

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 327**

51 Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)

B32B 7/00 (2009.01)

B32B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2015 E 15188442 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3040372**

54 Título: **Compuestos aeroespaciales de grafeno**

30 Prioridad:

05.01.2015 US 201514589085

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

10.07.2020

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)
100 North Riverside Plaza
Chicago, IL 60606-1596, US**

72 Inventor/es:

HUMFELD, KEITH DANIEL

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 773 327 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

Compuestos aeroespaciales de grafeno

5 ESTADO DE LA TÉCNICA

Esta divulgación generalmente se refiere a materiales compuestos formados a partir de láminas o películas de grafeno, estructuras compuestas que incluyen partes compuestas de materiales compuestos de grafeno, y métodos para fabricar materiales compuestos de grafeno y estructuras compuestas con partes compuestas de materiales compuestos de grafeno.

Los materiales compuestos se utilizan en la fabricación de una amplia variedad de estructuras y 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 están utilizando mucho para fabricar estructuras aeroespaciales y componentes para estructuras aeroespaciales como costillas de aviones, largueros, 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 este documento, la expresión "estructura compuesta" significa una estructura que se produce, fabrica o ensambla, total o parcialmente, con una o más partes componentes hechas de materiales compuestos (es decir, componentes compuestos) que incluyen, sin limitación, estructuras aeroespaciales.

Un tipo de material compuesto utilizado comúnmente en la industria aeroespacial es el plástico reforzado con fibra de carbono ("CFRP"). CFRP generalmente comprende una o más capas compuestas o capas laminadas juntas para formar una lámina, laminado o revestimiento. Cada una de las capas o películas compuestas comprende un material de refuerzo y un material matricial. El material matricial rodea, une y soporta el material de refuerzo, y generalmente es un polímero no conductor, como una resina epoxi. Para aplicaciones aeroespaciales, como material matricial se utiliza una resina de calidad aeroespacial, que generalmente tiene cuatro (4) grupos epóxido en cada molécula de monómero epoxi para formar múltiples conexiones. El material de refuerzo proporciona resistencia estructural al material matricial y al CFRP, y generalmente consiste en hebras de fibra de carbono o filamentos de carbono, que son conductores de electricidad. Las fibras de carbono se forman generalmente como hebras de carbono que comprenden un número definido de filamentos de carbono. Para aplicaciones aeroespaciales, las hebras de carbono pueden comprender haces de filamentos de carbono que varían de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 24.000 filamentos de carbono; en otras aplicaciones se pueden usar hebras de carbono que tengan hasta aproximadamente 300.000 filamentos de carbono.

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

EP 3046758 A1 describe un panel compuesto, que comprende una capa de material que comprende un material matricial polimérica; y una lámina de grafeno de área grande (LAG) incrustada en la capa de material, donde la lámina de LAG incluye nanoperforaciones. Los grupos funcionales están presentes en los bordes de las nanoperforaciones y también en la superficie de la lámina de grafeno.

EP 3116625 A1 describe una membrana multicapa hecha de capas apiladas de láminas de grafeno perforadas preparadas formando una lámina de grafeno sobre una capa de cobre y luego girando una capa de polímero sobre la capa de grafeno. El tamaño de las perforaciones puede variar entre 0,2 nm y 15 nm. El material a base de grafeno también puede incluir láminas de grafeno multicapa apiladas, que están interconectadas mediante enlaces covalentes.

US 2013/249147 A1 desvela múltiples láminas de grafeno perforadas, que crecen o pueden formarse mediante capas o colocando una lámina encima de otra.

Por tanto, hay espacio para mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas de las estructuras compuestas y los métodos relacionados para fabricar estructuras compuestas que proporcionen ventajas sobre las estructuras compuestas y los métodos de fabricación conocidos.

65

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Las finalidades anteriores, así como otras, se logran con un material preimpregnado compuesto que comprende una pluralidad de capas de película de grafeno, teniendo cada una de las capas de película de grafeno un tamaño que abarca un ancho completo y una longitud completa del material compuesto. Cada capa de película de grafeno está funcionalizada con uno o más orificios formados a través de la película de grafeno, grupos amino formados en una o más superficies de la película de grafeno, y/o grupos epóxido formados en al menos un borde de la película de grafeno. La pluralidad de capas de película de grafeno se forma apilando múltiples capas de grafeno una encima de otra de tal manera que las superficies superior e inferior de las capas adyacentes de película de grafeno están en contacto y unidas entre sí mediante enlaces epoxi-amina, o la pluralidad de capas de película de grafeno puede formarse plegando alternativamente una película de grafeno a lo largo de líneas espaciadas para formar una lámina de grafeno arrugada que tiene una altura que abarca una altura completa del material preimpregnado compuesto, donde la película de grafeno se pliega para que las superficies superior e inferior de las capas adyacentes de película de grafeno estén en contacto.

En particular, la presente invención desvela en las reivindicaciones 1 a 9.

En una realización de un material preimpregnado compuesto, la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial en las superficies superior e inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno, y una densidad de grupos epóxido formados en al menos uno de los bordes de la película de grafeno de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro, incluyendo bordes formados por los orificios. La película de grafeno comprende además una densidad de monómeros de amina (como 44'DDS) y monómeros epoxi (como Bisfenilo F) en una superficie de la película de grafeno de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos por metro cuadrado. Múltiples capas de la película de grafeno de esta realización se apilan y unen entre sí mediante enlaces epoxi-amina con sitios funcionales en películas adyacentes de grafeno o con macromoléculas de epoxi-amina hechas de los monómeros de amina y epoxi, resultando en un material preimpregnado compuesto que es un sustituto de los materiales preimpregnado tradicionales, tales como los materiales CFRP descritos en los Antecedentes. Este resultado también puede lograrse añadiendo solo monómeros epoxi y funcionalizando la película de grafeno con una mayor densidad de grupos amino, o añadiendo solo monómeros de amina y funcionalizando la película de grafeno con grupos epóxido, preferentemente en un intervalo superior de aproximadamente 140.000 a aproximadamente 1.400.000, grupos por milímetro.

En otra realización de un material preimpregnado compuesto, la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 6-19 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial en las superficies superior e inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno, y una densidad de grupos epóxido formados en al menos uno de los bordes de la película de grafeno de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro, incluyendo bordes formados por los orificios. Esta realización no incluye monómeros de amina o monómeros epoxi, y por lo tanto no incluye ninguna resina. Los enlaces epoxi-amina se forman en esta y en la realización anterior entre capas adyacentes de la película de grafeno cuando se aplica calor para formar el material preimpregnado compuesto.

En otra realización más de un material preimpregnado compuesto, la película de grafeno se pliega a lo largo de líneas separadas para formar una lámina de grafeno arrugada que tiene una altura que abarca una altura completa del material preimpregnado compuesto. La película de grafeno para esta realización está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de más de aproximadamente 100 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial en las superficies superior e inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno, y grupos epóxido formados en los bordes de la película de grafeno de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro, incluyendo bordes formados por los orificios. La película de grafeno comprende además una densidad de monómeros de amina (como 44'DDS) y monómeros epoxi (como Bisfenilo F) en una superficie de la película de grafeno de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos por metro cuadrado. Después de plegar la película de grafeno para formar la lámina de grafeno arrugada, una película de resina se presiona en caliente sobre las superficies superior e inferior de la lámina de grafeno arrugada y luego se cura para formar un material compuesto preimpregnado arrugado. Alternativamente, la lámina de grafeno arrugado puede formarse en la forma del producto final y el Moldeo por transferencia de resina (RTM) puede usarse para infundir resina en la lámina de grafeno arrugada. En esta realización, el material compuesto preimpregnado arrugado tiene un contenido de carbono grafitico mejorado en comparación con el CFRP tradicional y una transferencia de carga mejorada entre la película de resina y el carbono en la película de grafeno. El material preimpregnado compuesto es una macromolécula compuesta del monómero de amina base (como 44'DDS), monómero epoxi base (como Bisfenilo F) y una sola molécula de grafeno.

Según un método de divulgación, se proporciona un método para hacer un material preimpregnado compuesto en

las reivindicaciones 5 a 9.

La película de grafeno se estratifica y las capas de película de grafeno se laminan o unen para formar el material compuesto preimpregnado. El material preimpregnado compuesto puede combinarse opcionalmente con un material matricial de resina y curarse para formar un material compuesto con mayor resistencia, rigidez y módulo para su uso en estructuras compuestas.

También se desvelan estructuras compuestas, incluyendo estructuras aeroespaciales, que comprenden partes componentes hechas con los materiales preimpregnados compuestos de grafeno desvelados según la presente invención, aeronaves que comprenden tales estructuras compuestas, y métodos para fabricar tales estructuras compuestas. 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

FIG. 1 es una ilustración de una vista en perspectiva de una aeronave que puede incorporar los materiales compuestos desvelados en este documento.

FIG. 2 es una ilustración de un material compuesto habitual que comprende fibras de refuerzo de carbono y un material matricial.

FIG. 3A es una ilustración de una realización de un material preimpregnado compuesto apilado de acuerdo con esta divulgación.

FIG. 3B es una ilustración de otra realización de un material preimpregnado compuesto apilado de acuerdo con esta divulgación.

FIG. 4A es una ilustración de una realización de un material preimpregnado compuesto arrugado de acuerdo con esta divulgación.

FIG. 4B es una ilustración que muestra una vista ampliada de una parte del material preimpregnado arrugado en la FIG. 4A.

FIG. 4C es una ilustración de una película de grafeno que puede usarse para fabricar el material preimpregnado compuesto arrugado en las FIGS. 4A y 4B, antes de plegar la película de grafeno.

FIG. 5 es una ilustración de una realización de una película de grafeno funcionalizada que puede usarse en los materiales preimpregnados compuestos de esta divulgación.

