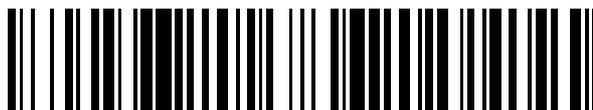


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 662**

51 Int. Cl.:

**C08K 9/02** (2006.01)  
**D06M 11/74** (2006.01)  
**C01B 32/19** (2007.01)  
**C08J 5/04** (2006.01)  
**C08J 5/06** (2006.01)  
**C08K 7/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2015 E 15188441 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 3040371**

54 Título: **Fibra de carbono con incremento en grafeno para materiales compuestos aeroespaciales**

30 Prioridad:

**05.01.2015 US 201514589057**

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

**31.05.2018**

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)  
100 North Riverside Plaza  
Chicago, IL 60606-2016, US**

72 Inventor/es:

**HUMFELD, KEITH DANIEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 670 662 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Fibra de carbono con incremento en grafeno para materiales compuestos aeroespaciales

Antecedentes

5 Esta divulgación se refiere en general a materiales compuestos con incremento en grafeno, estructuras de material compuesto que incluyen partes componentes hechas de materiales compuestos con incremento en grafeno, y métodos para fabricar materiales compuestos con incremento en grafeno y estructuras de material compuesto con partes componentes hechas de materiales compuestos con incremento en grafeno.

10 Los materiales compuestos se utilizan en la fabricación de una amplia variedad de estructuras y partes componentes debido a su alta resistencia y rigidez, bajo peso, resistencia a la corrosión y otras propiedades favorables. Por ejemplo, en la industria aeroespacial, los materiales compuestos se utilizan ampliamente para fabricar estructuras aeroespaciales y partes componentes para estructuras aeroespaciales como nervaduras, palos, paneles, fuselajes, alas, cajas de ala, tanques de combustible, conjuntos de cola y otras partes componentes de una aeronave porque son livianos y fuertes, y por lo tanto proporcionan economía de combustible y otros beneficios. Como se usa en el presente documento, el término "estructura compuesta" significa una estructura que se manufactura, fabrica o ensambla, en todo o en parte, a partir de una o más partes componentes hechas de materiales compuestos (es decir, componentes de materiales compuestos) incluyendo, sin limitación, estructuras aeroespaciales.

20 Un tipo de material compuesto comúnmente utilizado en la industria aeroespacial es el plástico reforzado con fibra de carbono ("CFRP"). El CFRP generalmente comprende una o más capas compuestas o estratos laminados entre sí para formar una lámina, laminado o superposición. Cada una de las capas o estratos de material compuesto comprende un material de refuerzo y un material de matriz. El material de la matriz rodea, une y soporta el material de refuerzo, y generalmente es un polímero no conductor tal como una resina epoxi. Para aplicaciones aeroespaciales, se usa una resina de grado aeroespacial como material de matriz, que típicamente tiene cuatro (4) grupos epóxido en cada molécula de monómero epoxi para formar conexiones múltiples. El material de refuerzo proporciona resistencia estructural al material de la matriz y al CFRP, y generalmente consiste en hebras de fibra de carbono o filamentos de carbono, que son eléctricamente conductores. Las fibras de carbono se forman típicamente como cables de carbono que comprenden un número definido de filamentos de carbono. Para aplicaciones aeroespaciales, los cables de carbono pueden comprender haces de filamentos de carbono que varían de aproximadamente 1,000 a aproximadamente 24,000 filamentos de carbono; Los cables de carbono que tienen hasta aproximadamente 300,000 filamentos de carbono se pueden usar en otras aplicaciones.

30 Es deseable aumentar la cantidad de carbono en el CFRP para mejorar adicionalmente las propiedades mecánicas y/o eléctricas de las estructuras de material compuesto sin aumentar el peso o alterar otras propiedades deseables. Pero, simplemente aumentar la cantidad de material de refuerzo de fibra de carbono en el CFRP no cumple con este objetivo y no es rentable. Otras formas de carbono, como el grafeno, que tiene una resistencia mecánica y una conductividad térmica excepcionales, tendrían efectos beneficiosos en las estructuras de material compuesto. El grafeno es una matriz hexagonal de átomos de carbono que se extiende sobre dos dimensiones (es decir, tiene un átomo de grosor) que se produce típicamente en pequeñas hojas (o nanoplaquetas). Cada átomo de carbono en el grafeno está unido covalentemente a otros tres átomos de carbono, proporcionando una resistencia excepcional. Sin embargo, la mezcla de grafeno en una resina epoxi que comprende fibras de carbono hace que la resina epoxi sea más débil para tensarse en todas las direcciones porque el grafeno no se unirá a las fibras de carbono y no interactúa mucho con la resina epoxi.

Por consiguiente, hay espacio para mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas de las estructuras de material compuesto y los métodos relacionados para fabricar estructuras de material compuesto que proporcionan ventajas sobre las estructuras de material compuesto y los métodos de fabricación conocidos.

Resumen

45 Los propósitos anteriores, así como otros, se logran integrando fibras de carbono con incremento en grafeno que comprenden una película de grafeno dispuesta alrededor de uno o más filamentos de fibra de carbono en materiales compuestos de CFRP como complemento o como reemplazo de fibras de refuerzo de carbono. La película de grafeno es envuelta alrededor de uno o más filamentos de fibra de carbono en una orientación en espiral. En ciertas realizaciones, la película de grafeno puede funcionalizarse con grupos amina formados en una superficie exterior de la película de grafeno, grupos epóxido formados en al menos un borde de la película de grafeno, y/u orificios formados a través de la película de grafeno. Los grupos amina se forman en un área funcionalizada en la superficie externa de la película de grafeno que está dentro de aproximadamente 10 micras desde al menos un borde de la película de grafeno. La película de grafeno está envuelta alrededor de un único filamento de fibra de carbono para formar una fibra de carbono con incremento en grafeno que puede usarse en la formación de CFRP. La fibra de carbono con incremento en grafeno tiene una estructura de carbono altamente ordenada en los pocos nanómetros externos del

diámetro de la fibra de carbono con incremento en grafeno que resulta de la película de grafeno envuelta. La superficie de un filamento de fibra es típicamente más cristalina que su interior, con un modulus aumentado que da lugar a que toda la carga se transporte cerca de la superficie. Esta realización aumenta artificialmente el diámetro del filamento de fibra de carbono con cristalinidad perfecta en su superficie, dando como resultado un modulus incrementado y una resistencia mejorada entre el material de matriz de resina y fibra de carbono con incremento en grafeno en el CFRP. La funcionalización opcional de la película de grafeno con grupos amina en una superficie exterior de la película de grafeno, grupos epóxido en al menos un borde de la película de grafeno y/u orificios formados a través de la película de grafeno, mejora la interacción entre la fibra de carbono con incremento en grafeno y el material de resina en el CFRP hasta el punto de que la fibra de carbono con incremento en grafeno se convierte en parte del complejo de resina macromolecular.

En otra realización, la película de grafeno se envuelve alrededor de un haz sustancialmente cilíndrico de 19 filamentos de fibra de carbono. La película de grafeno tiene orificios que son sustancialmente circulares con un diámetro de 1-20 nanómetros formados a través de la película de grafeno. La película de grafeno se envuelve alrededor y comprime el haz de 19 filamentos de fibra de carbono hasta su tamaño mínimo para formar un haz de superfilamentos compactados. El haz de superfilamentos compactados puede agruparse con otros haces de superfilamentos compactados para formar fibras de carbono que tengan 3,000 (158 x 19) o 6,000 (316 x 19) haces de superfilamentos compactados que se pueden usar en la formación de CFRP. Haces de 7, 19, 37 o 61 filamentos de fibra de carbono, o cualquier otra cantidad adecuada de filamentos de fibra de carbono, pueden envolverse con una película de grafeno. En las proximidades de la película de grafeno, el material de resina en el CFRP es una macromolécula compuesta de un monómero de amina base (como 44'DDS) y un monómero epoxi base (como Bisfenil F), que puede penetrar orificios en la película de grafeno en cada paquete de superfilamento compacto. La funcionalización opcional de la película de grafeno con grupos amina en una superficie exterior de la película de grafeno, grupos epóxido en al menos un borde de la película de grafeno y/u orificios formados a través de la película de grafeno, proporciona conexiones múltiples entre la película de grafeno y el material matriz de resina en el CFRP.

En aun otra realización, la película de grafeno se envuelve alrededor de un lecho sustancialmente rectangular de filamentos de fibra de carbono separados de una pluralidad de cables de fibra de carbono. Se aplica una película de resina sobre el lecho sustancialmente rectangular envuelto de filamentos de fibra de carbono y se calienta para permitir que la resina penetre a través de los orificios en la película de grafeno y se extienda a través del lecho de filamentos de fibra de carbono. El lecho sustancialmente rectangular envuelto de filamentos de fibra de carbono se puede apilar sobre uno o más lechos adicionales envueltos sustancialmente rectangulares de fibra de carbono para formar un laminado preimpregnado con dos capas de película de grafeno entre capas adyacentes apiladas de filamentos de fibra de carbono. En las proximidades de la película de grafeno, la resina en el CFRP es una macromolécula compuesta de un monómero de amina base (como 44'DDS) y un monómero epoxi base (como Bisfenil F), que puede penetrar orificios en la película de grafeno. La funcionalización opcional de la película de grafeno con grupos amina en una superficie exterior de la película de grafeno, grupos epóxido en al menos un borde de la película de grafeno y/u orificios formados a través de la película de grafeno, proporciona conexiones múltiples entre la película de grafeno y el material matriz de resina en el CFRP.

De acuerdo con un método de la descripción, se proporciona un método para aumentar la resistencia, la rigidez y el modulus de un material compuesto que comprende fibras de refuerzo de carbono y un material de matriz de resina. Las fibras de carbono con incremento en grafeno como se describen en el presente documento se combinan con un material de matriz de resina para formar un material preimpregnado, y el material preimpregnado se cura para formar el material compuesto con resistencia, rigidez y modulus incrementados.

Las estructuras de material compuesto, incluidas las estructuras aeroespaciales, que comprenden partes componentes hechas con materiales compuestos que tienen las fibras de carbono con incremento en grafeno divulgadas, aeronaves que comprenden tales estructuras de material compuesto y métodos para fabricar tales estructuras de material compuesto también se consideran dentro del alcance de la presente divulgación. Otros objetos, características y ventajas de las diversas realizaciones en la presente divulgación se explicarán en la siguiente descripción detallada con referencia a los dibujos adjuntos.

#### Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una ilustración de una vista en perspectiva de una aeronave que puede incorporar los materiales compuestos descritos aquí.

