a) dispersar estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, y partículas de endurecimiento poliméricas en una primera resina de matriz curable para formar una resina de matriz conductora, curable;

25 (b) formar al menos una película de resina a partir de la resina de matriz conductora, curable;

(c) formar una capa estructural que comprende una capa de fibras de refuerzo impregnadas con una segunda resina de matriz curable que carece de partículas de endurecimiento poliméricas; y

30 (d) colocar la al menos una película de resina sobre una superficie externa de la capa estructural,

en el que

35 las estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, tienen al menos una dimensión menor de 100 nm (0,1  $\mu\text{m}$ ),

las partículas de endurecimiento poliméricas tienen un tamaño medio de partícula (d50) que es al menos 100 veces mayor que la menor dimensión de las estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, y el tamaño medio de partícula está dentro del intervalo de 10 - 100  $\mu\text{m}$ , y

40 las partículas de endurecimiento poliméricas son insolubles en la resina de matriz en la región interlaminar durante el curado del material compuesto, y permanecen como partículas diferenciadas tras el curado.

45 13.- El método según la reivindicación 12, en el que dicha segunda resina de matriz curable comprende además estructuras a base de carbono de tamaño nanométrico.

14.- Un método de fabricación de un material compuesto curable que comprende:

50 (a) dispersar estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, y partículas de endurecimiento poliméricas en una resina de matriz curable para formar una resina de matriz curable;

(b) formar un material compuesto impregnando una capa de fibras de refuerzo con dicha resina de matriz curable, de modo que las partículas de endurecimiento poliméricas están presentes en al menos un lado de la capa de fibras de refuerzo,

55 en el que

las estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, tienen al menos una dimensión menor de 100 nm (0,1  $\mu\text{m}$ ),

60 las partículas de endurecimiento poliméricas tienen un tamaño medio de partícula (d50) que es al menos 100 veces mayor que la menor dimensión de las estructuras a base de carbono, de tamaño nanométrico, y el tamaño medio de partícula está dentro del intervalo de 10 - 100  $\mu\text{m}$ , y

65

las partículas de endurecimiento poliméricas son insolubles en la resina de matriz en la región interlaminar durante el curado del material compuesto, y permanecen como partículas diferenciadas tras el curado.

15.- Un método de fabricación de una estructura compuesta que comprende:

5 (a) superponer al menos dos del material compuesto curable producido a partir del método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en una disposición de apilamiento, para formar una superposición; y

10 (b) curar la superposición,

en el que, tras el curado, la estructura compuesta curada presenta una conductividad eléctrica en la dirección z de más de 1 S/m, una resistencia a la compresión tras impacto (CAI), tras un impacto a 30 J, de más de 250 MPa medida según la norma ASTM7136/37, y una tenacidad a la fractura interlaminar bajo el modo I ( $G_{Ic}$ ) de más de 300 J/m<sup>2</sup> medida según la norma EN6033.