FIG. 6 es una ilustración de equipo ejemplar para producir una película de grafeno con funcionalización de grupo amino.

FIG. 7 es una ilustración de una sección de una película de grafeno que está funcionalizada con un orificio.

FIG. 8 es una ilustración del equipo que puede usarse para plegar una película de grafeno para formar el material preimpregnado compuesto arrugado que se muestra en las FIGS. 4A y 4B.

FIG. 9 es una ilustración de una vista lateral derecha del equipo mostrado en la FIG. 8 antes de que se active un émbolo para plegar la película de grafeno.

FIG. 10 es una ilustración de una vista lateral derecha del equipo mostrado en la FIG. 8 después de activar el émbolo para plegar la película de grafeno.

FIG. 11 es una ilustración de un diagrama de flujo de un método ejemplar para hacer un material preimpregnado compuesto de acuerdo con esta divulgación.

FIG. 12 es una ilustración de un diagrama de flujo de otro método ejemplar para hacer un material preimpregnado compuesto de acuerdo con esta divulgación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

En la siguiente descripción detallada, se describen diversas realizaciones de materiales compuestos preimpregnados con referencia a estructuras aeroespaciales para ilustrar los principios generales en la presente divulgación. Un experto en la materia reconocerá que la presente divulgación se puede practicar en otras aplicaciones o entornos análogos y/o con otras variaciones análogas o equivalentes de las realizaciones ilustrativas. Por ejemplo, los materiales compuestos preimpregnados pueden usarse en cualquier industria que busque los beneficios de materiales fuertes y livianos. Un experto habitual en la materia reconocerá y observará que los materiales preimpregnados compuestos desvelados y los métodos relacionados de fabricación y uso de los materiales preimpregnados compuestos desvelados se pueden usar en cualquier número de aplicaciones que impliquen tales vehículos y estructuras. También debería tenerse en cuenta que esos métodos, procedimientos, componentes, o funciones que son comúnmente conocidas por personas con experiencia habitual en el campo de la divulgación no se describen en detalle en este documento.

Refiriéndose más particularmente a los dibujos, FIG. 1 es una ilustración de una vista en perspectiva de una aeronave ejemplar 10 que puede incorporar una estructura compuesta 26 fabricada con los materiales compuestos preimpregnados de acuerdo con esta divulgación. Tal como se muestra en la FIG. 1, el avión 10 comprende un fuselaje 12, un morro 14, una cabina 16, alas 18, una o más unidades de propulsión 20, una parte de cola vertical 22, y partes de cola horizontales 24. Aunque el avión 10 mostrado en la FIG. 1 es generalmente representativo de un avión comercial de pasajeros que tiene una o más estructuras compuestas 26, las enseñanzas de las realizaciones

desveladas pueden aplicarse a otros aviones de pasajeros, aviones de carga, aviones militares, helicópteros y otros tipos de aviones o vehículos aéreos, así como vehículos aeroespaciales, satélites, vehículos de lanzamiento espacial, cohetes, y otros vehículos aeroespaciales, así como botes y otras embarcaciones, trenes, automóviles, camiones, autobuses, u otros vehículos o artículos adecuados que tengan estructuras compuestas.

5

Las estructuras compuestas 26 pueden ser cualquier tipo de estructura que se produce, fabrica o ensambla, total o parcialmente, con uno o más componentes de materiales compuestos. En la FIG. 2 se muestra una ilustración ejemplar de un tipo CFRP habitual de material compuesto 28 que comprende una sola capa de fibras de refuerzo de carbono 30 impregnadas con un material matricial 32. El material matricial 32 rodea, une y soporta las fibras de refuerzo de carbono 30 y generalmente es un polímero no conductor tal como una resina epoxi 33. Para aplicaciones aeroespaciales, se utiliza una resina de calidad aeroespacial como el material matricial 32, que tiene cuatro (4) grupos epóxido en cada molécula de monómero epoxi para formar múltiples conexiones. Generalmente, las moléculas son epoxis tri- o tetra-funcionales y aminas bifuncionales. Como un componente es al menos trifuncional, el resultado de la amplia reacción química de la epoxi-amina es una estructura dendrímica, que proporciona resistencia y tenacidad mayores que las resinas epoxi bifuncionales de calidad no aeroespacial. Las resinas de calidad aeroespacial adecuadas para uso con los materiales compuestos preimpregnados de esta divulgación incluyen sistemas de resina de epoxiamina que tienen una temperatura de curado en el intervalo de aproximadamente 121 °C a 179 °C (250 °F a 355 °F). Los ejemplos de tales resinas incluyen, pero no se limitan a, una resina epoxi endurecida 3900-2 disponible en Toray Resin Company, una división de Toray Industries, Inc., Troy, Michigan, y las resinas de curado CY-COM® 977-3 y CYCOM® 5320-1 disponibles en Cytec Industries Inc., West Paterson, Nueva Jersey.

En vista de sus propiedades excepcionales, el grafeno ha atraído un enorme 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 ancho ilimitados (es decir, se puede escalar para el 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 amino) u otra funcionalización química con densidad controlada. El grafeno también puede formarse con orificios que tengan un tamaño y ubicación predeterminados. Además, el grafeno ahora se puede oxidar con ácidos débiles en todo 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 usando materiales compuestos preimpregnados 34A, 34B, 34C que comprenden películas de grafeno en capas 35 que se unen entre sí mediante enlaces de epoxi-amina y/o macromoléculas de epoxi-amina para formar materiales compuestos 28 como se desvela en este documento como un reemplazo para fibras de refuerzo de carbono 30 proporciona beneficios sustanciales a la resistencia, rigidez y módulo de los materiales compuestos 28. FIGS. 3A, 3B, 4A y 4B ilustran realizaciones ejemplares de materiales preimpregnados compuestos 34A, 34B, 34C, respectivamente, donde una pluralidad de capas de películas de grafeno 35 se apilan una encima de otra de modo que las superficies superiores 48 y las superficies inferiores 49 de las capas adyacentes 38 de la película de grafeno 35 están en contacto (FIGS. 3A, 3B) y donde una película de grafeno 35 se pliega para formar una lámina de grafeno arrugada 40 (FIGS. 4A, 4B). Estas realizaciones se describen adicionalmente a continuación.

La película de grafeno 35 empleada en todas las realizaciones desveladas en este documento se forma como una lámina de grafeno larga que tiene un ancho que abarca un ancho deseado de un material preimpregnado compuesto desde un primer borde 44 hasta un segundo borde 46. Por ejemplo, la película de grafeno 35 puede tener un ancho de 30 cm (12 pulgadas), 122 cm (48 pulgadas) o 10 metros, o cualquier otro ancho adecuado para un material preimpregnado compuesto. La película de grafeno 35 puede incluir funcionalización en una superficie superior 48 y/o en una superficie inferior 49 de la película de grafeno 35 y/o en uno o ambos del primer borde 44 y el segundo borde 46 u otros bordes en la película de grafeno 35. FIG. 5 es una ilustración ampliada de un rollo 43 de película de grafeno funcionalizada 35 enrollada en una bobina 42 funcionalizada con grupos amino añadidos 50 en la superficie superior 48 de la película de grafeno 35, y grupos epóxido añadidos 54 en el primer borde 44 de la película de grafeno 35. Los grupos epóxido 54 pueden añadirse en cualquier borde de la película de grafeno 35. Los grupos amino 50 también pueden añadirse a la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35.

Los grupos amino 50 en la superficie superior 48 y/o la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35 tienen una densidad superficial de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $2,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno 35. La densidad superficial de los grupos amino 50 también se puede describir como de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10,0 % de los átomos de carbono 53 en la película de grafeno 35 tienen grupos amino 50 unidos a la misma. Es decir, de 1 a 100 átomos de carbono 53 por 1.000 átomos de carbono en la película de grafeno 35 tienen un grupo amino 50 unido a la misma.

La superficie superior 48 y/o la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35 pueden funcionalizarse con grupos amino 50 por varios métodos que incluyen, por ejemplo, los métodos desvelados en la Publicación de Estados Unidos N.º 2014/0121350 A1 de YOU *et al.*, publicada el 1 de mayo de 2014, para preparar un material compuesto de poliimida-grafeno, y el método desvelado 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 de producción de película de grafeno 35, ilustrado en FIG. 6, las moléculas 56 de hidrocarburo aromático policíclico (PAH) se adsorben en un sustrato 58, y las interacciones de sus anillos aromáticos hacen que formen una monocapa autoensamblada (SAM) 60. El resto de cada molécula 56 de PAH más allá de su primer anillo aromático sobresale del SAM 60. Las moléculas de PAH 56 pueden administrarse al sustrato 58 mediante boquillas 57 colocadas a lo ancho del sustrato 58. Al incluir una segunda especie de moléculas de PAH con un grupo amino a una concentración baja en relación con la primera especie de PAH, se puede formar un SAM 60 con grupos amino 50 adicionales. Por ejemplo, una de cada 100 moléculas aromáticas puede tener un grupo amino extra 50 sobresaliendo. En FIG. 6, tres de las cuatro boquillas 57 suministran una primera especie de PAH (PAH N.º 1) y la cuarta boquilla 57A colocada cerca de un borde 59 del sustrato 58 suministran una segunda especie de PAH (PAH N.º 2) para que los grupos amino 50 se coloquen cerca de la borde 59, que se convierte en el primer borde 44 en la película de grafeno 35. Se produce cierta mezcla entre las boquillas 57, 57A para formar un área de gradiente 61 de funcionalización de amina creciente hacia el borde 59. Esta es solo una disposición. En realizaciones preferentes de esta divulgación, los grupos amino 50 pueden formarse en cualquier parte del sustrato desnudo 58 de manera que toda la película de grafeno 35 esté funcionalizada. La superficie del sustrato 58 que las moléculas de PAH adsorben para convertirse en la superficie superior 48 de la película de grafeno 35. La película de grafeno 35 puede voltearse para añadir grupos amino a la superficie inferior 49 o pueden añadirse grupos amino 50 tanto a la superficie superior 48 como a la superficie inferior 49 al mismo tiempo. La irradiación electrónica se usa para inducir enlaces entre las moléculas aromáticas en el sustrato 58 para formar una nanomembrana de carbono (CNM). El recocido inducido por temperatura en vacío o bajo atmósfera protectora completará la conversión de CNM en grafeno.