La FIG. 2 es una ilustración de un material compuesto típico que comprende fibras de refuerzo de carbono y un material de matriz.

La FIG. 3 es una ilustración de una realización de una fibra de carbono con incremento en grafeno y un equipo a modo de ejemplo para producir una fibra de carbono con incremento en grafeno de acuerdo con esta descripción.

La FIG. 4 es una ilustración de otra realización de una fibra de carbono con incremento en grafeno y un equipo a modo de ejemplo para producir una fibra de carbono con incremento en grafeno de acuerdo con esta descripción.

La FIG. 4A es una ilustración de una sección transversal de la fibra de carbono con incremento en grafeno que se muestra en la FIG. 4.

- 5 La FIG. 5 es una ilustración de aun otra realización de un lecho con incremento en grafeno de filamentos de fibra de carbono y un equipo a modo de ejemplo para producir un lecho con incremento en grafeno de filamentos de fibra de carbono de acuerdo con esta divulgación.

La FIG. 5A es una ilustración del cable de carbono utilizado en la producción del lecho con incremento en grafeno de filamentos de fibra de carbono que se muestran en la FIG. 5.

- 10 La FIG. 6 es una ilustración de una realización de una película de grafeno con grupo amina y funcionalización de un grupo epóxido que puede usarse en los materiales compuestos mejorados de esta divulgación.

La FIG. 7 es una ilustración de un equipo a modo de ejemplo para producir una película de grafeno con funcionalización de grupo amina.

La FIG. 8 es una ilustración de una sección de una película de grafeno que está funcionalizada con un orificio.

- 15 La FIG. 9 es una ilustración de un material compuesto que comprende un material de resina y el lecho de filamentos de fibra de carbono formados en la FIG. 5.

La FIG. 10 es una ilustración de un diagrama de flujo de un método a modo de ejemplo para aumentar la resistencia, y la rigidez de un material compuesto.

#### Descripción detallada

- 20 En la siguiente descripción detallada, se describen varias realizaciones de materiales compuestos con referencia a estructuras aeroespaciales para ilustrar los principios generales en la presente descripción. Un experto en la técnica reconocerá que la presente descripción puede ponerse en práctica en otras aplicaciones o entornos análogos y/o con otras variaciones análogas o equivalentes de las realizaciones ilustrativas. Por ejemplo, los materiales compuestos pueden usarse en cualquier industria que busque los beneficios de materiales fuertes y livianos. Un experto en la
- 25 técnica reconocerá y apreciará que los materiales compuestos y los métodos relacionados de aumentar la resistencia, la rigidez y el modulus en materiales compuestos de la divulgación se pueden usar en cualquier número de aplicaciones que impliquen dichos vehículos y estructuras. También se debe observar que los métodos, procedimientos, componentes o funciones que son comúnmente conocidos por las personas con conocimientos ordinarios en el campo de la divulgación no se describen en detalle en el presente documento.

- 30 Con referencia más particularmente a los dibujos, la FIG. 1 es una ilustración de una vista en perspectiva de una aeronave 10 a modo de ejemplo que puede incorporar una estructura 26 de material compuesto que comprende un material compuesto que tiene fibras de carbono con incremento en grafeno de acuerdo con esta descripción. Como se muestra en la FIG. 1, la aeronave 10 comprende un fuselaje 12, una nariz 14, una cabina 16, alas 18, una o más unidades 20 de propulsión, una porción 22 de cola vertical y porciones 24 de cola horizontales. Aunque la aeronave
- 35 10 mostrada en la FIG. 1 es generalmente representativa de una aeronave de pasajeros comercial que tiene una o más estructuras 26 de material compuesto, las enseñanzas de las realizaciones descritas se pueden aplicar a otras aeronaves de pasajeros, aeronaves de carga, aeronaves militares, helicópteros y otros tipos de aeronaves o vehículos aéreos, así como vehículos aeroespaciales, satélites, vehículos de lanzamiento espacial, cohetes y otros vehículos aeroespaciales, así como barcos y otras embarcaciones, trenes, automóviles, camiones, autobuses u otros vehículos adecuados o artículos que tengan estructuras de material compuesto.
- 40

- Las estructuras 26 de material compuesto pueden ser cualquier tipo de estructura que se manufacture, fabrique o ensamble, en su totalidad o en parte, a partir de una o más partes componentes hechas de materiales compuestos. Una ilustración a modo de ejemplo de un material 28 compuesto de tipo CFRP típico se muestra en la FIG. 2 que comprende una única capa de fibras 30 de refuerzo de carbono impregnadas con un material 32 de matriz. El material
- 45 32 de matriz rodea, une y soporta las fibras 30 de refuerzo de carbono y es generalmente un polímero no conductor tal como una resina 33 epoxi. Para aplicaciones aeroespaciales, se usa una resina de calidad aeroespacial como el material 32 de matriz, que tiene cuatro (4) grupos epóxido en cada molécula de monómero epoxi para formar conexiones múltiples. Típicamente, las moléculas son epoxis trifuncionales o tetrafuncionales y aminas bifuncionales. Como un componente es al menos trifuncional, el resultado de la extensa reacción química de epoxiamina es una
- 50 estructura dendrímica, que proporciona resistencia y tenacidad mayores que las resinas epoxídicas bifuncionales de grado no aeroespacial. Las resinas de grado aeroespacial adecuadas para los materiales compuestos de esta descripción incluyen sistemas de resina de epoxiamina que tienen una temperatura de curado en el intervalo de 250°F

a 355°F. Ejemplos de tales resinas incluyen, pero no se limitan a, una resina epoxídica endurecida 3900-2 disponible de Toray Resin Company, una división de Toray Industries, Inc., Troy, Michigan, y resinas de curado CYCOM® 977-3 y CYCOM® 5320-1 disponibles en Cytex Industries Inc., West Paterson, Nueva Jersey.

En vista de sus propiedades excepcionales, el grafeno ha atraído un gran interés de investigación en los últimos años, particularmente en el campo de la electrónica. El grafeno ahora se puede fabricar sin defectos o con defectos controlados en una monocapa molecular de longitud y anchura ilimitadas (es decir, se puede escalar para procesamiento de rollo a rollo), con un tamaño de grano del orden de 100 nanómetros. Los defectos controlados pueden incluir grupos terminados en amino (o grupos amina) u otra funcionalización química con densidad controlada. El grafeno también puede formarse con orificios que tienen un tamaño y ubicación predeterminados. Además, ahora el grafeno puede ser oxidado por ácidos débiles en su totalidad o en parte para formar derivados de grafeno, como óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO), que tienen grupos epóxido en todo el grafeno, en parte del grafeno o solo en sus bordes.

Se ha determinado que la integración de fibras 34A, 34B de carbono con incremento en grafeno o un lecho 34C con incremento en grafeno de filamentos 36 de fibra de carbono como se describe aquí, que comprende una película 35 de grafeno dispuesta alrededor de al menos un filamento 36 de fibra de carbono, en compuesto de tipo CFRP, los materiales 28 compuestos (como el que se muestra en la FIG. 2) como suplemento o como reemplazo de las fibras 30 de refuerzo de carbono, proporcionan beneficios sustanciales a la resistencia, rigidez y modulus de los materiales 28 compuestos. Las FIGURAS 3-5 ilustran tres realizaciones a modo de ejemplo de fibras 34A, 34B de carbono con incremento en grafeno y un lecho 34C con incremento en grafeno de filamentos 36 de fibra de carbono, respectivamente, en donde una película 35 de grafeno está envuelta alrededor de un único filamento 36 de fibra de carbono (FIG. 3), un haz 37 sustancialmente cilíndrico de 7, 19, 37 o 61 filamentos 36 de fibra de carbono (FIG. 4), por ejemplo, o cualquier otra cantidad adecuada de filamentos de fibra de carbono, y un lecho 38 sustancialmente rectangular de una pluralidad de cables 40 de fibra de carbono comprendiendo cada uno una pluralidad de filamentos 36 de fibra de carbono. Estas realizaciones se describen adicionalmente a continuación.

La película 35 de grafeno empleada en todas las realizaciones descritas en este documento está formada como una lámina de grafeno larga y delgada que tiene un ancho en el intervalo de aproximadamente 0.5 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros desde un primer borde 44 a un segundo borde 46, y se enrolla en un carrete 42 para dispensar al menos un filamento 36 de fibra de carbono. La película 35 de grafeno puede incluir funcionalización en una superficie 48 externa de la película 35 de grafeno y/o en uno o ambos del primer borde 44 y el segundo borde 46. La FIG. 6 es una ilustración ampliada de un rollo 43 de película 35 de grafeno funcionalizada enrollada en un carrete 42 que tiene grupos 50 amina añadidos en un área 52 funcionalizada en la superficie 48 externa de la película 35 de grafeno funcionalizada, y grupos 54 epóxido agregados en el primer borde 44 de la película 35 de grafeno funcionalizada. El área 52 funcionalizada preferiblemente se extiende en la longitud de la película 35 de grafeno y hasta aproximadamente 10 micras desde el primer borde 44 (hacia el segundo borde 46).

Los grupos 50 amina en la superficie 48 externa de la película 35 de grafeno tienen una densidad superficial de  $4.0E10$  a  $2.0E12$  grupos por milímetro cuadrado  $4.0E4$  a  $2.0E6$  grupos por micrómetro cuadrado o 0.4 a 2.0 grupos por nanómetro cuadrado del área 52 funcionalizada. La densidad superficial de los grupos 50 amina también se puede describir como 0.1% a 5.0% de átomos 53 de carbono en el área 52 funcionalizada que tiene grupos 50 amina unidos a la misma. Es decir, de 1 a 50 átomos 53 de carbono por cada 1.000 átomos de carbono en el área 52 funcionalizada tienen un grupo 50 amina unido a los mismos.

La película 35 de grafeno puede funcionalizarse con grupos 50 amina en la superficie 48 externa por varios métodos que incluyen, por ejemplo, los métodos descritos en la Publicación de Estados Unidos No. 2014/0121350 A1 de YOU et al., publicada el 1 de mayo de 2014, para la preparación de un material compuesto de poliimida-grafeno, y el método divulgado en Matei, Dan G. et al., " Functional Single-Layer Graphene Sheets from Aromatic Monolayers ", Advanced Materials, 2013, 25, 4146-4151, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Alemania.