15

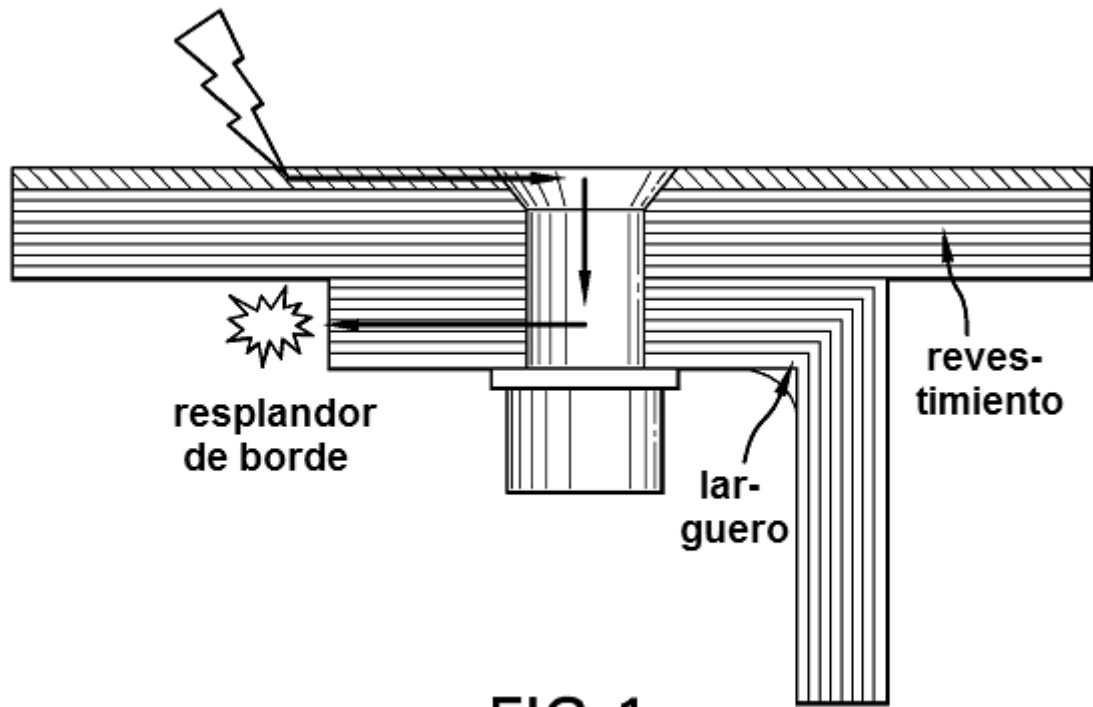


FIG. 1

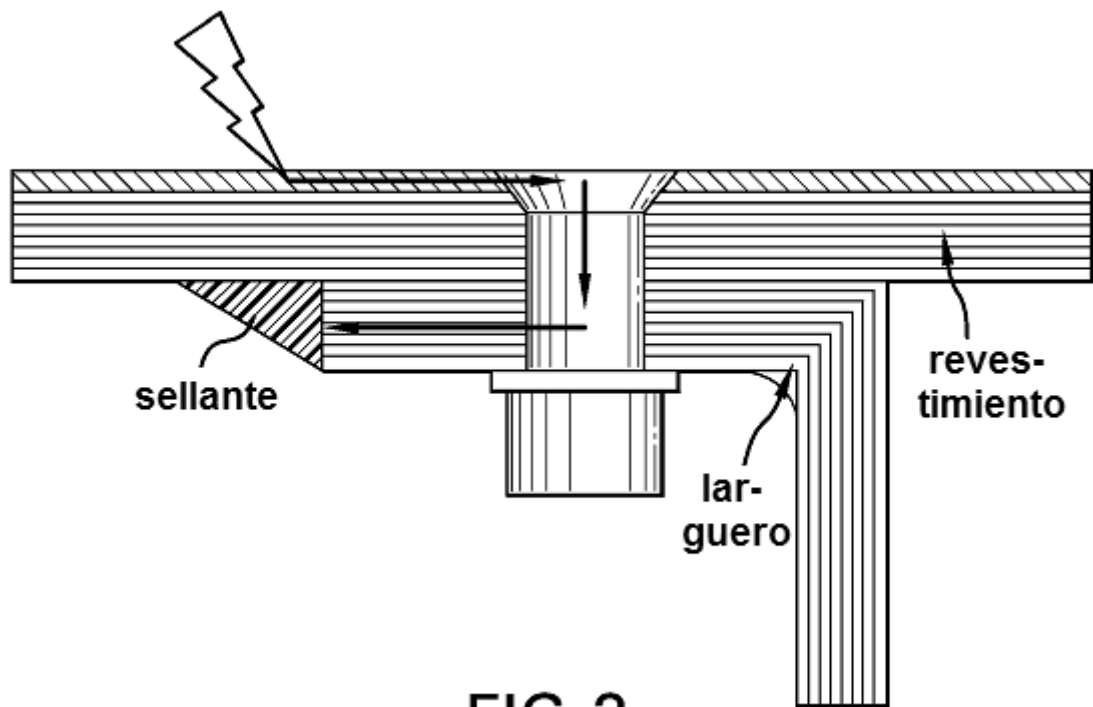


FIG. 2