Se pueden usar otros métodos para añadir grupos amino 50, y se puede añadir cualquier tipo de estructura de amina incluyendo, por ejemplo, 4,4' diamino difenil sulfona; 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'-metilénbis(2-etilanilina); 3,3'-[(2,2-dimetilpropano-1,3-diil)bis(oxi)]dianilina; 3,3'-[1,4-fenilenbis(metileno)]dianilina; 4,4'-sulfonilbis(N-metilaniilina); 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'-fenil-benceno-1,4-diamina; N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-benceno-1,4-diamina (fenil DMB); y N-ciclohexil-N'-fenilbenceno-1,4-diamina (fenil CH).

Con referencia a FIG. 5, la película de grafeno 35 tiene una densidad lineal de grupos epóxido 54 formados en al menos uno del primer borde 44 y el segundo borde 46 de la película de grafeno 35 de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro. La densidad de los grupos epóxido 54 también puede representarse como de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 % de los átomos de carbono en el primer borde 44 de la película de grafeno 35 tienen grupos epóxido 54 unidos a la misma. Es decir, de 1 a 200 átomos de carbono 53 por 1.000 átomos de carbono 53 tienen un grupo epóxido 54 unido al mismo. Los grupos epóxido 54 pueden formarse en cualquier borde de la película de grafeno 35.

La película de grafeno 35 puede funcionalizarse con grupos epóxido adicionales 54 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), que tiene grupos epóxido 54 en todo el derivado de grafeno, en parte del derivado de grafeno, o solo en sus bordes. El ácido débil atacaría primero los bordes de la película de grafeno 35 donde hay terminaciones de hidrógeno 62. 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. Se observa que "débil" no significa que el ácido tenga un pH alto. En su lugar, un ácido se describe como débil si solo está parcialmente ionizado en solución. Exponer la película de grafeno funcionalizada con amina 50 a una solución de ácido fórmico hasta 30 minutos y luego limpiar con etanol puede proporcionar la densidad deseada de los grupos epóxido 54.

Se pueden usar otros métodos para añadir grupos epóxido 54, y se puede añadir cualquier tipo de estructuras de epóxido, incluyendo, por ejemplo, 2,2'-[propano-2,2-diil-bis(4,1-fenilenoximetilén)]dioxirano; 2,2'-[metilénbis(4,1-fenilenoximetilén)]dioxirano; 2,2'-[metilénbis(2,1-fenilenoximetilén)]dioxirano; 2,2'-[etano-1,1-diilbis(4,1-fenilenoximetilén)]dioxirano; (Bis M); 4-(oxiran-2-ilmetoxi)-N,N-bis(oxiran-2-ilmetil) anilina; 2,2'-[tiobis(4,1-fenilenoximetilén)]dioxirano; 2,2'-[sulfonilbis(4,1-fenilenoximetilén)]dioxirano; 2,2'-[butano-1,4-diil-bis(oximetilén)]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(oximetilén)]dioxirano; 2,2'-[prop-1-eno-1,2-diil-bis(4,1-fenilenoximetilén)]dioxirano; 2,2'-[1,3-fenilenbis(oximetilén)]dioxirano; 2,2'-[ciclohexano-1,2-diilbis(oximetilén)]dioxirano; 2,2'-[(2,2-dicloroetano-1,1-diil) bis(4,1-fenilenoximetilén)]dioxirano; 2,2'-[ciclohexano-1,4-diilbis(metiletoximetilén)]dioxirano; (Bis I); (Bis AF); (Bis Z); (Bis C); (Bis TMC); (Bis P); 2,2'-[propano-2,2-diilbis[(2,6-di-bromo-4,1-fenilen)oximetilén]]dioxirano; 7-oxabicyclo[4.1.0]heptano-3-carboxilato de 7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-ilmetilo.

Opcionalmente, como se muestra en FIG. 5 y FIG. 7, la película de grafeno 35 puede funcionalizarse adicionalmente

añadiendo al menos un orificio 64 a través de la película de grafeno 35 para proporcionar bordes adicionales 66 donde se pueden formar grupos epóxido 54. El al menos un orificio 64 puede formarse proporcionando energía (como con un láser) para eliminar moléculas del SAM antes de formar el CNM, como se desvela en este documento. Preferentemente, el al menos un orificio 64 se forma en la película de grafeno 35 para tener una forma sustancialmente circular con un diámetro de aproximadamente 1-2 nanómetros y un tamaño de aproximadamente 6-80 átomos de carbono 37. Es decir, se eliminan aproximadamente 6-80 átomos de carbono 53 de la película de grafeno 35 para formar al menos un orificio 64 en la película de grafeno 35. Como se usa en este documento, la expresión "sustancialmente circular" significa una forma que es circular, aproximadamente un círculo o que tiene bordes redondeados. El al menos un orificio 64 puede colocarse en cualquier lugar de la película de grafeno 35. La película de grafeno 35 tiene una densidad de orificios 64 en el intervalo de aproximadamente $4E7$ a aproximadamente $4E10$ orificios por milímetro cuadrado, o aproximadamente 1 orificio por 1.000 a 1 millón de átomos de carbono. Los orificios 64 en la película de grafeno 35 proporcionan espacio para moléculas en, por ejemplo, un material matricial de resina 32 para penetrar en los orificios 64 y estar mecánicamente limitado por la película de grafeno 35, mejorando así las capacidades de unión.

Con referencia a FIG. 3B, la superficie superior 48 y/o la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35, como se usa en algunas realizaciones, puede funcionalizarse adicionalmente con una densidad de monómeros de amina 68 y monómeros epoxi 70A, 70B, teniendo cada uno una densidad en el intervalo de aproximadamente $1E-3$ a $4E-2$ (0,001 a 0,04) gramos por metro cuadrado. Los monómeros epoxi 70A, 70B pueden ser monómeros epoxi bifuncionales 70A o monómeros epoxi tetrafuncionales 70B. FIG. 3B muestra los monómeros de amina 68 y los monómeros epoxi 70A, 70B en la película de grafeno 35 antes de la unión. Los monómeros de amina 68 y los monómeros epoxi 70A, 70B pueden depositarse sobre la superficie superior 48 y/o la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35 usando métodos y equipos de revestimiento por pulverización conocidos. Un monómero de amina 68 ejemplar es 44'DDS, que está fácilmente disponible en muchos fabricantes, incluyendo, por ejemplo, Jinan Haohua Industry Co. y Wuhan Fortuna Chemical Co. en China. Un monómero epoxi ejemplar 70A, 70B es BisF, que también está disponible en muchos fabricantes, incluyendo, por ejemplo, Watson International y Hangzhou Dayangchem Co. en China. En las realizaciones desveladas, los monómeros de amina 68 y los monómeros epoxi 70A, 70B se colocan en una de la superficie superior 48 y/o la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35.

FIG. 3A muestra una realización de un material preimpregnado compuesto apilado 34A que comprende una pluralidad de capas de película de grafeno 35 que tiene un tamaño que abarca una anchura completa 72 y una longitud completa 74 del material preimpregnado compuesto apilado 34A. Es decir, cada una de la pluralidad de capas de película de grafeno 35 se forma para tener el mismo ancho 72 y longitud 74 del material preimpregnado compuesto apilado 34A. En esta realización, la película de grafeno 35 está funcionalizada con orificios 64 que son de forma aproximadamente circular y tienen un tamaño de aproximadamente 6-19 átomos de carbono 53, grupos amino 50 que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior 48 como en la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35 de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno 35 y grupos epóxido 54 formados en los bordes 76 de la película de grafeno 35 y los bordes adicionales 66 en los orificios 64 de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro. FIG. 5 muestra una película de grafeno 35 con un orificio 64 que tiene un tamaño de 6 átomos de carbono 53, es decir, se eliminan 6 átomos de carbono 53 de la película de grafeno 35 para formar el orificio 64.

Para fabricar el material preimpregnado compuesto apilado 34A se apilan miles de capas de película de grafeno 35. Un grosor preferente del material preimpregnado compuesto apilado 34A es de aproximadamente 0,15 mm (0,006 pulgadas), pero para una finalidad deseada puede usarse cualquier grosor. Por ejemplo, las capas de la película de grafeno 35 pueden apilarse para formar un material preimpregnado compuesto apilado 34A que tiene un grosor definido que luego puede construirse hasta un grosor de una estructura compuesta 26, o las capas de la película de grafeno 35 pueden apilarse para formar un apilado preimpregnado compuesto 34A que tiene un grosor y un contorno de grosor de la estructura compuesta 26. El material preimpregnado del compuesto apilado 34A se puede curar de acuerdo con procesos y equipos conocidos para curar materiales preimpregnados compuestos.