En un método para producir la película 35 de grafeno, ilustrada en la FIG. 7, las moléculas 56 de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) se adsorben a un sustrato 58, y las interacciones de sus anillos aromáticos provocan que formen una monocapa 60 autoensamblada (SAM). El resto de cada molécula 56 de HAP más allá de su primer anillo aromático se pega desde el SAM 60. Las moléculas 56 de HAP pueden entregarse al sustrato 58 a través de boquillas 57 dispuestas a lo ancho del sustrato 58. Incluyendo una segunda especie de moléculas de HAP con un grupo amino en una concentración baja en relación con la primera especie de HAP, se puede formar un SAM 60 con grupos 50 amina adicionales. Por ejemplo, una de cada 100 moléculas aromáticas puede tener un grupo amina 50 extra sobresaliendo de ella. En la FIG. 7, tres de las cuatro boquillas 57 entregan una primera especie de HAP (HAP # 1) y la cuarta boquilla 57A colocada cerca de un borde 59 del sustrato 58 entrega una segunda especie de HAP (HAP # 2) por lo que los grupos 50 amina se posicionan cerca de un borde 59, que se convierte en el primer borde 44 en la película 35 de grafeno. Se produce algo de mezcla entre las boquillas 57, 57A para formar un área 61 de gradiente de funcionalización de amina creciente hacia el borde uno 59. La superficie del sustrato 58 a la cual se adsorben las moléculas de HAP para convertirse en la superficie 48 exterior de la película 35 de grafeno. La irradiación de electrones se usa para inducir enlaces entre las moléculas aromáticas en el sustrato 58 para formar una nanomembrana de

carbono (CNM). La fusión inducida por temperatura en un vacío o bajo atmósfera protectora completará la conversión de CNM en grafeno.

Se pueden usar otros métodos para añadir grupos 50 amina, y se puede añadir cualquier tipo de estructura de amina incluyendo, por ejemplo, 4,4' diaminodifenilsulfona; 1-(4-aminofenil)-1,3,3-trimetilindan-5-amina; N, N-bis(4-aminofenil) benceno-1,4-diamina; 4,4'-metilendianilina; 4,4'-oxidianilina; 3,3'-[1,3-fenilenbis(oxi)]dianilina; 4,4'-(9H-fluoreno-9,9-diil)dianilina; 4,4'-[1,3-fenilenbis(oxi)]dianilina; 4,4'-metilenbis(2-etil-anilina); 3,3'-[(2,2-dimetilpropano-1,3-diil) bis(oxi)]dianilina; 3,3'-[1,4-fenilenbis(metileno)]dianilina; 4,4'-sulfonilbis(N-metil-anilina); 4,4'-[1,4-fenilenbis(oxi)]dianilina; 3,3'-sulfonildianilina; anilina; 4,4'-(fenilfosforil)dianilina; 3-aminofenol; 4,4'-metilendiciclohexanamina; 4,6-dietil-2-metilbenceno-1,3-diamina; 2-(aminometil)-2,5,5-trimetilciclohexanamina; 4,4'-tiodianilina; 2,2'-dimetilbifenil-4,4'-diamina; N-isopropil-N'-fenilbenceno-1,4-diamina; N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenilbenceno-1,4-diamina(fenil-DMB); y N-ciclohexil-N'-fenilbenceno-1,4-diamina (Fenil CH).

Con referencia a la FIG. 6, la película 35 de grafeno tiene una densidad lineal de grupos 54 epóxido formados en al menos uno del primer borde 44 y el segundo borde 46 de la película 35 de grafeno, preferiblemente en el lado del área 52 funcionalizada, de 7,000 a 700,000 grupos por milímetro (o 0.007 a 0.7 grupos por nanómetro, o 7 a 700 por micrómetro). La densidad de los grupos 54 epóxido también se puede representar como 0.1% a 10% de átomos de carbono en el primer borde 44 de la película 35 de grafeno que tiene grupos 54 epóxido unidos a la misma. Es decir, de 1 a 100 átomos 53 de carbono por cada 1,000 átomos 53 de carbono tienen un grupo 54 epóxido unido a los mismos.

La película 35 de grafeno puede funcionalizarse con grupos 54 epóxido adicionales por oxidación. El grafeno, en general, puede ser oxidado por ácidos débiles en su totalidad o en parte para formar derivados de grafeno, como óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO), teniendo grupos 54 epóxido en todo el derivado de grafeno, en una parte del derivado de grafeno, o solo en sus bordes. El ácido débil primero atacaría los bordes 44, 46 de la película 35 de grafeno donde hay terminaciones 62 de hidrógeno. La cantidad de oxidación está determinada por la fuerza del ácido y el tiempo de exposición. Ejemplos de ácidos débiles incluyen ácido fórmico, ácido acético y sulfuro de hidrógeno. Hay que anotar que "débil" no significa que el ácido tenga un pH alto. En cambio, un ácido se describe como débil si solo está parcialmente ionizado en solución. La exposición de la película 35 de grafeno funcionalizada con amina a una solución de ácido fórmico durante hasta 30 minutos y luego la limpieza con etanol puede proporcionar la densidad deseada de grupos 54 epóxido.

Se pueden usar otros métodos para añadir grupos 54 epóxido, y se puede añadir cualquier tipo de estructuras epóxido que incluyen, por ejemplo, 2,2'-[propano-2,2-diilbis(4,1-fenilenoximetileno)]dioxirano; 2,2'-[metilenbis(4,1-fenilenoximetileno)]dioxirano; 2,2'-[metilenbis(2,1-fenilenoximetileno)]dioxirano; 2,2'-[etano-1,1-diilbis(4,1-fenilenoximetileno)]dioxirano; (Bis M); 4-(oxiran-2-ilmetoxi)-N, N-bis(oxiran-2-ilmetil) anilina; 2,2'-[tiobis(4,1-fenilenoximetileno)] dioxirano; 2,2'-[sulfonilbis(4,1-fenilenoximetileno)]dioxirano; 2,2'-[butano-1,4-diilbis(oximetileno)]dioxirano; 3-(oxiran-2-ilmetoxi)-N, N-bis(oxiran-2-ilmetil) anilina; 2,2'-oxibis(6-oxabicyclo [3.1.0] hexano); 2,2'-[1,4-fenilenbis (oximetileno)]dioxirano; 2,2'-[prop-1-eno-1,2-diilbis(4,1-fenilenoximetileno)] dioxirano; 2,2'-[1,3-fenilenbis(oximetileno)]dioxirano; 2,2'-[ciclohexano-1,2-diilbis (oximetileno)]dioxirano; 2,2'-[(2,2-dicloroetano-1,1-diil) bis(4,1-fenilenoxi metileno)]dioxirano; 2,2'-[ciclohexano-1,4-diilbis(metileno oximetileno)]dioxirano; (Bis I); (Bis AF); (Bis Z); (Bis C); (Bis TMC); (Bis P); 2,2'-[propano-2,2-diilbis [(2,6-dibromo-4,1-fenileno) oximetileno]]dioxirano; 7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-ilmetil-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano-3-carboxilato.

Opcionalmente, como se muestra en la FIG. 8, la película 35 de grafeno puede funcionalizarse adicionalmente añadiendo al menos un orificio 64 a través de la película 35 de grafeno para proporcionar bordes 66 adicionales donde pueden formarse grupos 54 epóxido. El al menos un orificio 64 puede formarse proporcionando energía (tal como con un láser) para eliminar moléculas del SAM antes de la formación del CNM, como se describe en el presente documento. Preferiblemente, en al menos un orificio 64 está formado en la película 35 de grafeno para tener una forma sustancialmente circular con un diámetro de 1-2 nanómetros y un tamaño de 12-80 átomos 37 de carbono. Es decir, alrededor de 12-80 átomos 37 de carbono se eliminan de la película 35 de grafeno para formar al menos un orificio 64 en la película 35 de grafeno. El al menos un orificio 64 puede colocarse en cualquier parte de la película 35 de grafeno. La película de grafeno tiene una densidad de orificios 64 en el rango de 4E7 a 4E10 orificios por milímetro cuadrado, o 1 orificio por cada 1,000 a 1 millón de átomos de carbono. Los orificios 64 en la película 35 de grafeno proporcionan espacio para que las moléculas en, por ejemplo, un material 32 de matriz de resina, penetren en los orificios 64 y sean limitadas mecánicamente por la película 35 de grafeno, mejorando así adicionalmente las capacidades de unión.

Con referencia nuevamente a las FIGURAS 3-5, la película 35 de grafeno está envuelta alrededor de uno o más filamentos 36 de fibra de carbono en una orientación en espiral. Las capas sucesivas de la película 35 de grafeno se solapan parcialmente con las capas envueltas previamente de la película 35 de grafeno de manera que el área 52 funcionalizada en la superficie 48 externa de la película 35 de grafeno no se cubre, y permanece expuesta. En ciertas realizaciones, la película 35 de grafeno se envuelve alrededor de uno o más filamentos 36 de fibra de carbono a un grosor de 0.1 micras a 3.0 micras para formar de 300 a 9,000 capas de película 35 de grafeno encima del uno o más filamentos 36 de fibra de carbono. El diámetro de las fibras 34A, 34B, 34C de carbono con incremento en grafeno envueltas debería estar en el intervalo de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 7 micrómetros, y de

aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 7 micrómetros para uso en aplicaciones aeroespaciales. Durante el proceso de envoltura, uno o más filamentos 36 de fibra de carbono están posicionados para moverse en una dirección longitudinal bajo tensión para mantener tensos los filamentos 36 de fibra de carbono.

5 En las FIGURAS 3-5, el único filamento 36 de fibra de carbono, el haz 37 de filamentos 36 de fibra de carbono, y el lecho 38 de filamentos 36 de fibra de carbono están posicionados para moverse en una dirección horizontal a la derecha como se muestra por la flecha D. Un carrete 42 de la película 35 de grafeno gira alrededor del filamento 36  
 10 único de fibra de carbono, el haz 37 de filamentos 36 de fibra de carbono y el lecho 38 de filamentos 36 de fibra de carbono, en un ángulo A de 0.6 grados o menos tal que cuando se desenrolla del carrete y se envuelve alrededor del uno o más filamentos 36 de fibra de carbono en movimiento, la película 35 de grafeno se enrolla en una orientación  
 15 en espiral. También pueden emplearse otras orientaciones y disposiciones. Una esquina del extremo suelto de la película 35 de grafeno puede unirse al uno o más filamentos 36 de fibra de carbono para iniciar el proceso de envoltura y tirar de la película 35 de grafeno cuando el uno o más filamentos 36 de fibra de carbono se mueven en la dirección D. El ángulo de envoltura A conduce a una relación de 1 de anchura a 100 de longitud. Como la película 35 de grafeno está envuelta alrededor de uno o más filamentos 36 de fibra de carbono, las capas sucesivas de la película 35 de grafeno se superponen a las capas previamente envueltas. Si las fibras 34A, 34B de carbono con incremento en grafeno envueltas tienen un diámetro final de 5 micras y se laminaron a un ángulo de 0.6 grados A, la película 35 de grafeno tendrá una distancia de desplazamiento entre solapamientos de 50 micras. La película 35 de grafeno debe mantenerse con una tensión de aproximadamente 0.001 Newton (N) por metro de ancho de la película 35 de grafeno, y la velocidad puede ajustarse dependiendo del resultado deseado. Si la película 35 de grafeno se envuelve de manera  
 20 lenta, una espiral en la superficie de los filamentos 36 de fibra de carbono tendrá un espacio considerable entre las vueltas adyacentes de la película 35 de grafeno (o la longitud de filamento entre vueltas adyacentes de la película 35 de grafeno). La longitud del espacio o filamento entre las envolturas adyacentes es preferiblemente de 0 micras a 10 micras. Para esta aplicación, toda la superficie 48 exterior de la película 35 de grafeno puede funcionalizarse con grupos 50 amina y tanto el primer borde 44 como el segundo borde 46 de la película 35 de grafeno pueden  
 25 funcionalizarse con grupos 54 epóxido. En las realizaciones preferidas, la película 35 de grafeno se envuelve de una manera más rápida, dando como resultado muchas capas de película 35 de grafeno enrolladas una encima de la otra en una orientación en espiral descentrada. La película 35 de grafeno debería envolverse lo suficientemente apretada alrededor de los filamentos 36 de fibra de carbono de manera que no haya espacio entre la película 35 de grafeno y el filamento 36 de fibra de carbono.