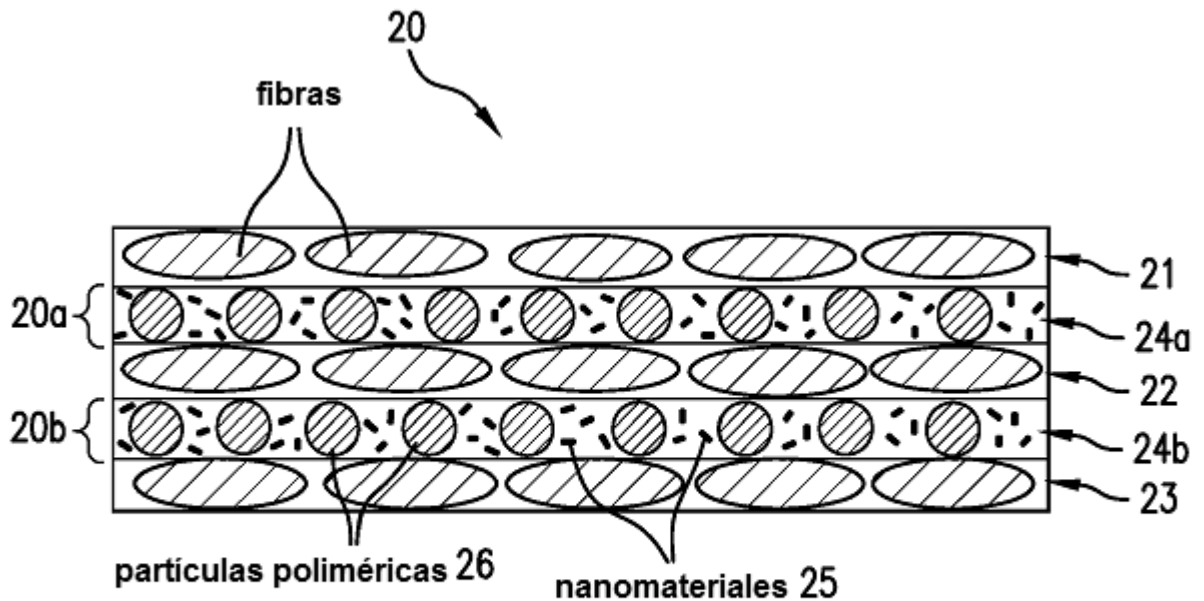


FIG.3

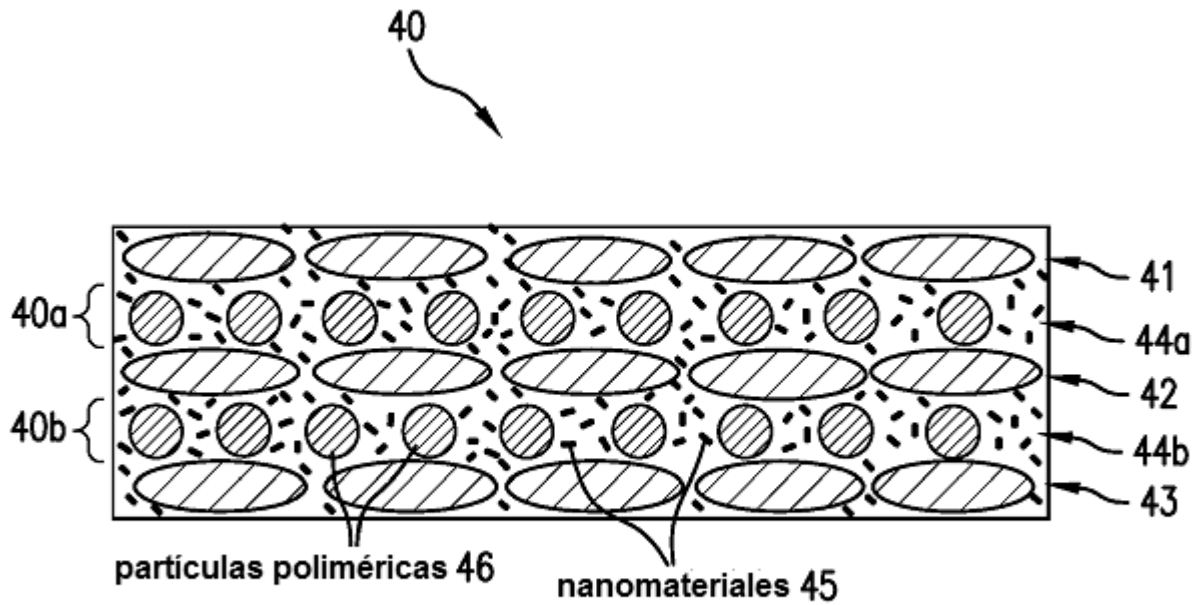


FIG.4

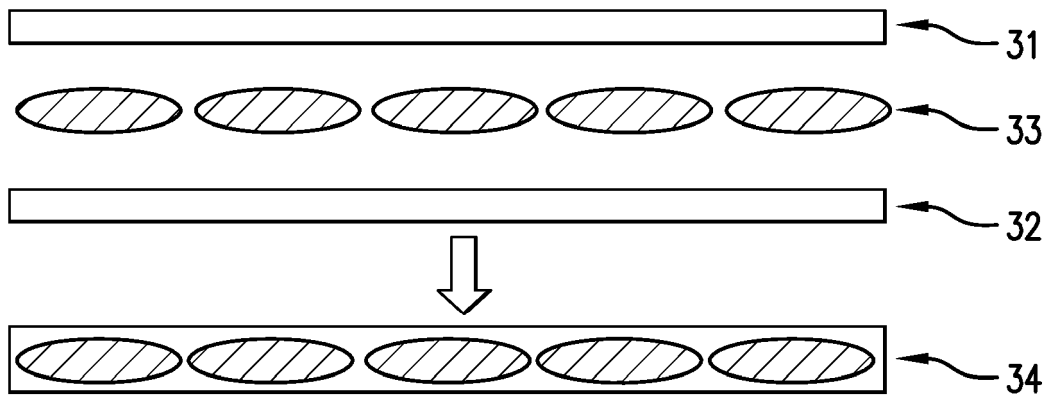