El material preimpregnado compuesto apilado 34A puede formarse de muchas maneras. Por ejemplo, la película de grafeno 35 puede cortarse y las partes cortadas pueden apilarse una encima de la otra. Ese proceso puede continuar hasta que se logre el grosor deseado del material preimpregnado compuesto 34A. Otro método para apilar las películas de grafeno 35 es fusionar dos o más líneas de producción de películas de grafeno para formar un laminado de grafeno de capas múltiples continuo. Se puede cortar una longitud del laminado de grafeno multicapa continuo para formar el material preimpregnado compuesto 34A, o el laminado de grafeno multicapa continuo se puede cortar al tamaño deseado y apilarse, y cortarse y apilarse. Por ejemplo, para formar un material preimpregnado compuesto 34A que tiene 1.024 capas de película de grafeno 35 a partir de una película de grafeno 35 de 100 metros de ancho, se podría cortar el grafeno 35 por la mitad (ancho = 50 metros), apilar las dos mitades, cortar de nuevo para formar dos mitades (ancho = 25 metros), apilar esas dos mitades, cortar nuevamente para formar dos mitades (ancho = 12,5 metros), y ese proceso puede continuar hasta alcanzar el ancho deseado 72 y el grosor 73. El corte también puede realizarse a partir de la longitud de la película de grafeno 35. La película de grafeno 35 se puede cortar con una cuchilla o haz de electrones montado en la máquina, o con cualquier otro equipo o proceso adecuado para cortar la película de grafeno 35.

Las capas apiladas de la película de grafeno 35 se calientan luego para formar enlaces de epoxi-amina 78 entre las capas adyacentes 38 de la película de grafeno 35. La estructura química de un enlace epoxi-amina 78 habitual se muestra en FIG. 3A (en vista ampliada) donde un grupo de epóxido 54 en un borde adicional 66 en un orificio 64 en una primera capa de película de grafeno 80 reaccionó con un grupo amino 50 en la superficie superior 48 de una segunda capa de película de grafeno 82. Se producen reacciones similares entre los grupos amino 50 en la superficie inferior 49 de la primera capa de película de grafeno 80 y los grupos epóxido 54 en los bordes 76 de la segunda capa de película de grafeno 82. Preferentemente, cada área funcionalizada (es decir, grupos amino 50 y grupos epóxido 54) en la película de grafeno 35 está conectada a un área funcionalizada en una capa adyacente 38 de la película de grafeno 35 a través de los enlaces formados de epoxi-amina 78. En este caso, el material preimpregnado compuesto apilado 34A tiene una densidad de enlaces de epoxiamina 78 que es la misma que las densidades de los grupos amino 50 y los grupos epóxido 54 desvelados anteriormente. El material preimpregnado compuesto 34A puede formarse en una estructura compuesta y curarse.

FIG. 3B muestra otra realización de un material preimpregnado compuesto apilado 34B que comprende una pluralidad de capas de película de grafeno 35 que tiene un tamaño que abarca un ancho completo 72 y una longitud completa 74 del material preimpregnado compuesto apilado 34B. Es decir, cada una de la pluralidad de capas de película de grafeno 35 se forma para tener el mismo ancho 72 y longitud 74 del material preimpregnado compuesto apilado 34B. En esta realización, la película de grafeno 35 está funcionalizada con orificios 64 que son de forma aproximadamente circular y tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono 53, grupos amino 50 que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior 48 como en la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35 de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno 35 y grupos epóxido 54 formados en los bordes 76 de la película de grafeno 35 y los bordes adicionales 66 en los orificios 64 de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro. La película de grafeno 35 en esta realización está funcionalizada adicionalmente con una densidad de monómeros de amina 68 (como 44'DDS) y una densidad de monómeros epoxi 70A, 70B (como Bisfenilo F) cada uno de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ (es decir, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,04) gramos por metro cuadrado. El monómero epoxi 70A se muestra como un monómero epoxi bifuncional en una superficie superior 48 de la película de grafeno 35. El monómero epoxi 70B se muestra como un monómero epoxi tetrafuncional en la superficie superior 48 de la película de grafeno 35. Las capas de película de grafeno 35 en esta realización pueden apilarse como en la realización anterior hasta un grosor deseado, como el grosor de un preimpregnado tradicional, de aproximadamente 0,15 mm (0,006 pulgadas). Esta realización da como resultado un material preimpregnado compuesto 34B que es un sustituto del preimpregnado tradicional, y que tiene una serie de películas de grafeno laminadas 35 unidas mediante enlaces epoxi-amina 78 entre las capas adyacentes 38 de la película de grafeno 35 como en la primera realización o con macromoléculas de epoxiamina (no se muestra) fabricado con monómeros de amina 68 y monómeros epoxi 70A, 70B unidos juntos.

Como se describe en este documento, los monómeros de amina 68 y los monómeros epoxi 70A, 70B se pueden pulverizar sobre la película de grafeno 35. Otro enfoque sería recoger la película de grafeno 35 en un carrete de recogida perimetral y depositar los monómeros de amina 68 y los monómeros epoxi 70A, 70B en la película de grafeno 35 a medida que gira el carrete de recogida, de modo que la película de grafeno 35 se estratifica o apila al mismo tiempo que los monómeros de amina 68 y los monómeros epoxi 70A, 70B se depositan. Esta película laminada se cortaría del carrete y se conformaría hasta la forma final de la pieza. El resultado de esta realización es un material preimpregnado compuesto que es tan largo como el perímetro del carrete.

Otras realizaciones de un material preimpregnado compuesto apilado 34B emplean diversas combinaciones de grupos amino 50, grupos epóxido 54, monómeros de amina 68 y/o monómeros epoxi 70A, 70B. En una realización, la película de grafeno 35 está funcionalizada con grupos amino 50 que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior 48 como en la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35 de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$, preferentemente en el intervalo superior de aproximadamente $4,0E12$ a aproximadamente $4,0E13$, grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno 35 y una densidad de monómeros epoxi 70A, 70B (como Bisfenilo F) de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ (es decir, aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,04) gramos por metro cuadrado en al menos una superficie de la película de grafeno 35. Esta realización no requiere ningún grupo epóxido 54 o monómeros de amina 68. En otra realización, la película de grafeno 35 está funcionalizada con grupos epóxido 54 formados en los bordes 76 de la película de grafeno 35 y los bordes adicionales 66 en los orificios 64 de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000, preferentemente en el intervalo superior de aproximadamente 140.000 a aproximadamente 1.400.000, grupos por milímetro y una densidad de monómeros de amina 68 (como 44'DDS) de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ (es decir, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,04) gramos por metro cuadrado. Esta realización no requiere ningún grupo amino 50 o monómeros de epóxido 70A, 70B.

FIGS. 4A y 4B muestran otra realización donde un material preimpregnado compuesto plegado 34C comprende una película de grafeno 35 que se ha plegado para formar una lámina de grafeno arrugado 40 que tiene una altura 84 que abarca una altura completa 84 del material preimpregnado compuesto 34C. En esta realización, la película de grafeno está funcionalizada con orificios 64 que tienen un tamaño superior a aproximadamente 100 átomos de

carbono, grupos amino 50 que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior 48 como en la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35 de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $2,0E12$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno 35, y grupos epóxido 54 formados en al menos uno borde 44 de la película de grafeno 35 de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 700.000 grupos por milímetro. La densidad superficial de los grupos amino 50 también se puede describir como de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5,0 % de los átomos de carbono 53 en la película de grafeno 35 tienen grupos amino 50 unidos a la misma. Es decir, de 1 a 50 átomos de carbono 53 por 1.000 átomos de carbono en la película de grafeno 35 tienen un grupo amino 50 unido a la misma. La densidad de los grupos epóxido 54 también se puede representar como de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 % de los átomos de carbono en la película de grafeno 35 que tienen grupos epóxido 54 unidos a la misma. Es decir, de 1 a 100 átomos de carbono 53 por 1.000 átomos de carbono 53 tienen un grupo epóxido 54 unido al mismo. La película de grafeno 35 en esta realización también puede funcionalizarse con una densidad de monómeros de amina 68 y monómeros epoxi 70A, 70B como se describió anteriormente en al menos una de la superficie superior 48 o la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35 en el intervalo de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos por metro cuadrado. Los monómeros de amina 68 y los monómeros epoxi 70A, 70B se mueven a través de los orificios 64 en la película de grafeno 35.

Refiriéndose a FIG. 4C, la película de grafeno 35 puede incluir opcionalmente líneas separadas regularmente 86 que se extienden a través de un ancho 88 de la película de grafeno 35 para ayudar a plegar la película de grafeno 35 para formar la lámina de grafeno arrugada 40. Las líneas 86 permiten que la película de grafeno 35 se pliegue en un estilo de acordeón de un lado a otro a lo largo de las líneas 86. Las líneas 86 están formadas por modificación química de la superficie superior 48 y/o la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35 en líneas regularmente espaciadas 86 que son preferentemente más débiles que las porciones no modificadas de la película de grafeno 35, permitiendo así que la película de grafeno 35 se pliegue o se arrugue a lo largo de las líneas 86. Dicha modificación química puede lograrse usando un láser para producir un cambio en la superficie superior 48 y/o la superficie inferior 49 de la película de grafeno 35 durante el proceso de producción de la película de grafeno 35, como un área más débil donde alguna parte de enlaces de carbono en la película de grafeno 35 se han modificado o perforaciones 90 a lo largo de las líneas 86. Las líneas 86 están preferentemente separadas regularmente por una distancia 92 aproximadamente igual al grosor deseado del material preimpregnado compuesto 34C (o la altura 84 de la lámina de grafeno arrugada 40). Por ejemplo, para hacer un material preimpregnado compuesto arrugado 34C con un grosor habitual de preimpregnación de 0,15 mm (0,006 pulgadas), las líneas 86 deben estar separadas por una distancia 92 de 0,15 mm (0,006 pulgadas). La película de grafeno 35 también puede funcionalizarse con 5-7 defectos 94 a lo largo de las líneas 86 donde la red hexagonal regular de átomos de carbono 53 en la película de grafeno 35 se distribuye en un pentágono conectado a un heptágono. Los defectos pueden ser 5-7 defectos de carbono formados, por ejemplo, por irradiación iónica de la película de grafeno 35.