30 La FIG. 3 muestra una realización de una fibra 34A de carbono con incremento en grafeno que comprende un único filamento 36 de fibra de carbono envuelto con una película 35 de grafeno como se describe anteriormente. En esta realización, la superficie 48 externa de la película 35 de grafeno puede funcionalizarse con grupos 50 amino en el área 52 funcionalizada y grupos epóxido en el primer borde 44 también en el área 52 funcionalizada. Los orificios 64 no son necesarios para la película 35 de grafeno en esta realización. El proceso de envoltura proporciona que el área 52  
 35 funcionalizada está en el exterior de la fibra 34A de carbono con incremento en grafeno y en los pocos nanómetros externos de la fibra 34A de carbono con incremento en grafeno, resultante de las capas envueltas de película 35 de grafeno funcionalizada. Aumento de grafeno las fibras 34A de carbono pueden usarse para formar materiales 28 compuestos de CFRP usando el mismo equipo y procesos que se usan con fibras de carbono tradicionales. Por ejemplo, miles a cientos de miles de fibras 34A con incremento en grafeno se pueden combinar juntas o se pueden  
 40 combinar con fibras de carbono tradicionales para formar un lecho de fibra, que luego se impregna con un material 32 de matriz de resina para formar un material de material compuesto preimpregnado. El material preimpregnado compuesto puede formarse en una estructura compuesta y curarse. En esta realización, hay una cantidad significativa de grafeno perfectamente cristalino en los pocos nanómetros exteriores de la fibra 34A de carbono con incremento en grafeno para mejorar el modulus y la intensidad de las interacciones entre las fibras con incremento en grafeno y el  
 45 material 32 de matriz de resina.

Los filamentos 36 de fibra de carbono utilizados en todas las realizaciones están separados de un cable 40 de fibra de carbono. Los cables 40 de fibra de carbono están disponibles comercialmente de muchas fuentes, y típicamente comprenden miles de filamentos 36 de fibra de carbono individuales. Por ejemplo, cables 40 de fibra de carbono que tienen 1,000 filamentos 36 de fibra de carbono, 3,000 filamentos 36 de fibra de carbono, 6,000 filamentos 36 de fibra  
 50 de carbono, 12,000 filamentos 36 de fibra de carbono o 24,000 filamentos 36 de fibra de carbono son típicos en la industria aeroespacial. Fuera de la industria aeroespacial, están disponibles cables 40 de fibra de carbono que tienen hasta 300,000 filamentos 36 de fibra de carbono.

La FIG. 4 muestra otra realización de una fibra 34B de carbono con incremento en grafeno que comprende un haz 37 sustancialmente cilíndrico de 19 filamentos 36 de fibra de carbono envueltos con una película 35 de grafeno como se describe anteriormente. Los haces 37 también pueden comprender grupos de 7, 37 o 61 filamentos 36 de fibra de carbono, o cualquier otra cantidad adecuada de filamentos de fibra de carbono. En esta realización, la película 35 de grafeno tiene un ancho de 0.5 micras a 10 micras y tiene orificios 64 a través de la película 35 de grafeno. Los orificios 64 son sustancialmente circulares y tienen un diámetro de 1 a 20 nanómetros, y preferiblemente tienen un tamaño mayor que 100 átomos de carbono. Los orificios 64 pueden colocarse en cualquier parte de la película 35 de grafeno.  
 55 La película 35 de grafeno tiene una densidad de orificios en el intervalo de  $4E7$  a  $4E10$  orificios por milímetro cuadrado, o un orificio por cada 1,000 a 1 millón de átomos de carbono. Los orificios 64 crean bordes 66 adicionales con una  
 60

gran cantidad de átomos de borde. La película 35 de grafeno también puede tener un área 52 funcionalizada como se describe anteriormente. La película 35 de grafeno comprime cada haz 37 de filamentos 36 de fibra de carbono a un tamaño mínimo, que para un haz 37 de 19 filamentos 36 de fibra de carbono es una fibra 34B de carbono con incremento en grafeno en forma de haz 74 de superfilamentos con un diámetro de cinco filamentos 72 empaquetados, con forma hexagonal. La fibra 34B de carbono con incremento en grafeno de esta realización se puede usar por sí misma para fabricar materiales 28 compuestos, o se puede empaquetar con fibras 34B de carbono con incremento en grafeno para formar, por ejemplo, un haz de filamentos de 3,000 (158x19) o 6,000 (316x19) o mayor, que puede enrollarse para su uso en la fabricación de materiales 28 compuestos. Los materiales 28 compuestos pueden fabricarse utilizando fibras 34B de carbono con incremento en grafeno de acuerdo con los equipos y procesos conocidos, tal como el proceso descrito anteriormente con respecto a la fibra 34A de carbono con incremento en grafeno de filamento único. Durante el proceso de producción de material compuesto, será necesario tiempo adicional para permitir que el material 32 de matriz de resina fluya y penetre a través de los orificios 64 en la película 35 de grafeno antes de extenderse a través del o los haces 74 de superfilamentos de fibra 34B con incremento en grafeno. Las fibras 34B de carbono con incremento en grafeno tienen una mayor uniformidad de dispersión en un material 28 compuesto debido a que las fibras 34B de carbono con incremento en grafeno se empaquetan apretadamente entre sí.

La FIG. 5 muestra otra realización donde un lecho 34C incrementado en grafeno de filamentos 36 de fibra de carbono comprende un lecho 38 sustancialmente rectangular de filamentos 36 de fibra de carbono separados de una pluralidad de cables 40 de fibra de carbono, y envueltos con una película 35 de grafeno como se describe anteriormente. Cualquier área de superposición de la película 35 de grafeno envuelta debería minimizarse para esta realización. El lecho 38 rectangular tiene aproximadamente 12 pulgadas de ancho y 250 micras de espesor, y comprende 600,000 filamentos 36 de fibra de carbono. El lecho 38 rectangular puede comprender cualquier otra anchura y grosor adecuados, que comprendan cualquier cantidad adecuada de filamentos 36 de fibra de carbono. Los filamentos de fibra de carbono del lecho 38 rectangular están generalmente alineados a lo largo de la dirección longitudinal, o la dirección de la flecha en la FIG. 5, pero los filamentos 36 pueden tener variaciones tales como entrecruzamiento, espiralado, retorcimiento. Los filamentos 36 de fibra de carbono pueden estar en forma de 600 cables 40 de fibra de carbono, teniendo cada cable 40 de fibra de carbono 1,000 filamentos de fibra de carbono. También se pueden usar otras configuraciones. En esta realización, la película 35 de grafeno tiene un ancho de 0.5 micras a 100 micras y tiene orificios 64 a través de la película 35 de grafeno. Los orificios 64 son sustancialmente circulares y tienen un diámetro de 1 a 20 nanómetros, y preferiblemente tienen un tamaño mayor que alrededor de 100 átomos de carbono. Los orificios 64 pueden colocarse en cualquier parte de la película 35 de grafeno. La película 35 de grafeno tiene una densidad de orificios en el intervalo de  $4E7$  a  $4E10$  orificios por milímetro cuadrado, o un orificio por cada 1,000 a 1 millón de átomos de carbono. Los orificios 64 crean bordes 66 adicionales con una gran cantidad de átomos de borde. La película 35 de grafeno también puede tener un área 52 funcionalizada como se describe anteriormente.

Con referencia a la FIG. 9, la fibra 34C de carbono con incremento en grafeno en la FIG. 5 se puede usar para producir un material 28A compuesto aplicando una película 68 de resina sobre una superficie 70 superior del lecho 38 envuelto de filamentos 36 de fibra de carbono, y luego calentando para permitir que la resina fluya para formar un material preimpregnado de acuerdo con procesos y equipos conocidos. Se necesitará tiempo adicional para permitir que la película 70 de resina fluya y penetre a través de los orificios 64 en la película 35 de grafeno antes de extenderse a través del lecho 38 de filamentos 36 de fibra de carbono de la fibra 34C de carbono con incremento en grafeno.

La FIG. 10 es una ilustración de un diagrama de flujo de una realización a modo de ejemplo de un método 100 de resistencia, modulus y rigidez crecientes de un material compuesto (como el material 28 compuesto mostrado en la FIG. 2) que comprende fibras 30 de refuerzo de carbono y un material 32 de matriz de resina. El método 100 comprende la etapa 102 de preparar una película 35 de grafeno que opcionalmente tiene grupos 50 amina formados en una superficie 48 externa de la película 35 de grafeno, grupos 54 epóxido formados en al menos uno del primer borde 44 y segundo borde 46 de la película 35 de grafeno, y/u orificios 44 formados a través de la película 35 de grafeno de acuerdo con la descripción anterior.

En la etapa 104, la película 35 de grafeno se envuelve alrededor de uno o más filamentos 36 de fibra de carbono para formar fibras 34A, 34B de carbono con incremento en grafeno, o un lecho 34C incrementado en grafeno de filamentos 36 de fibra de carbono de acuerdo con la descripción anterior. En esta etapa, la película 35 de grafeno puede envolverse alrededor de un único filamento 36 de fibra de carbono como se muestra en la FIG. 3, un haz 37 sustancialmente cilíndrico de 7, 19, 37 o 61 filamentos 36 de fibra de carbono, o cualquier otra cantidad adecuada de filamentos de fibra de carbono, como se muestra en la FIG. 4, un lecho 38 sustancialmente rectangular de filamentos de fibra de carbono de una pluralidad de cables 40 de fibra de carbono como se muestra en la FIG. 5, o cualquier otro número y disposición de filamentos 36 de fibra de carbono.