FIG. 5

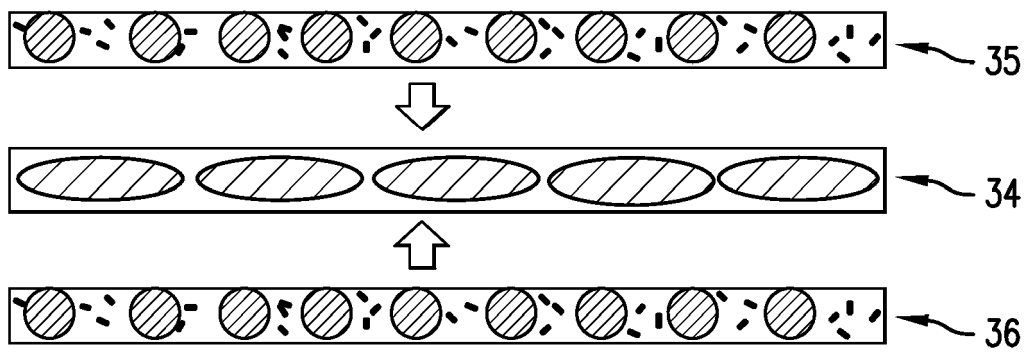


FIG. 6

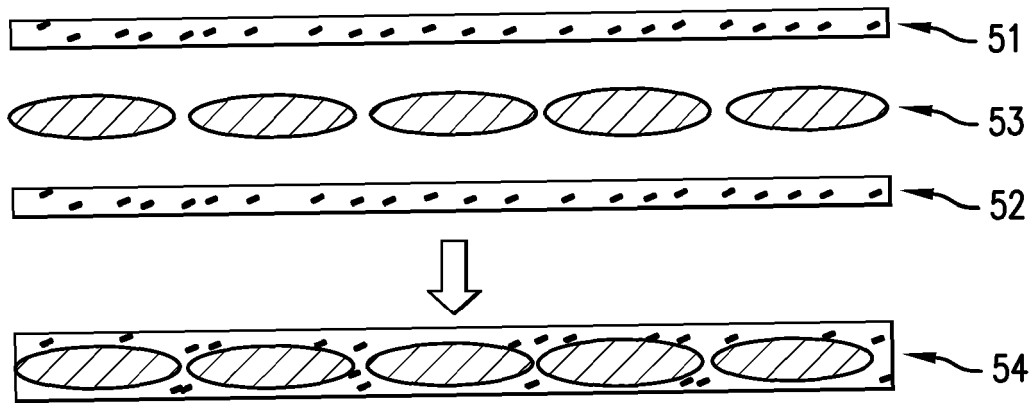


FIG. 7