FIG. 8 ilustra una forma de formar la lámina de grafeno arrugada 40 que se usa para hacer el material preimpregnado compuesto plegado 34C. La película de grafeno 35 puede desenrollarse desde un carrete 42 y tirarse continuamente a través de una caja plegable 96 en la dirección mostrada por la flecha A. La fuerza se aplica a un extremo 98 de la película de grafeno 35 en una dirección mostrada por la flecha B cuando se tira a través de la caja plegable 96 para hacer que la película de grafeno 35 se pliegue como un acordeón hacia adelante y hacia atrás (a lo largo de las líneas 86 si están presentes) y forme la lámina de grafeno arrugada 40. El proceso de plegado puede hacerse de forma continua, con procesamiento de rollo a rollo, por tanto, no requiere ninguna intervención manual, o puede hacerse manualmente. La fuerza puede aplicarse gradualmente o en incrementos para plegar gradualmente la película de grafeno 35 a lo largo de las líneas 86, o como se muestra en FIGS. 9-10, se puede usar un émbolo 100 para aplicar la fuerza al extremo 98 de la película de grafeno 35 en la dirección mostrada por la flecha B. En FIG. 9, la película de grafeno 35 se inserta a través de la caja plegable 96. En FIG. 10, el émbolo 100 se mueve en la dirección mostrada por la flecha B a una altura final 102 por encima de la base 104 de la caja plegable 96 que es la misma que la distancia 92 entre la línea espaciada 86 en la película de grafeno 35. Por ejemplo, en una realización, la película de grafeno 35 tiene 10 metros de ancho, 0,4 nanómetros de grosor y 200 metros de largo, ya que se desenrolla del rollo 42 y se pliega en una lámina de grafeno arrugada 40 que tiene 0,3 metros de ancho, 0,15 mm de grosor (0,006 pulgadas) y 200 metros de largo. La longitud de la película de grafeno 35 no cambia.

Después de que se forme la lámina de grafeno deformable 40, o cuando salga de la caja plegable 96, tiene un grosor o altura 84 igual a la distancia espaciada 92 entre las líneas 86, y un ancho 85 que tiene un tamaño que depende del ancho 88 de la película de grafeno 35. La resina se aplica a lo largo del ancho 85 de la lámina de grafeno arrugado 40 en la parte superior 106 o en la parte inferior 108 (véase FIG. 4A) de la lámina de grafeno arrugado 40, o en la parte superior 106 y la parte inferior 108. La resina se puede aplicar a la lámina de grafeno arrugado 40 con equipos y procesos conocidos para preparar material preimpregnado, como alimentando una película de resina sobre papel de cocción y la lámina de grafeno arrugada 40 a través de rodillos calentados para formar el material preimpregnado compuesto arrugado 34C. El material preimpregnado compuesto arrugado 34C puede usarse como un sustituto de los materiales preimpregnados tradicionales. Se puede cortar a la forma deseada y se puede colocar una pluralidad de materiales preimpregnados compuestos arrugados cortados a la forma 34C (o laminados juntos) y luego curados para formar una estructura compuesta 26.

En otra realización, el material preimpregnado compuesto arrugado 34C puede formarse en una forma particular de

la estructura compuesta deseada 26 plegando la película de grafeno 35 en la forma particular para formar una lámina de grafeno arrugado 40 que tiene la forma particular que puede infundirse con resina como se describió anteriormente y curado. La resina se puede infundir en la lámina de grafeno arrugada 40 utilizando procesos y equipos conocidos, como procesos de moldeo por transferencia de resina (RTM). Por ejemplo, la lámina de grafeno arrugada 40 se puede colocar en un molde que tiene la forma particular, y el molde se cierra. La resina se infunde en el molde aplicando una diferencia de presión entre el aire dentro del molde y el exterior del molde para que la resina fluya dentro del molde a través de los tubos de entrada y el aire/gas fluya fuera del molde a través de los tubos de salida. A medida que la resina fluye hacia el molde y rodea la lámina de grafeno arrugada 40, la resina desplaza el aire, por lo que el resultado es una estructura compuesta 26 totalmente densa.

Los materiales preimpregnados compuestos arrugados 34C tienen un contenido de carbono grafitico mejorado sobre los CFRP tradicionales y una transferencia de carga mejorada entre la resina y el carbono. El material preimpregnado compuesto arrugado 34C es una macromolécula compuesta por el monómero de amina base (como 44'DDS), monómero epoxi base (como bisfenilo F) y una única macromolécula de grafeno.

FIG. 11 es una ilustración de un diagrama de flujo de una realización ejemplar de un método 200 de hacer un material preimpregnado compuesto apilado 34A, 34B como se muestra en FIGS. 3A y 3B. El método 200 comprende la etapa 202 de formar una pluralidad de capas de película de grafeno 35 que opcionalmente tiene grupos amino 50 formados en una superficie externa 48 de la película de grafeno 35, grupos epóxido 54 formados en al menos uno de los primeros bordes 44 y segundos bordes 46 de la película de grafeno 35, y/o orificios 44 formados a través de la película de grafeno 35 de acuerdo con la divulgación anterior. En la etapa 204, monómeros de amina 68 y/o monómeros epoxi 70A, 70B pueden aplicarse a la película de grafeno como se desveló anteriormente. En la etapa 206, la pluralidad de capas de la película de grafeno 35 se apilan y laminan juntas mediante enlaces epoxi-amina 78 para formar un material preimpregnado compuesto apilado 34A, 34B como se desveló anteriormente. En la etapa 208, el material preimpregnado compuesto apilado 34A, 34B puede combinarse con otros materiales preimpregnados compuestos apilados 34A, 34B o materiales preimpregnados tradicionales y curados para formar una estructura compuesta 26.

FIG. 12 es una ilustración de un diagrama de flujo de otra realización ejemplar de un método 300 de hacer un material preimpregnado compuesto arrugado 34C como se muestra en las FIGS. 4A y 4B. El método 300 comprende la etapa 302 de formar una pluralidad de capas de película de grafeno 35 que opcionalmente tiene grupos amino 50 formados en una superficie externa 48 de la película de grafeno 35, grupos epóxido 54 formados en al menos uno de los primeros bordes 44 y segundos bordes 46 de la película de grafeno 35, y/o orificios 44 formados a través de la película de grafeno 35 de acuerdo con la divulgación anterior. Se puede aplicar otra funcionalización de la película de grafeno 35, así como las líneas 86 para ayudar con el plegado. En la etapa 304, la película de grafeno 35 se pliega como se describió anteriormente para formar la lámina de grafeno arrugada 40. En la etapa 306, monómeros de amina 68 y/o monómeros epoxi 70A, 70B pueden aplicarse a la lámina de grafeno arrugada como se describe anteriormente. En la etapa 308, la lámina de grafeno arrugada 40 se cura para formar el material preimpregnado compuesto arrugado 34C se cura, o se puede aplicar resina antes del curado.

Un material preimpregnado compuesto que comprende una pluralidad de capas de película de grafeno que tiene un tamaño que abarca un ancho completo y una longitud completa del material preimpregnado compuesto, cada una de las capas de película de grafeno funcionalizándose con orificios formados a través de la película de grafeno, grupos amino formados en una superficie superior e inferior de la película de grafeno y/o grupos epóxido formados en al menos un borde de la película de grafeno. El material preimpregnado compuesto donde las capas de película de grafeno se apilan una encima de la otra de manera que las superficies superior e inferior de las capas adyacentes de la película de grafeno están en contacto. El material preimpregnado compuesto donde las capas adyacentes de la película de grafeno se unen entre sí mediante enlaces epoxi-amina.

El material preimpregnado compuesto donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior como en la inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno y grupos epóxido formados en al menos un borde de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro. El material preimpregnado compuesto donde la película de grafeno comprende además una densidad de monómeros de amina y monómeros epoxi de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos por metro cuadrado. El material preimpregnado compuesto donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior como en la inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E12$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno, y una densidad de monómeros epoxi en al menos una superficie de la película de grafeno de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos por metro cuadrado.

El material preimpregnado compuesto donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono, se formaron grupos epóxido en al menos un borde de aproximadamente 140.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro, y una densidad de monómeros de

amina en al menos una superficie de la película de grafeno de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos por metro cuadrado. El material preimpregnado compuesto donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 6-19 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior como en la inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno y grupos epóxido formados en al menos un borde de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro. El material preimpregnado compuesto donde la película de grafeno tiene una densidad de orificios en el intervalo de aproximadamente $4E7$ a aproximadamente $4E10$ orificios por milímetro cuadrado, o aproximadamente un orificio por cada 1.000 a 1 millón de átomos de carbono. El material preimpregnado compuesto donde la película de grafeno se pliega para formar una lámina de grafeno arrugada que tiene una altura que abarca una altura completa del material preimpregnado compuesto.

El material compuesto preimpregnado donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño superior a aproximadamente 100 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior como en la inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno y grupos epóxido formados en al menos un borde de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro. El material preimpregnado compuesto donde la película de grafeno comprende además una densidad de monómeros de amina y monómeros epoxi en al menos una superficie de la película de grafeno en el intervalo de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos por metro cuadrado. El material preimpregnado compuesto donde la película de grafeno comprende además líneas que se extienden a lo largo de un ancho de la película de grafeno donde alguna porción de enlaces de carbono en la película de grafeno se ha modificado para permitir que la película de grafeno se pliegue preferentemente a lo largo de las líneas.