En la etapa 106, una pluralidad de fibras 34A, 34B con incremento en grafeno o el lecho 34C con incremento en grafeno se combinan con un material 32 de matriz de resina para formar un material de preimpregnación. El material preimpregnado puede comprender las fibras 34A, 34B con incremento en grafeno en forma unidireccional (alineada) o tejida (impregnada) a una cantidad deseada con el material 32 de matriz de resina. Preferiblemente, las fibras 34A, 34B con incremento en grafeno y el lecho 34C aumentado con grafeno se preimpregna con material 32 de matriz de

resina no curada usando equipos y procedimientos conocidos en la técnica para fabricar materiales preimpregnados. Alternativamente, una película 68 de resina puede colocarse encima del lecho 38 envuelto de filamentos 36 de fibra de carbono. En el paso 108, el material preimpregnado se cura para formar un material 28 compuesto usando equipos y procedimientos conocidos en la técnica para curar materiales preimpregnados.

5 Una fibra de carbono con incremento en grafeno que comprende una película de grafeno dispuesta alrededor de un filamento de fibra de carbono. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que la película de grafeno se envuelve alrededor del filamento de fibra de carbono en una orientación en espiral. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que la película de grafeno se envuelve alrededor del filamento de fibra de carbono hasta un grosor de 0.1 a 3.0 micras para formar de 300 a 9,000 capas de la película de grafeno encima del filamento de fibra de carbono. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que la película de grafeno tiene grupos amina formados en una superficie exterior de la película de grafeno y grupos epóxido formados en al menos un borde de la película de grafeno. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que los grupos amina se forman en un área funcionalizada en la superficie exterior de la película de grafeno que está en el intervalo de 10 micras desde al menos un borde de la película de grafeno.

15 La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que los grupos amina en el área funcionalizada en la superficie exterior de la película de grafeno tienen una densidad superficial de  $4.0E10$  a  $2.0E12$  grupos por milímetro cuadrado del área funcionalizada. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que del 0.1% al 5.0% de átomos de carbono en el área funcionalizada de la película de grafeno tiene grupos amina unidos a la misma. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que la película de grafeno tiene una densidad lineal de grupos epóxido formados en al menos un borde de 7,000 a 700,000 grupos por milímetro. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que del 0.1% al 10% de átomos de carbono en al menos un borde de la película de grafeno tiene grupos epóxido unidos a la misma. La fibra de carbono con incremento en grafeno en donde la película de grafeno es de 0.5 micras a 100 micras de ancho.

25 La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que la película de grafeno comprende además al menos un orificio formado a través de la película de grafeno. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que los orificios son sustancialmente circulares y tienen un diámetro de 1-2 nanómetros. La fibra de carbono con incremento en grafeno en donde la película de grafeno tiene una densidad de orificios en el rango de  $4E7$  a  $4E10$  orificios por milímetro cuadrado, o alrededor de un orificio por cada 1,000 a 1 millón de átomos de carbono. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que los orificios tienen un tamaño de 12-80 átomos de carbono. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que la película de grafeno está envuelta alrededor de un haz sustancialmente cilíndrico de al menos uno de 7, 19, 37 o 61 filamentos de fibra de carbono. La fibra de carbono con incremento en grafeno en donde la película de grafeno es de 0.5 micras a 10 micras de ancho.

35 La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que la película de grafeno comprende orificios formados a través de la película de grafeno. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que los orificios son sustancialmente circulares y tienen un diámetro de 1-20 nanómetros. La fibra de carbono con incremento en grafeno en donde los orificios tienen un tamaño de más de 100 átomos de carbono. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que la película de grafeno tiene una densidad de orificios en el rango de  $4E7$  a  $4E10$  orificios por milímetro cuadrado, o un orificio por cada 1,000 a 1 millón de átomos de carbono. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que la película de grafeno se envuelve alrededor del haz sustancialmente cilíndrico de al menos uno de 7, 19, 37 o 61 filamentos de fibra de carbono en una orientación en espiral. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que la película de grafeno se envuelve alrededor del haz cilíndrico de al menos uno de 7, 19, 37 o 61 filamentos de fibra de carbono a un grosor de 0.1 a 3.0 micras para formar de 300 a 9,000 capas de la película de grafeno encima de los filamentos de fibra de carbono.

45 La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que la película de grafeno tiene grupos amina formados en una superficie exterior de la película de grafeno y grupos epóxido formados en al menos un borde de la película de grafeno. La fibra de carbono con incremento en grafeno en la que los grupos amina se forman en un área funcionalizada en la superficie exterior de la película de grafeno que está en el intervalo de 10 micras desde al menos un borde de la película de grafeno.

50 Un lecho con incremento en grafeno de fibra de carbono, que comprende una película de grafeno envuelta alrededor de un lecho sustancialmente rectangular de filamentos de fibra de carbono separados de una pluralidad de cables de fibra de carbono. El lecho con incremento en grafeno de fibra de carbono en el que el lecho sustancialmente rectangular de filamentos de fibra de carbono tiene 12 pulgadas de ancho y 250 micras de espesor. El lecho con incremento en grafeno de fibra de carbono en el que el lecho sustancialmente rectangular de filamentos de fibra de carbono comprende los filamentos de fibra de carbono. El lecho con incremento en grafeno de fibra de carbono en donde la película de grafeno es de 0.5 micras a 100 micras de ancho. El lecho con incremento en grafeno de fibra de carbono en el que la película de grafeno comprende orificios sustancialmente circulares formados a través de la película de grafeno que tiene un diámetro de 1-20 nanómetros. El lecho con incremento en grafeno de la fibra de carbono donde la película de grafeno tiene una densidad de orificios en el rango de  $4E7$  a  $4E10$  orificios por milímetro cuadrado, o un orificio por cada 1,000 a 1 millón de átomos de carbono.

- 5 El lecho con incremento en grafeno de fibra de carbono en el que la película de grafeno se envuelve alrededor del lecho rectangular de filamentos de fibra de carbono en una orientación en espiral. El lecho con incremento en grafeno de fibra de carbono donde la película de grafeno se envuelve alrededor del lecho rectangular de filamentos de fibra de carbono a un grosor de 0.1 a 3.0 micras para formar de 300 a 9,000 capas de la película de grafeno encima de los filamentos de fibra de carbono. El lecho con incremento en grafeno de fibra de carbono en el que la película de grafeno tiene grupos amina formados en una superficie externa de la película de grafeno y grupos epóxido formados en al menos un borde de la película de grafeno. El lecho con incremento en grafeno de fibra de carbono donde los grupos amina se forman en un área funcionalizada en la superficie externa de la película de grafeno que está en el intervalo de 10 micras desde al menos un borde de la película de grafeno.
- 10 Un método para incrementar la resistencia de un material compuesto que comprende fibras de refuerzo de carbono y un material de matriz de resina, comprendiendo el método envolver una película de grafeno sobre cada una de las fibras de refuerzo de carbono en una orientación en espiral para formar fibras de carbono con incremento en grafeno; combinar el material de matriz de resina con una pluralidad de fibras de carbono con incremento en grafeno para formar un material preimpregnado; y curar el material preimpregnado para formar el material compuesto. El método
- 15 en el que cada una de las fibras de refuerzo de carbono en las fibras de carbono con incremento en grafeno comprende un filamento de fibra de carbono. El método en el que cada una de las fibras de refuerzo de carbono en las fibras de carbono con incremento en grafeno comprende un haz sustancialmente cilíndrico de al menos uno de 7, 19, 37 o 61 filamentos de fibra de carbono.
- 20 El método en el que cada una de las fibras de refuerzo de carbono en las fibras de carbono con incremento en grafeno comprende un lecho sustancialmente rectangular de filamentos de fibra de carbono separados de una pluralidad de cables de fibra de carbono. Comprendiendo el método además formar grupos amina en una superficie externa de la película de grafeno y grupos epóxido en al menos un borde de la película de grafeno. El método en el que los grupos amina se forman en la superficie exterior de la película de grafeno en un área funcionalizada que está en el intervalo de 10 micras desde al menos un borde de la película de grafeno. El método en el que la película de grafeno se
- 25 envuelve alrededor de las fibras de refuerzo de carbono a un espesor de 0.1 a 3.0 micrómetros para formar de 300 a 9,000 capas de la película de grafeno encima de la fibra de carbono.
- 30 El método comprende además formar orificios a través de la película de grafeno que tiene una forma sustancialmente circular y un diámetro de 1-20 nanómetros. El método en el que la película de grafeno tiene una densidad de orificios en el intervalo de  $4E7$  a  $4E10$  orificios por milímetro cuadrado, o un orificio por cada 1,000 a 1 millón de átomos de carbono. El método en el que la etapa de envolver una película de grafeno sobre cada una de las fibras de refuerzo de carbono comprende envolver la película de grafeno a un grosor de 0.1 a 3.0 micras para formar de 300 a 9,000 capas de la película de grafeno sobre el lecho de fibras de refuerzo de carbono.