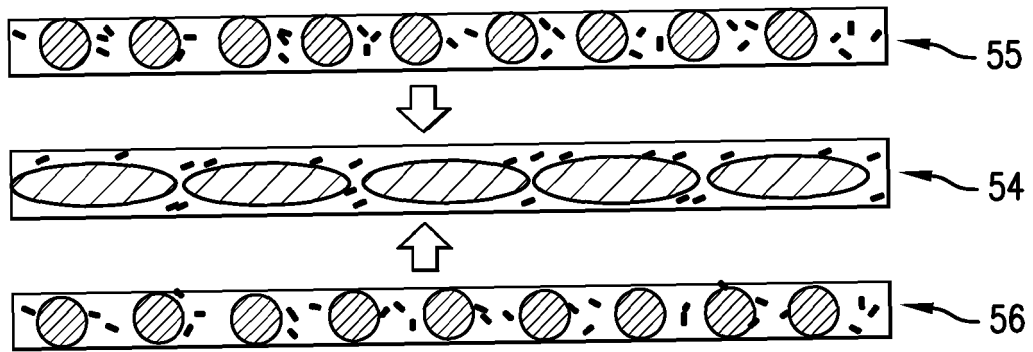
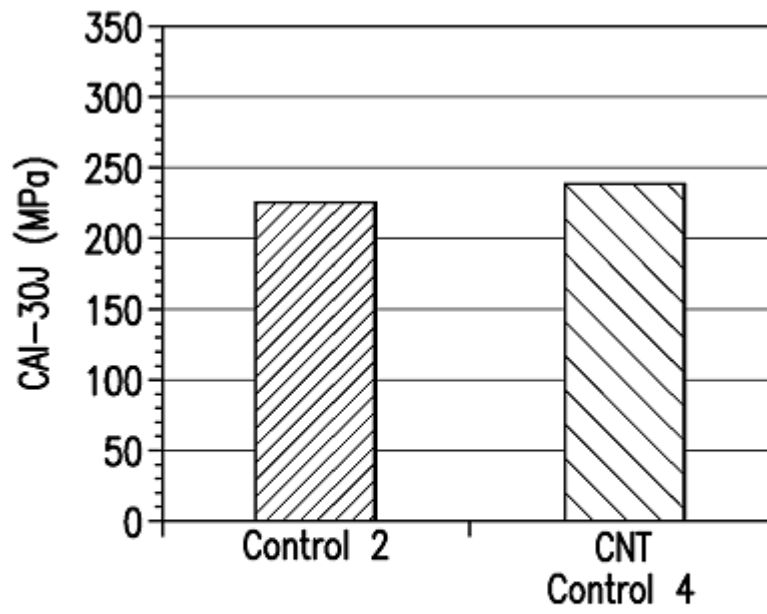
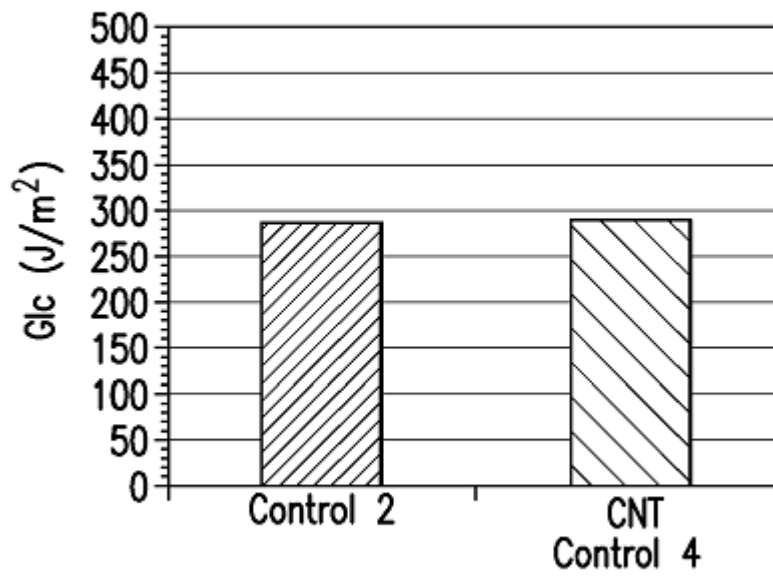