Un método para hacer un material preimpregnado compuesto que comprende las etapas de formar una pluralidad de capas de película de grafeno funcionalizadas con orificios formados a través de las películas de grafeno, grupos amino formados en una superficie superior e inferior de la película de grafeno y/o grupos epóxido formados en al menos un borde de la película de grafeno y que tienen un tamaño que abarca un ancho completo y una longitud completa del material preimpregnado compuesto; y laminar la pluralidad de capas de película de grafeno para formar el material compuesto preimpregnado. El método donde formar la pluralidad de capas de película de grafeno comprende apilar la pluralidad de capas una encima de otra de tal manera que las superficies superior e inferior de las capas adyacentes de la película de grafeno están en contacto. El método donde laminar la pluralidad de capas de la película de grafeno comprende aplicar calor para formar enlaces epoxi-amina entre las capas adyacentes de la película de grafeno.

El método donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior como en la inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno y grupos epóxido formados en al menos un borde de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro. El método donde la película de grafeno comprende además una densidad de monómeros de amina y monómeros epoxi en el intervalo de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos por metro cuadrado. El método donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior como en la inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E12$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno, y una densidad de monómeros epoxi en al menos una superficie de la película de grafeno de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos por metro cuadrado.

El método donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono, Se formaron grupos epóxido en al menos un borde de aproximadamente 140.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro, y una densidad de monómeros de amina en al menos una superficie de la película de grafeno de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos por metro cuadrado. El método donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 6-19 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior como en la inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno y grupos epóxido formados en al menos un borde de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro.

El método donde la película de grafeno tiene una densidad de orificios en el rango de aproximadamente $4E7$ a aproximadamente $4E10$ orificios por milímetro cuadrado, o aproximadamente un orificio por 1.000 a 1 millón de átomos de carbono. El método donde formar la pluralidad de capas de grafeno comprende plegar la película de grafeno para formar una lámina de grafeno arrugada que tiene una altura que abarca una altura completa del material preimpregnado compuesto. El método donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño superior a aproximadamente 100 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior como en la inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E10$ a

aproximadamente $4,0E13$ grupos por milímetro cuadrado de la película de grafeno y grupos epóxido formados en al menos un borde de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos por milímetro.

- 5 El método donde la película de grafeno comprende además una densidad de monómeros de amina y monómeros epoxi en al menos una superficie de la película de grafeno en el intervalo de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos por metro cuadrado. El método comprende además modificar una parte de enlaces de carbono en la película de grafeno a lo largo de líneas que se extienden a lo largo de un ancho de la película de grafeno, y plegar la película de grafeno a lo largo de las líneas. El método comprende además impregnar una película de resina tanto en la parte superior como en la parte inferior de la lámina de grafeno arrugada. El método
- 10 comprende además formar la lámina de grafeno arrugada en una forma de producto final, infundiendo una resina en la lámina de grafeno arrugado mediante moldeo por transferencia de resina y curar la lámina de grafeno arrugado para formar un material compuesto.

REIVINDICACIONES

1. Un material preimpregnado compuesto que comprende una pluralidad de capas de película de grafeno con un tamaño que abarca un ancho completo y una longitud completa del material preimpregnado compuesto, estando cada una de las capas de película de grafeno funcionalizada con orificios formados a través de la película de grafeno, grupos amino formados tanto en una superficie superior como inferior de la película de grafeno y/o grupos epóxido formados en al menos un borde de la película de grafeno, incluyendo los bordes formados por los orificios, donde la densidad de los grupos amino es de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos/mm², la densidad de los grupos epoxi es de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos/mm, y donde cualquiera de

(a) las capas adyacentes de las láminas de grafeno están unidas entre sí mediante enlaces epoxi-amina mediante la unión de los grupos epoxi presentes en los bordes de las películas de grafeno y de los grupos amino presentes en las superficies de las películas de grafeno sin monómeros de amina o monómeros epoxi y por lo tanto no incluyendo ninguna resina, donde dicha pluralidad de capas se forman apilando múltiples capas de grafeno una sobre la otra de modo que las superficies superior e inferior de las capas adyacentes de las películas estén en contacto, y donde dichos orificios tienen un tamaño de aproximadamente 6 a 19 átomos de carbono; o

(b) las capas adyacentes de láminas de grafeno se unen entre sí mediante enlaces epoxi-amina mediante la unión de los grupos epoxi presentes en los bordes de las películas de grafeno y de los grupos amino presentes en las superficies de las películas de grafeno, lo que no requiere monómeros de amina o monómeros epoxi y, por tanto, no incluyendo ninguna resina, o mediante la unión de los grupos epoxi presentes en los bordes de las películas de grafeno con monómeros de amina que no requieren grupos amino o monómeros epoxi, o mediante la unión de los grupos amino presentes en las superficies de las películas de grafeno con monómeros epoxi sin grupos epoxi o monómeros de amina, o mediante la unión de los grupos amino presentes en las superficies de las películas de grafeno y los grupos epoxi presentes en los bordes de las películas de grafeno mediante monómeros de amina y epoxi; donde la densidad de monómeros de amina y monómeros epoxi en una superficie de la película de grafeno es de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos/m²; y donde las películas se apilan unas encima de otras, y donde dichos orificios tienen un tamaño de aproximadamente 12 a 80 átomos de carbono; o

(c) dicha pluralidad de capas se forman plegando una película de grafeno a lo largo de líneas separadas para formar una lámina de grafeno arrugada con una altura que abarca una altura completa del material preimpregnado compuesto, donde después de plegar la película de grafeno, una película de resina se presiona en caliente sobre la superficie superior e inferior de la lámina de grafeno arrugada y luego se cura para formar un material compuesto preimpregnado arrugado o la lámina de grafeno arrugada se forma en la forma del producto final conforme la resina se infunde en la lámina de grafeno arrugada y se cura; donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño superior a aproximadamente 100 átomos de carbono, y además comprende una densidad de monómeros de amina y monómeros epoxi en una superficie de la película de grafeno de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos/m²; donde el material preimpregnado es una macromolécula compuesta por el monómero de amina base, el monómero epoxi base y una sola molécula de grafeno.

2. El material preimpregnado compuesto de la reivindicación 1, donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior como en la inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E12$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos/mm² de la película de grafeno y una densidad de monómeros epoxi en al menos una superficie de la película de grafeno de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos/m².

3. El material preimpregnado compuesto de la reivindicación 1, donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono, grupos epóxido formados en al menos un borde de aproximadamente 140.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos/mm, y una densidad de monómeros de amina de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos/m², lo que no requiere ningún grupo amino o monómeros de epóxido.

4. El material preimpregnado compuesto de la reivindicación 1, donde la película de grafeno comprende además líneas que se extienden a través de un ancho de la película de grafeno donde alguna parte de enlaces de carbono en la película de grafeno se ha modificado para permitir que la película de grafeno se pliegue preferentemente a lo largo de las líneas.

5. Un método para preparar un material preimpregnado compuesto que comprende las etapas de:

formar una pluralidad de capas de película de grafeno funcionalizadas con orificios formados a través de las películas de grafeno, grupos amino formados en una superficie superior e inferior de la película de grafeno y/o grupos epóxido formados en al menos un borde de la película de grafeno, incluyendo los bordes formados por los orificios, y que tiene un tamaño que abarca un ancho completo y una total longitud del material

preimpregnado compuesto; y

laminar la pluralidad de capas de película de grafeno para formar el material preimpregnado compuesto, donde la densidad de los grupos amino es de aproximadamente $4,0E10$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos/mm², la densidad de los grupos epoxi es de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos/mm, y

5

donde cualquiera de

(a) las capas adyacentes de láminas de grafeno se unen entre sí mediante enlaces epoxi-amina mediante la unión de los grupos epoxi presentes en los bordes de las películas de grafeno y de los grupos amino presentes en la superficie de las películas de grafeno sin monómeros de amina o monómeros epoxi y, por lo tanto, sin incluir ninguna resina, donde dicha pluralidad de capas se forman apilando múltiples capas de grafeno una sobre la otra de modo que las superficies superior e inferior de las capas adyacentes de las películas estén en contacto, y donde dichos orificios tienen un tamaño de aproximadamente 6 a 19 átomos de carbono; o

10

(b) las capas adyacentes de láminas de grafeno se unen entre sí mediante enlaces epoxi-amina mediante la unión de los grupos epoxi presentes en los bordes de las películas de grafeno y de los grupos amino presentes en las superficies de las películas de grafeno a través de monómeros de amina y epoxi, lo que no requiere monómeros de amina o monómeros epoxi, o mediante la unión de los grupos epoxi presentes en los bordes de las películas de grafeno con monómeros de amina que no requiere grupos amino o monómeros epoxi, o mediante la unión de los grupos amino presentes en las superficies de las películas de grafeno con monómeros epoxi sin grupos epoxi o monómeros de amina, o mediante la unión de los grupos amino presentes en las superficies de las películas de grafeno y los grupos epoxi presentes en los bordes de las películas de grafeno a través de monómeros de amina y epoxi; donde la densidad de monómeros de amina y monómeros epoxi en una superficie de la película de grafeno es de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos/m²; y donde las películas se apilan unas encima de otras, y donde dichos orificios tienen un tamaño de aproximadamente 12 a 80 átomos de carbono; o

15

20

25

(c) dicha pluralidad de capas se forman plegando una película de grafeno a lo largo de líneas separadas para formar una lámina de grafeno arrugada que tiene una altura que abarca una altura completa del material preimpregnado compuesto, donde después de plegar la película de grafeno, una película de resina se presiona en caliente sobre la superficie superior e inferior de la lámina de grafeno arrugada y luego se cura para formar un material compuesto preimpregnado arrugado o la lámina de grafeno arrugada se forma en la forma del producto final conforme la resina se infunde en la lámina de grafeno arrugada y se cura; donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño superior a aproximadamente 100 átomos de carbono, y además comprende una densidad de monómeros de amina y monómeros epoxi en una superficie de la película de grafeno de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos/m²; donde el material preimpregnado es una macromolécula compuesta por el monómero de amina base, monómero epoxi base, y una sola molécula de grafeno.