**REIVINDICACIONES**

1. Una fibra de carbono con incremento en grafeno que comprende una película de grafeno envuelta alrededor de un filamento de fibra de carbono.
- 5 2. La fibra de carbono con incremento en grafeno de la reivindicación 1, en la que la película de grafeno se envuelve alrededor del filamento de fibra de carbono en una orientación en espiral.
3. La fibra de carbono con incremento en grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que la película de grafeno tiene grupos amina formados en una superficie exterior de la película de grafeno y grupos epóxido formados en al menos un borde de la película de grafeno.
- 10 4. La fibra de carbono con incremento en grafeno de la reivindicación 3, en la que los grupos amina se forman en un área funcionalizada en la superficie externa de la película de grafeno que está dentro de las 10 micras del al menos un borde de la película de grafeno.
- 5 15 6. La fibra de carbono con incremento en grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 3-5, en la que la película de grafeno tiene una densidad lineal de grupos epóxido formados en al menos un borde de 7,000 a 700,000 grupos por milímetro.
7. La fibra de carbono con incremento en grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 3-6, en la que del 0.1% al 10% de átomos de carbono en al menos un borde de la película de grafeno tienen grupos epóxido unidos a los mismos.
- 20 8. La fibra de carbono con incremento en grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 3-7, en la que la película de grafeno comprende además al menos un orificio formado a través de la película de grafeno.
9. La fibra de carbono con incremento en grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la película de grafeno tiene una anchura de 0.5 micras a 100 micras.
- 25 10. La fibra de carbono con incremento en grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que la película de grafeno está envuelta alrededor de un haz sustancialmente cilíndrico de al menos uno de 7, 19, 37 o 61 filamentos de fibra de carbono.
- 30 11. La fibra de carbono con incremento en grafeno de la reivindicación 10, en la que la película de grafeno se envuelve alrededor del haz cilíndrico de al menos uno de 7, 19, 37 o 61 filamentos de fibra de carbono con un espesor de 0.1 a 3.0 micras para formar de 300 a 9,000 capas de la película de grafeno encima de los filamentos de fibra de carbono.
- 35 12. Un material compuesto que comprende la fibra de carbono con incremento en grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1-11 y un material de matriz.
13. Un método para aumentar la resistencia de un material compuesto que comprende fibras de refuerzo de carbono y un material de matriz de resina, comprendiendo el método:  
envolver una película de grafeno sobre cada una de las fibras de refuerzo de carbono en una orientación en espiral para formar fibras de carbono con incremento en grafeno;  
combinar el material de matriz de resina con una pluralidad de fibras de carbono con incremento en grafeno para formar un material preimpregnado; y  
curar el material preimpregnado para formar el material compuesto.
- 40 14. El método de la reivindicación 13, en el que cada una de las fibras de refuerzo de carbono en las fibras de carbono con incremento en grafeno comprende un filamento de fibra de carbono.
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13 y 14, en donde cada una de las fibras de refuerzo de carbono en las fibras de carbono con incremento en grafeno comprende un haz sustancialmente cilíndrico de al menos uno de 7, 19, 37 o 61 filamentos de fibra de carbono.

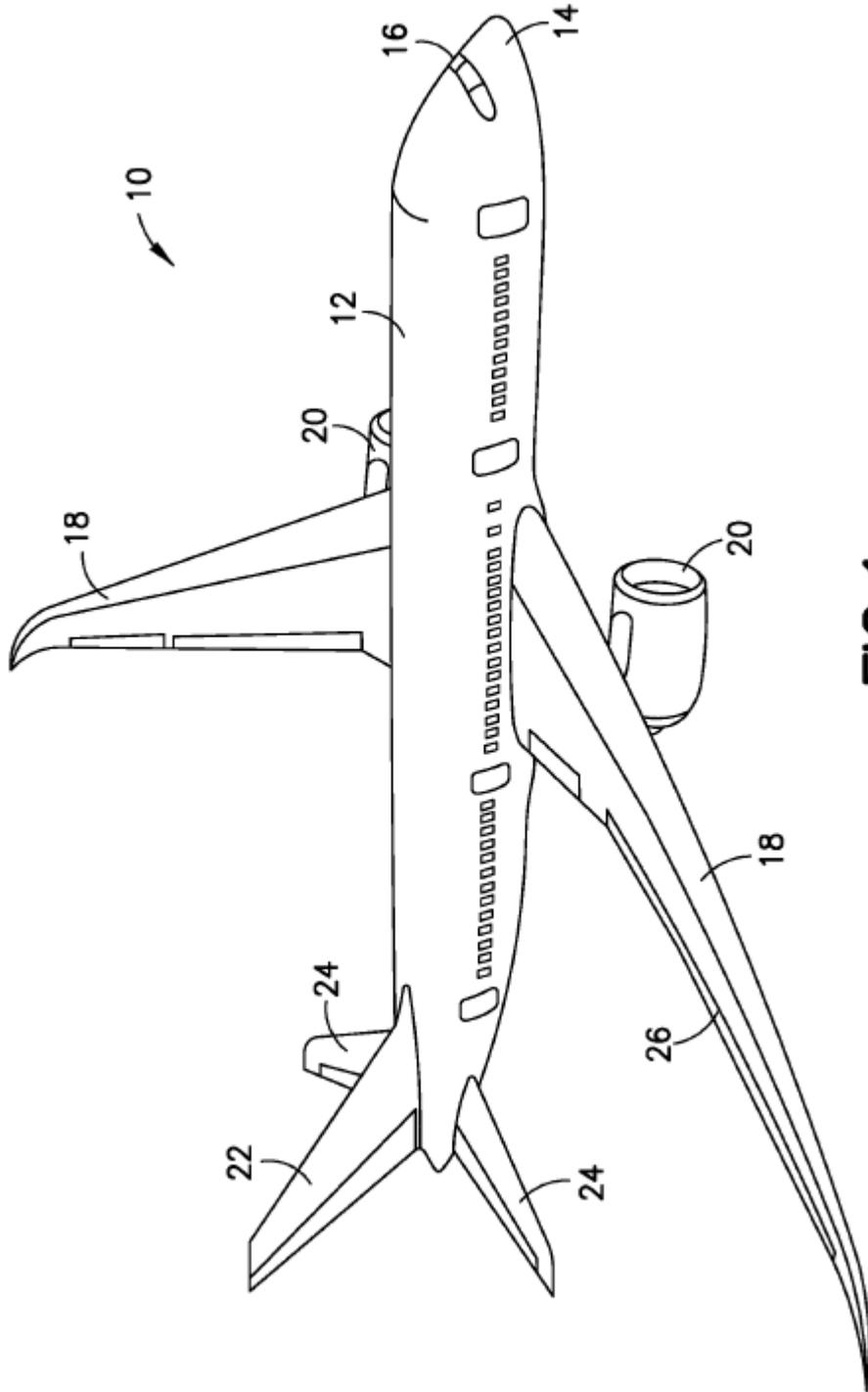
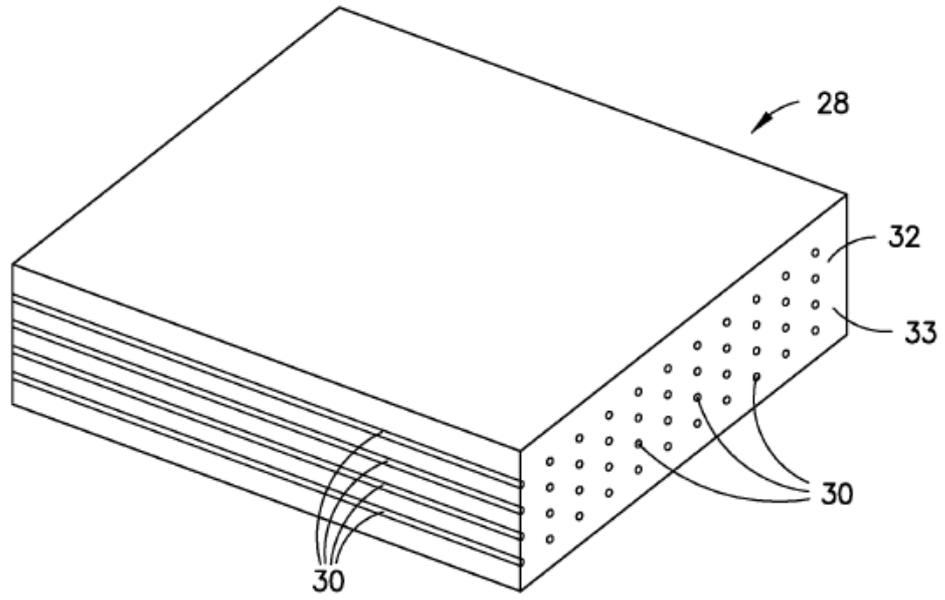