FIG. 8





**FIG.9A**



**FIG.9B**

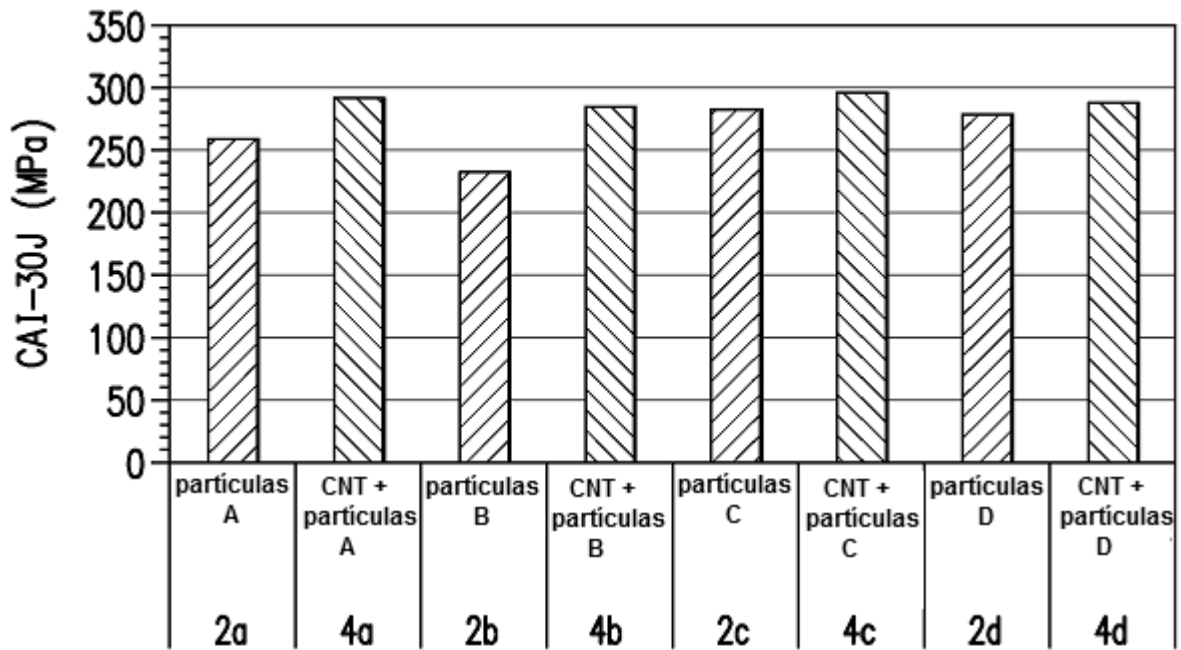


FIG.10A

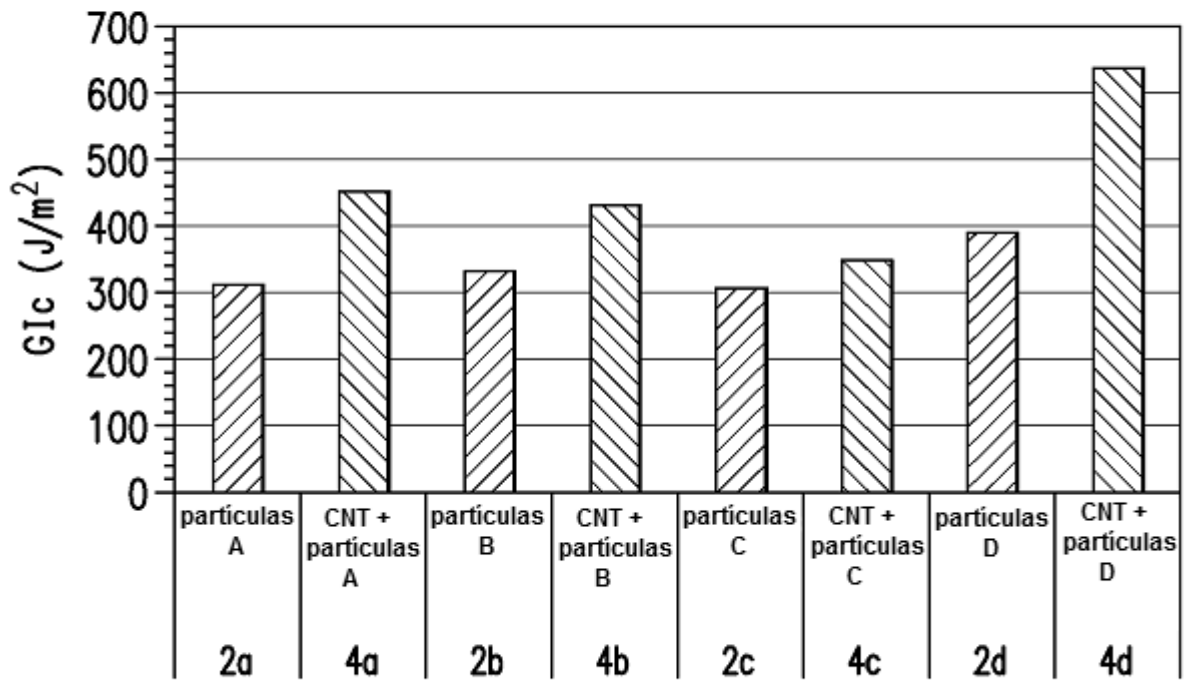


FIG.10B

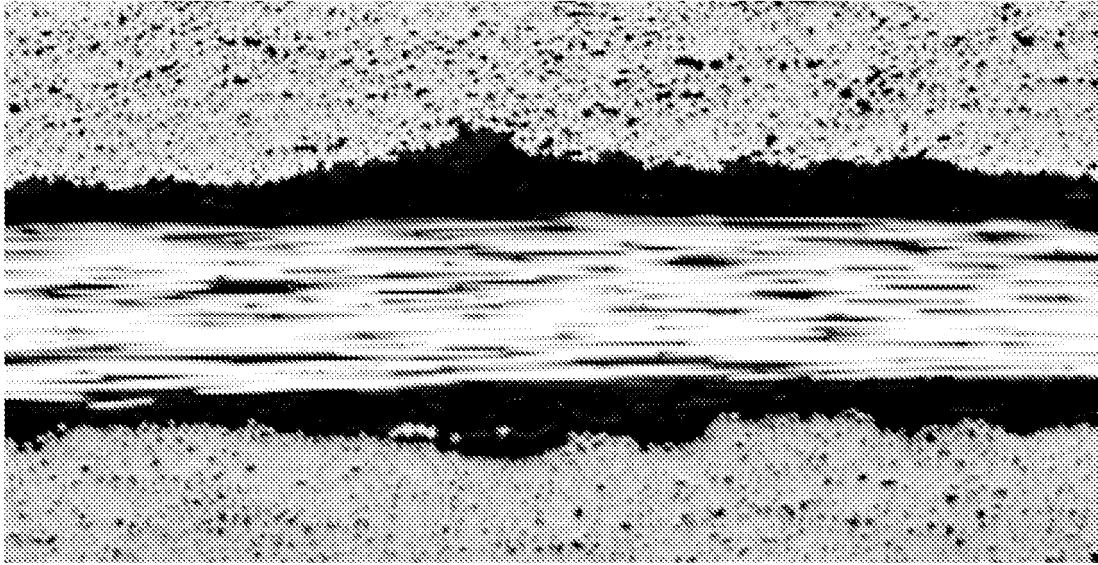


FIG. 11