FIG. 1



**FIG.2**  
TÉCNICA ANTERIOR

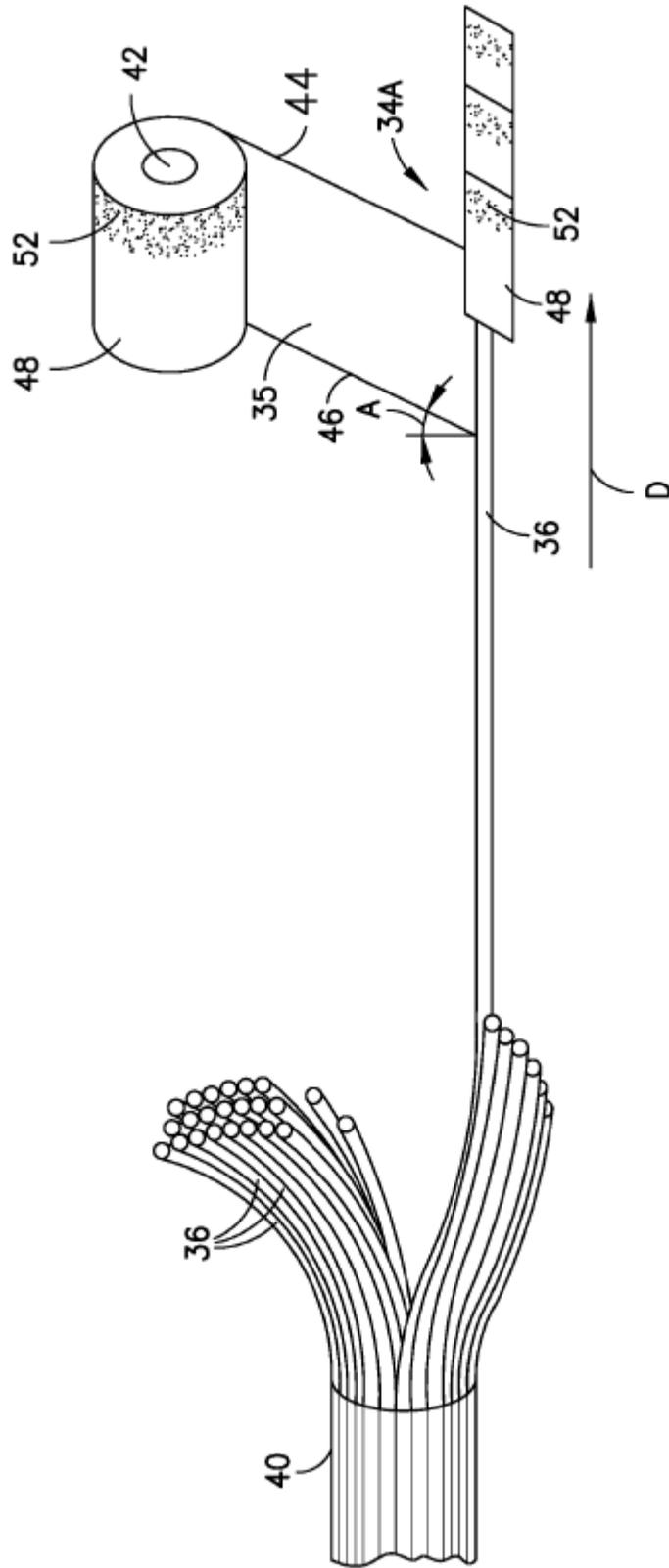


FIG.3

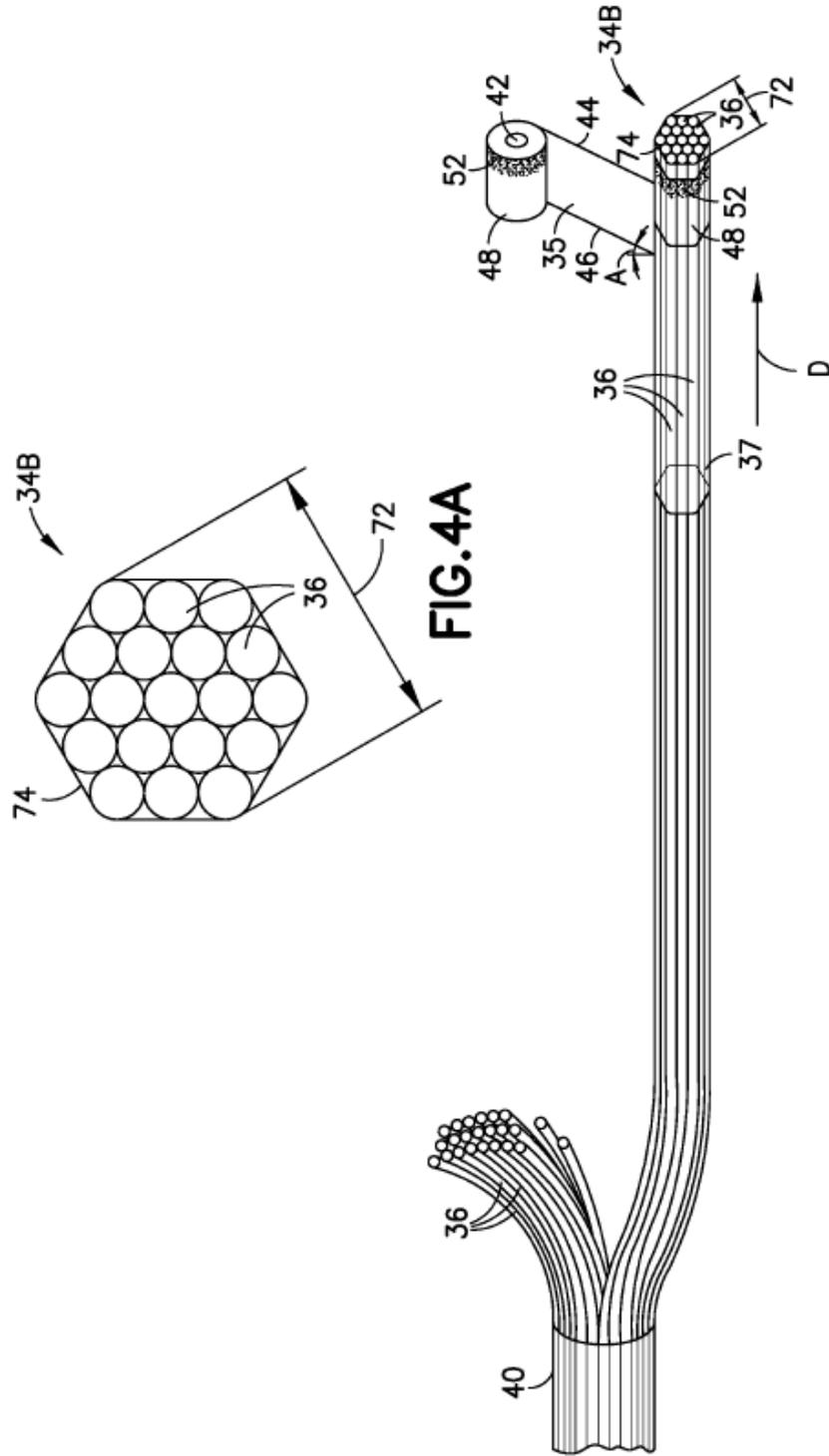


FIG.4



FIG. 5A

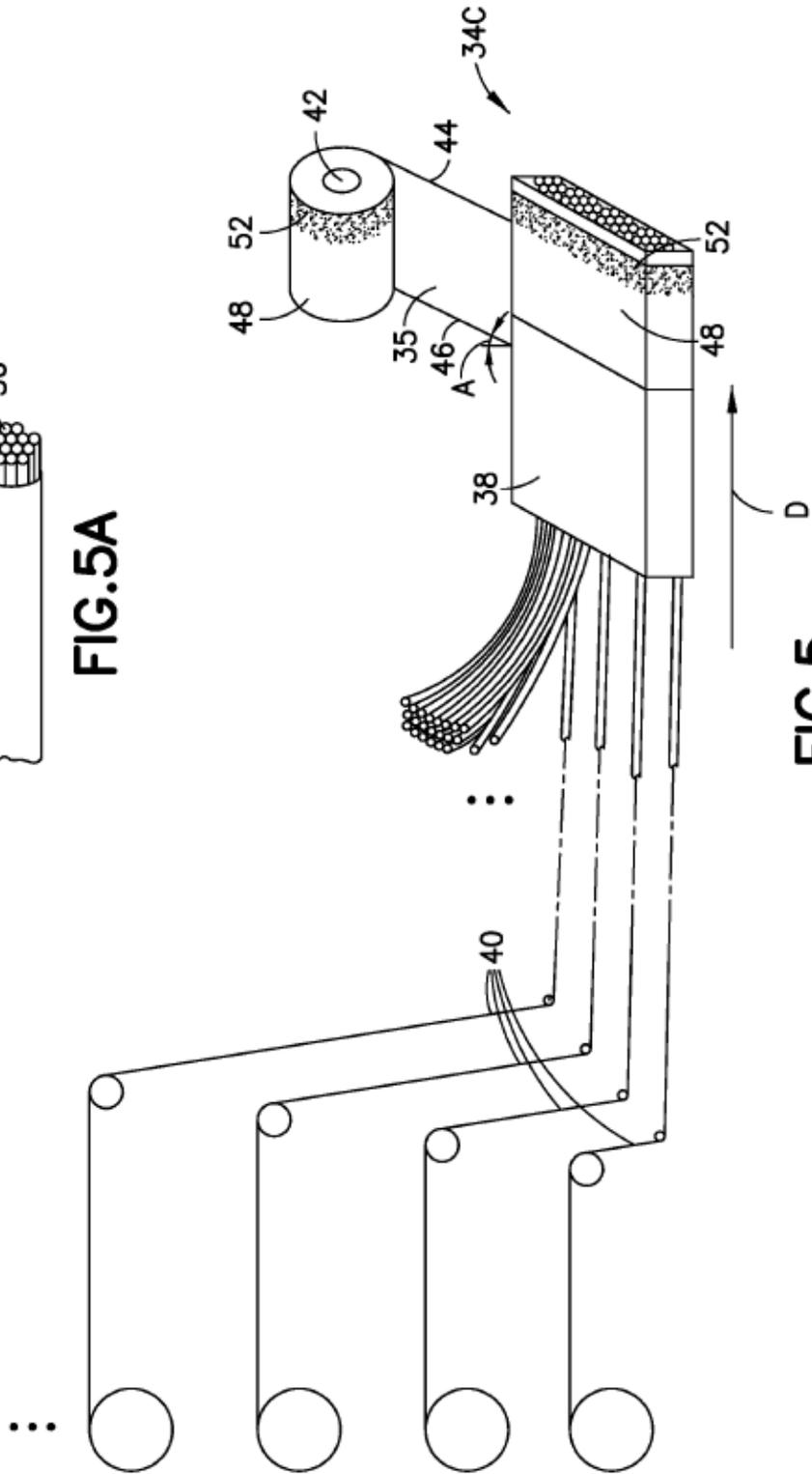
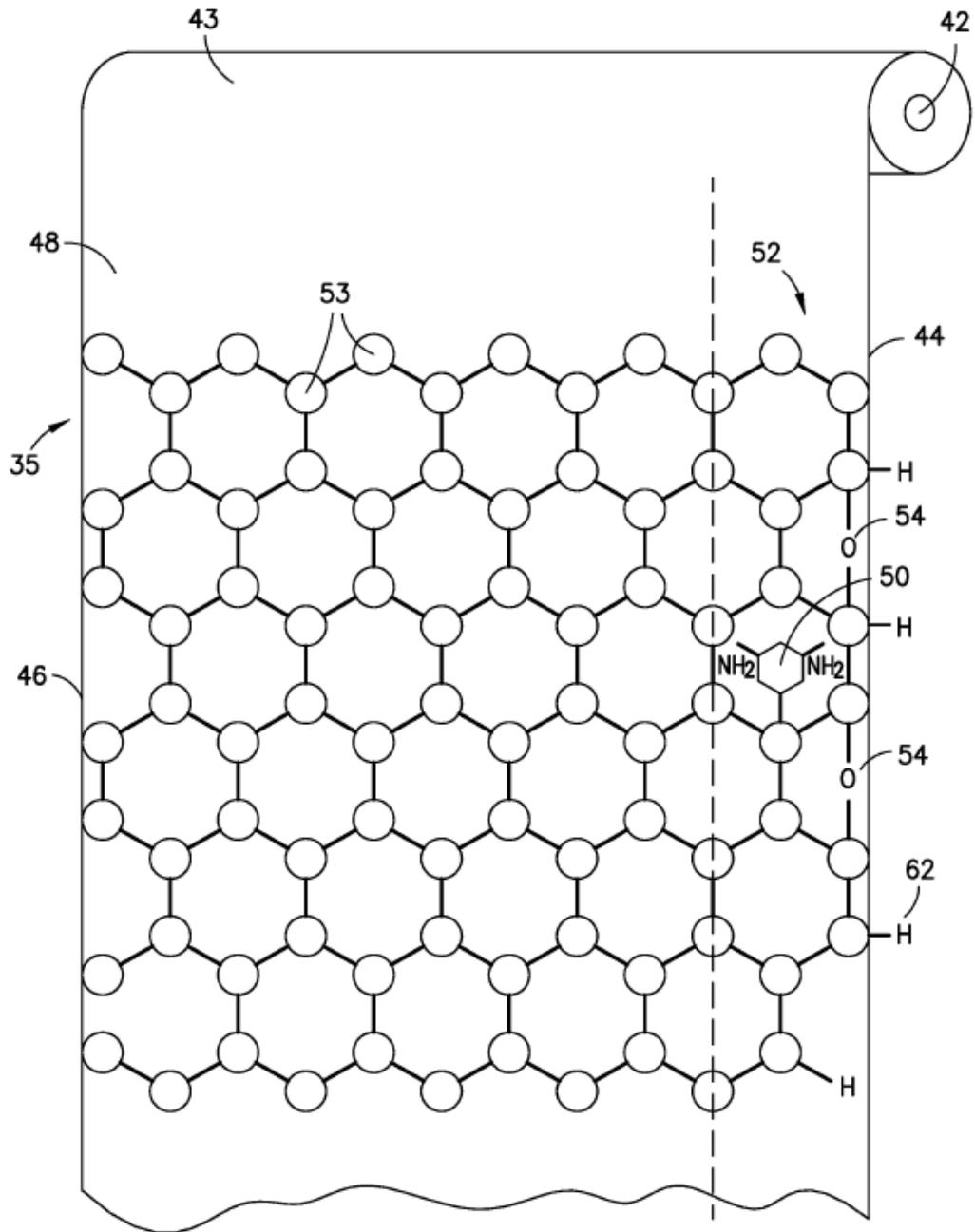