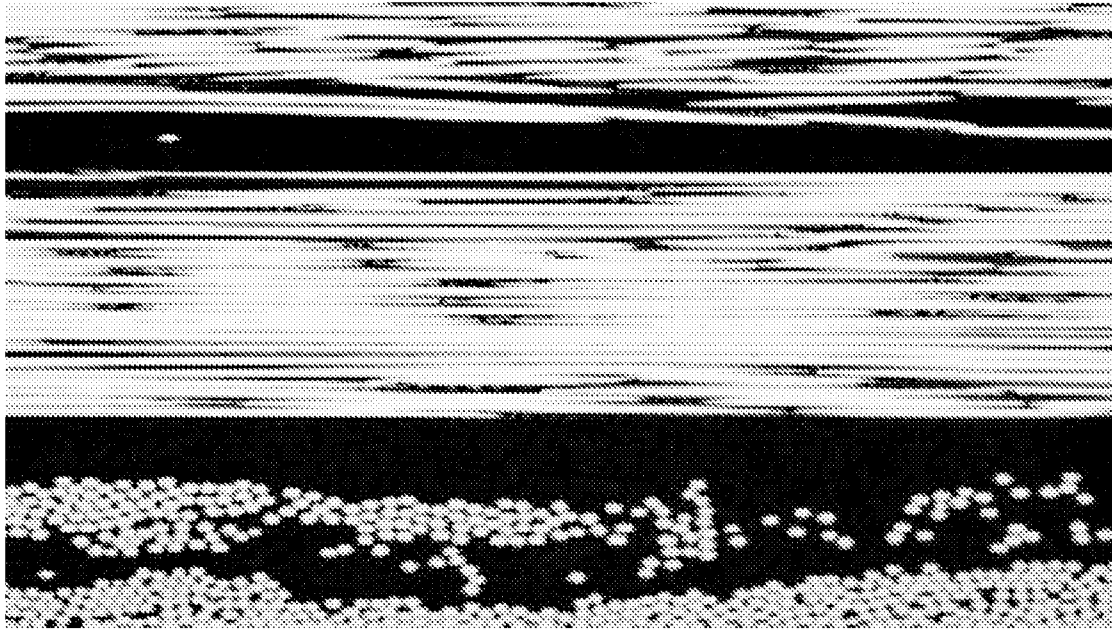


FIG. 12

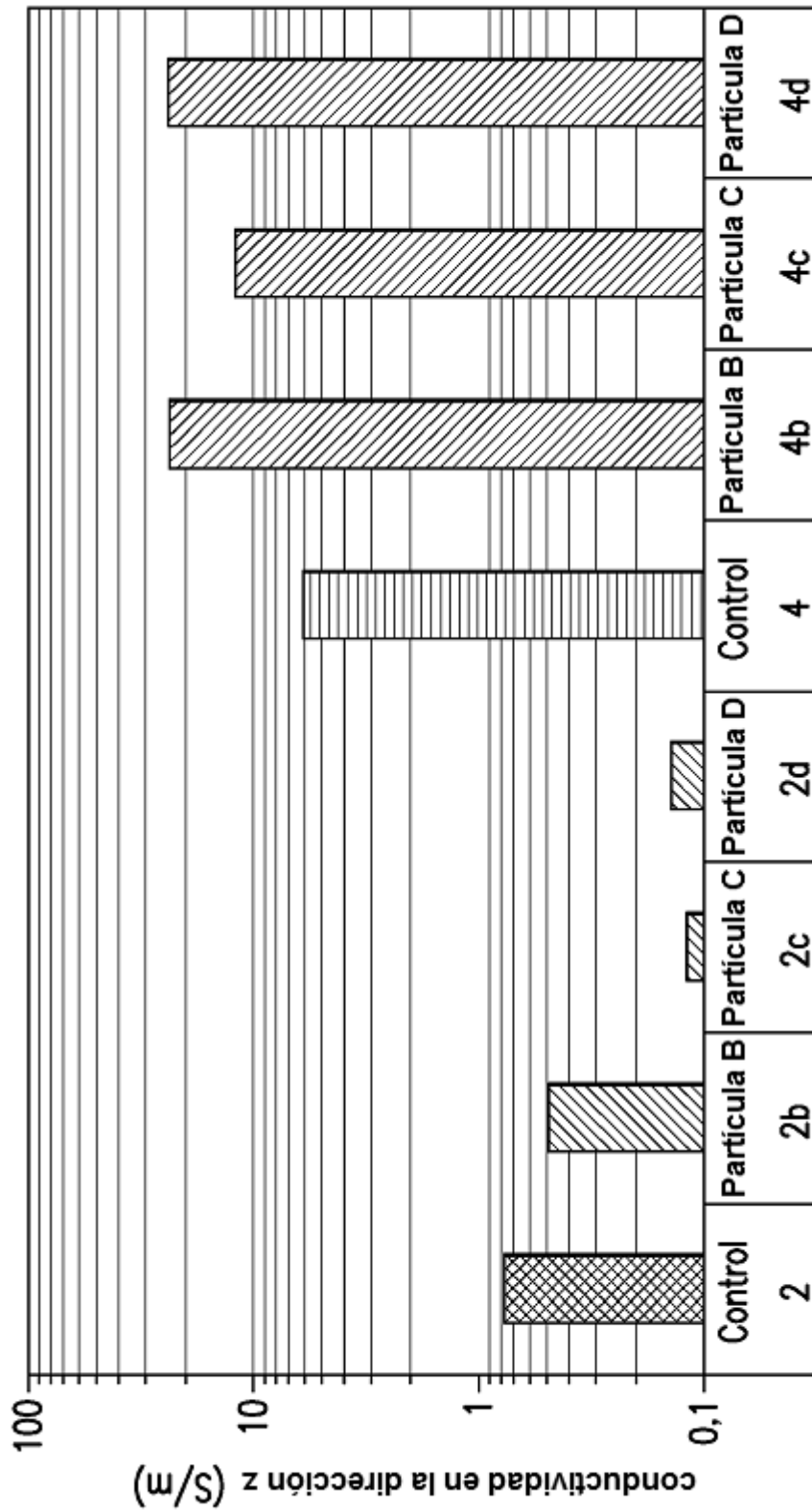


FIG.13