FIG. 5



**FIG.6**

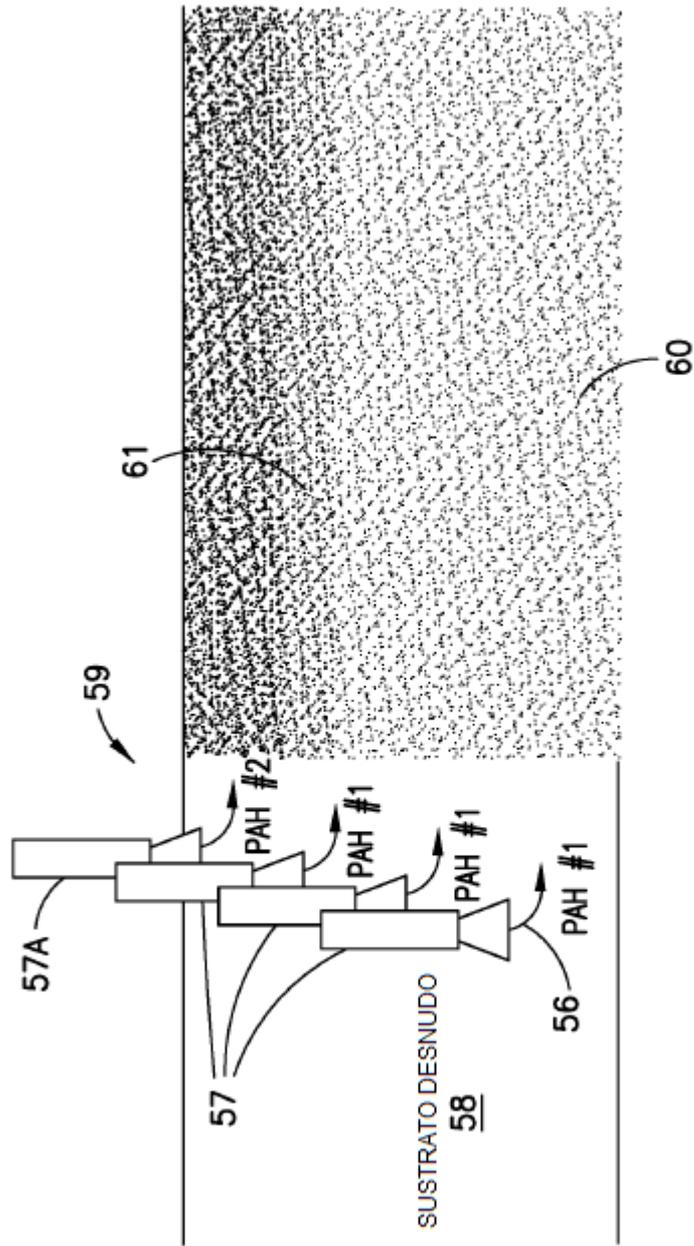
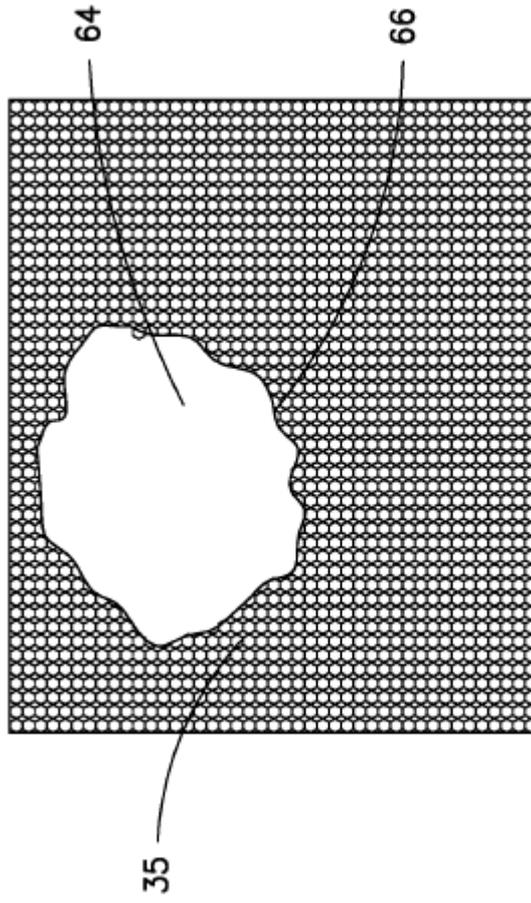
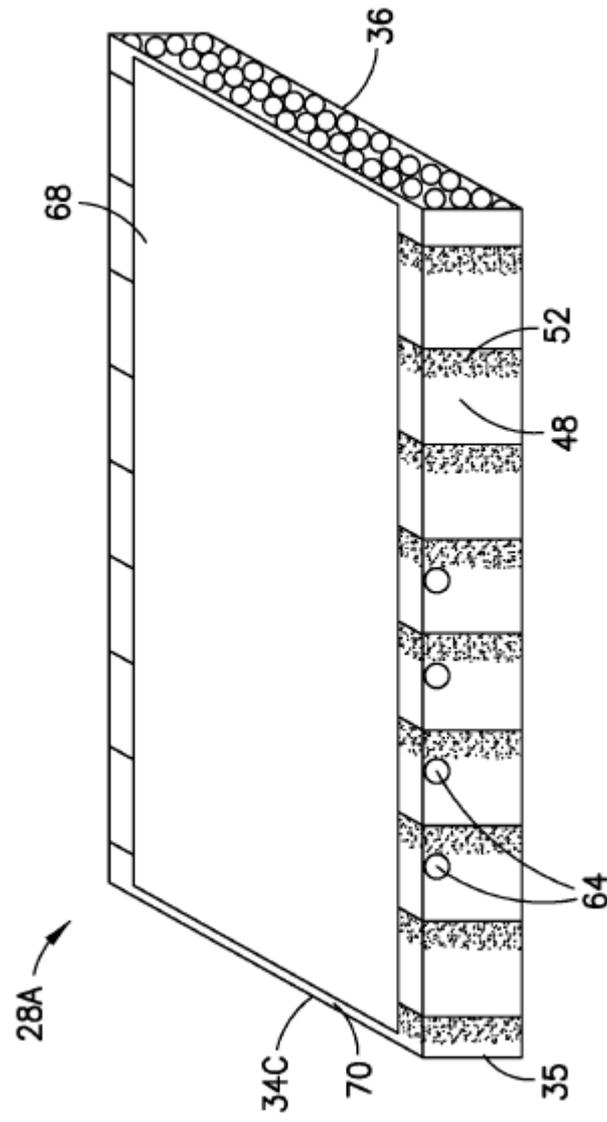


FIG.7



**FIG. 8**



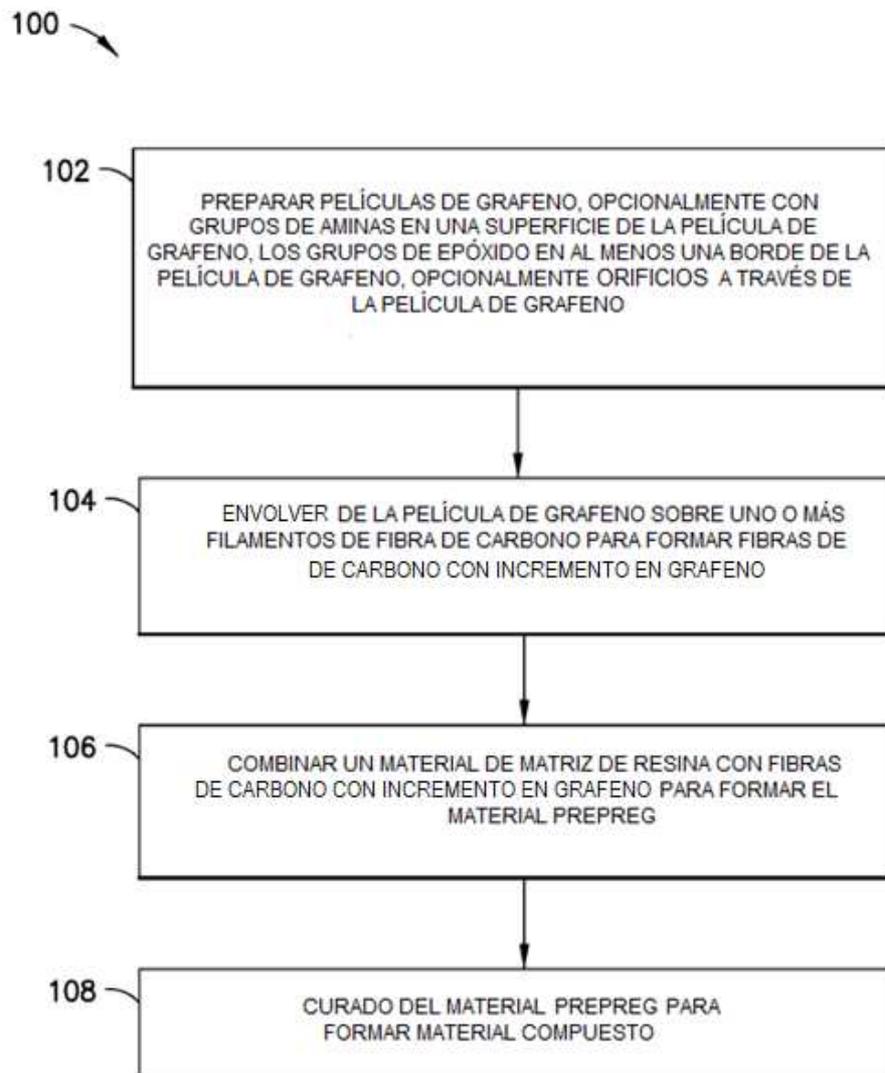


FIG.10