30

35

6. El método de la reivindicación 5, donde la laminación de la pluralidad de capas de la película de grafeno comprende aplicar calor para formar enlaces epoxi-amina entre las capas adyacentes de la película de grafeno.

40

7. El método de la reivindicación 6, donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono, grupos amino que tienen una densidad superficial tanto en la superficie superior como en la inferior de la película de grafeno de aproximadamente $4,0E12$ a aproximadamente $4,0E13$ grupos/mm² de la película de grafeno y una densidad de monómeros epoxi en al menos una superficie de la película de grafeno de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos/m².

45

8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, donde la película de grafeno está funcionalizada con orificios que tienen un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos de carbono, grupos epóxido formados en al menos un borde de aproximadamente 140.000 a aproximadamente 1.400.000 grupos/mm, y una densidad de monómeros de amina de aproximadamente $1,0E-3$ a aproximadamente $4,0E-2$ gramos/m², lo que no requiere ningún grupo amino o monómeros de epóxido.

50

9. El método de la reivindicación 5, que comprende además modificar una parte de enlaces de carbono en la película de grafeno a lo largo de líneas que se extienden a través de un ancho de la película de grafeno, y plegar la película de grafeno a lo largo de las líneas.

55

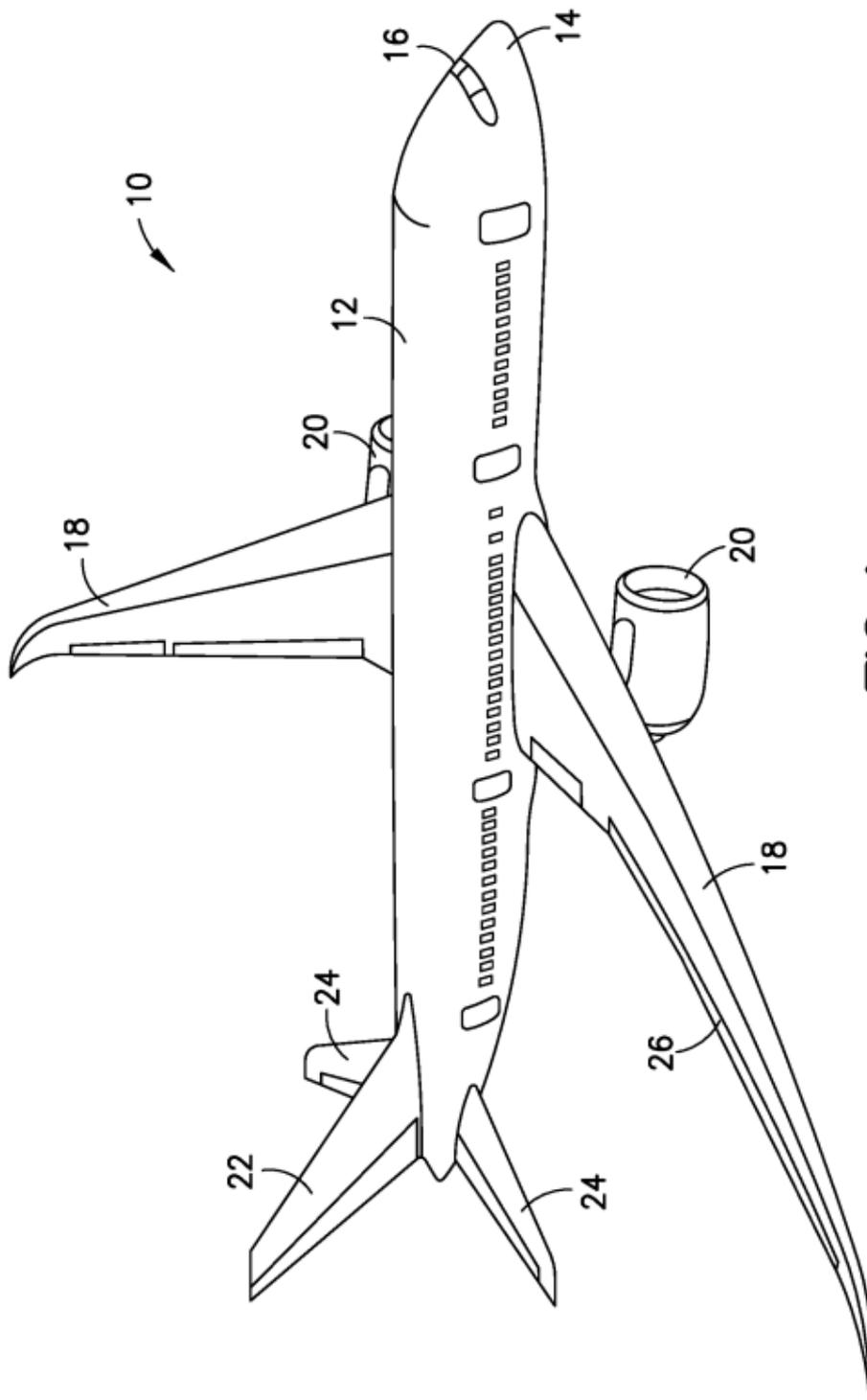


FIG.1

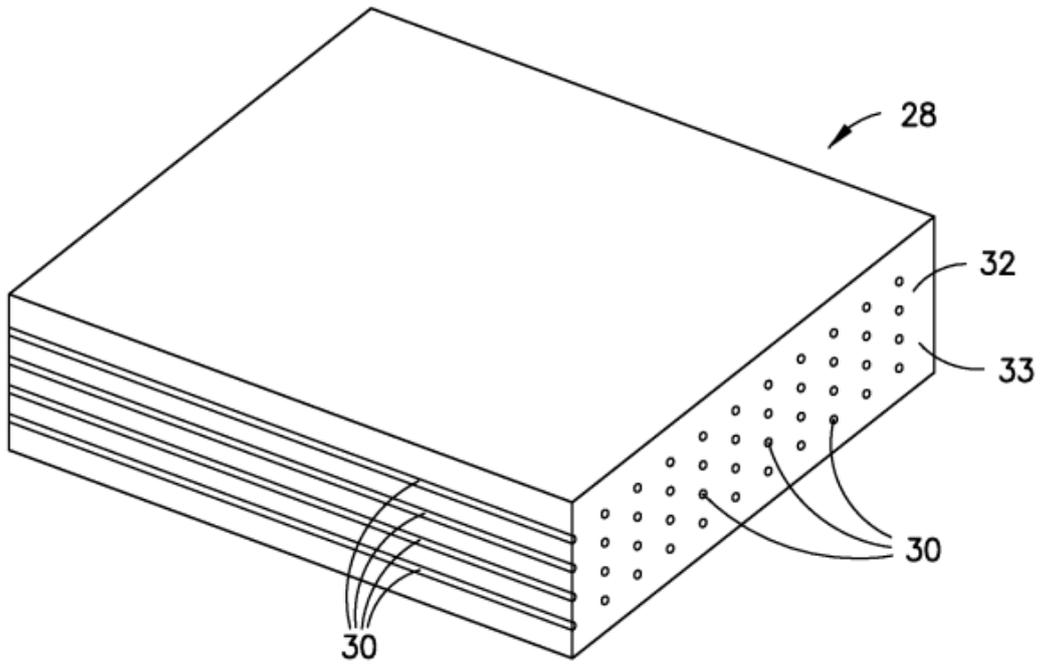


FIG.2
TÉCNICA ANTERIOR

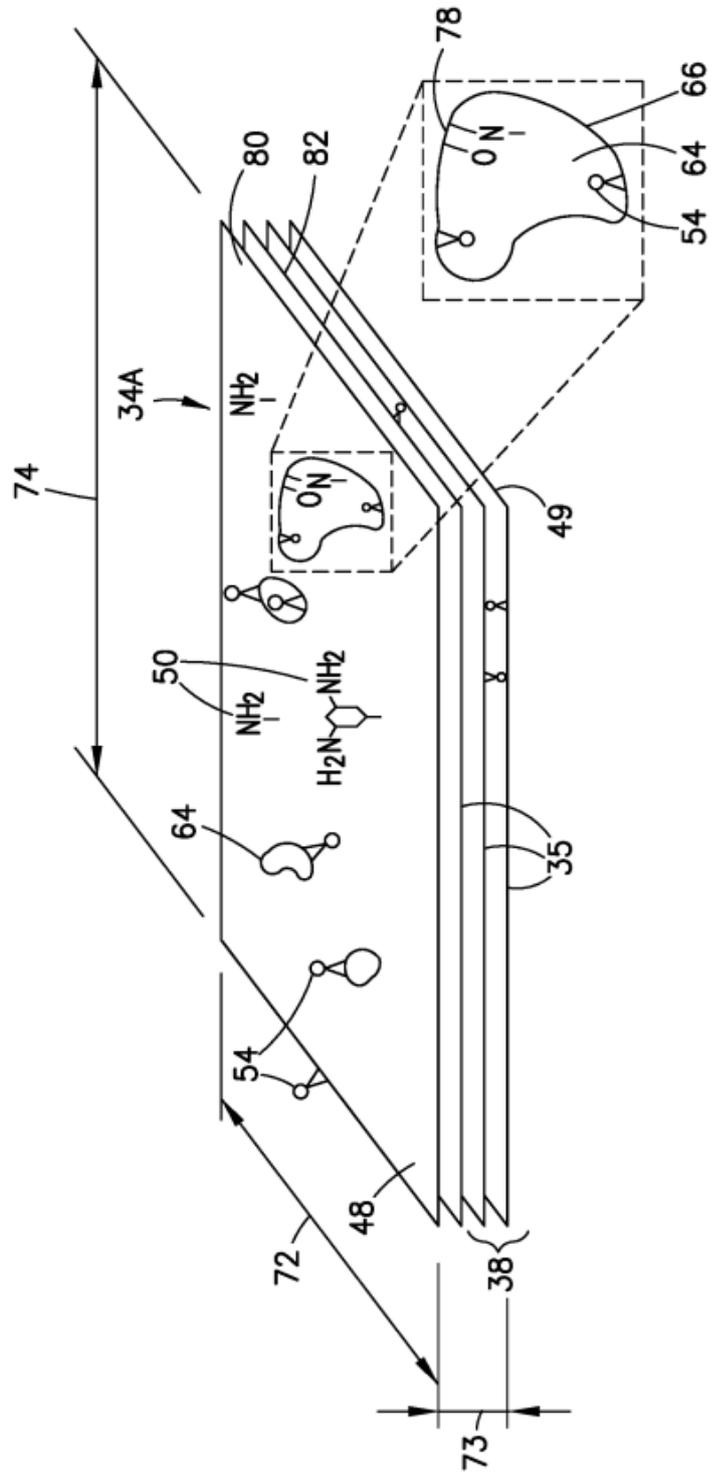


FIG.3A

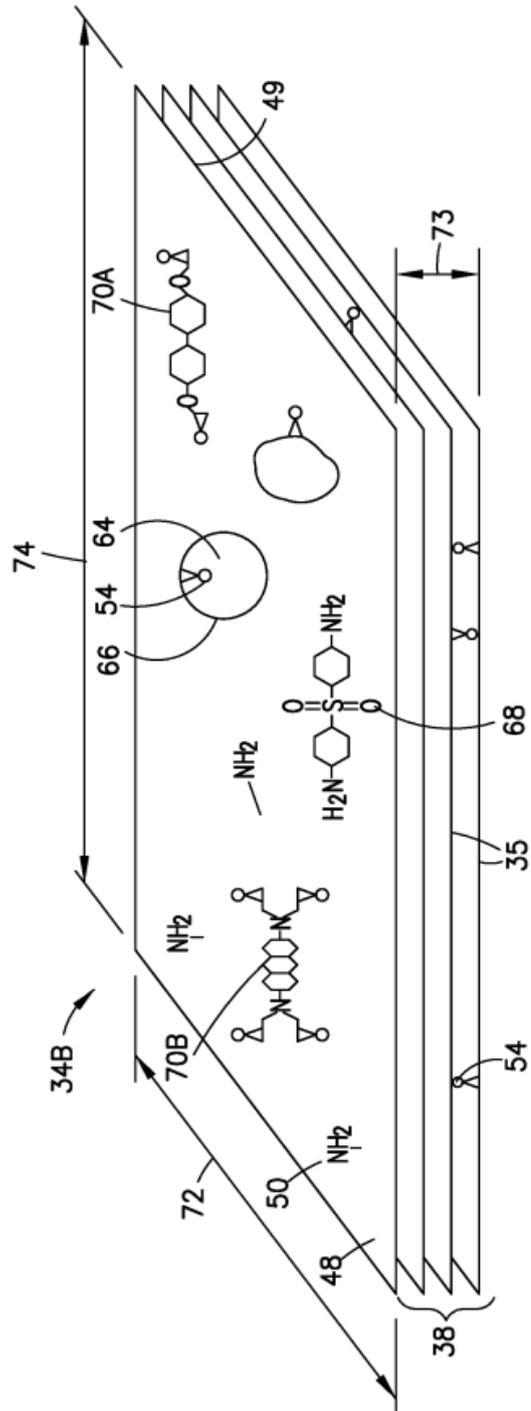
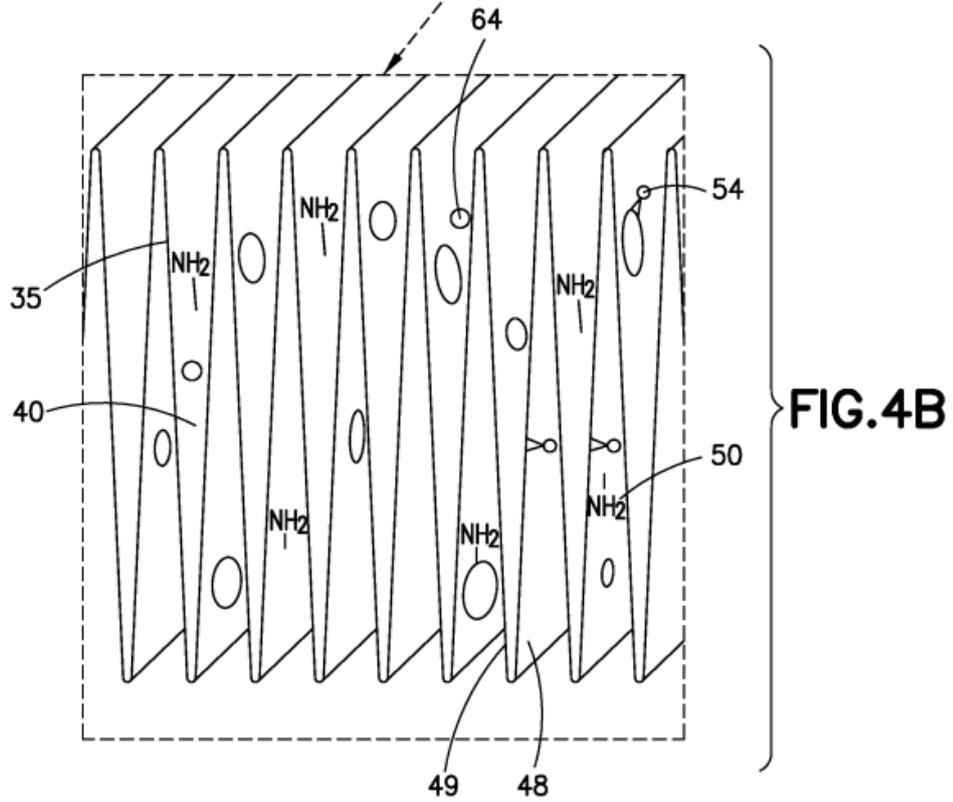
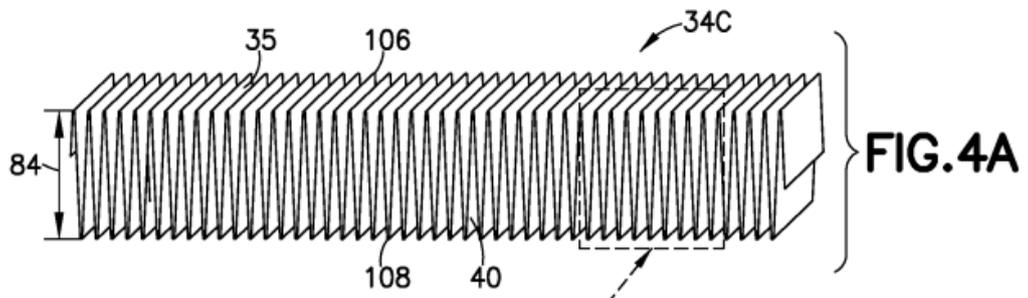


FIG.3B



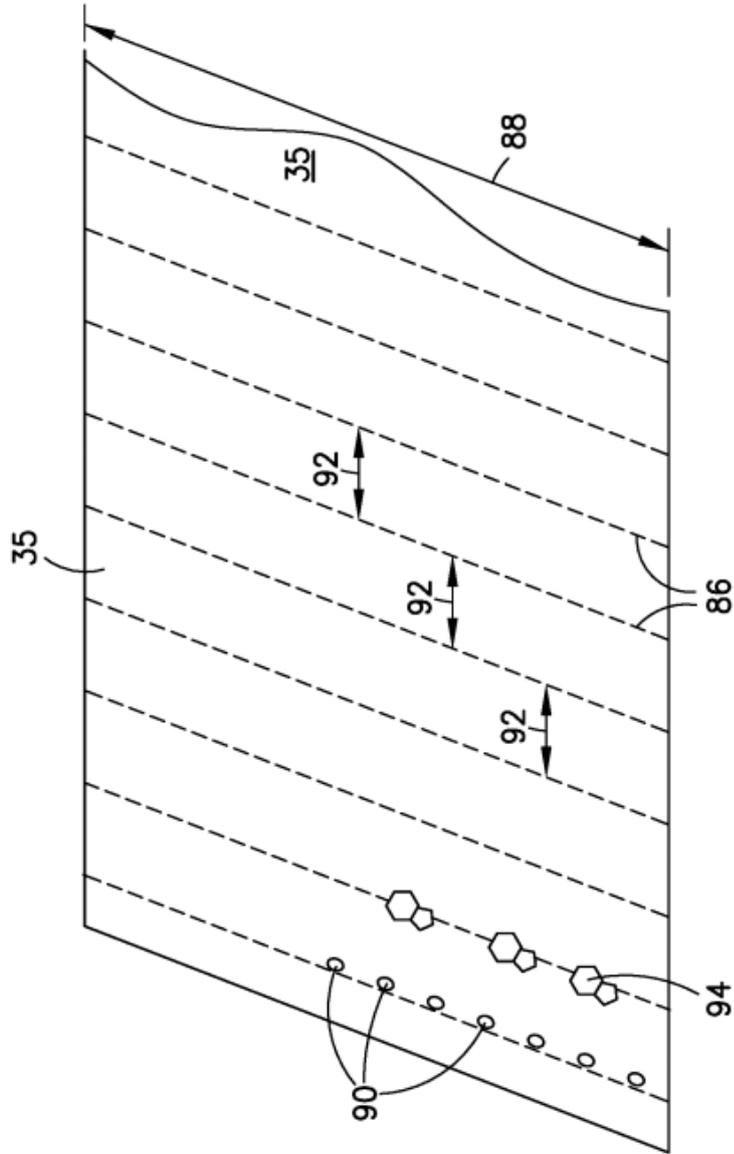


FIG.4C

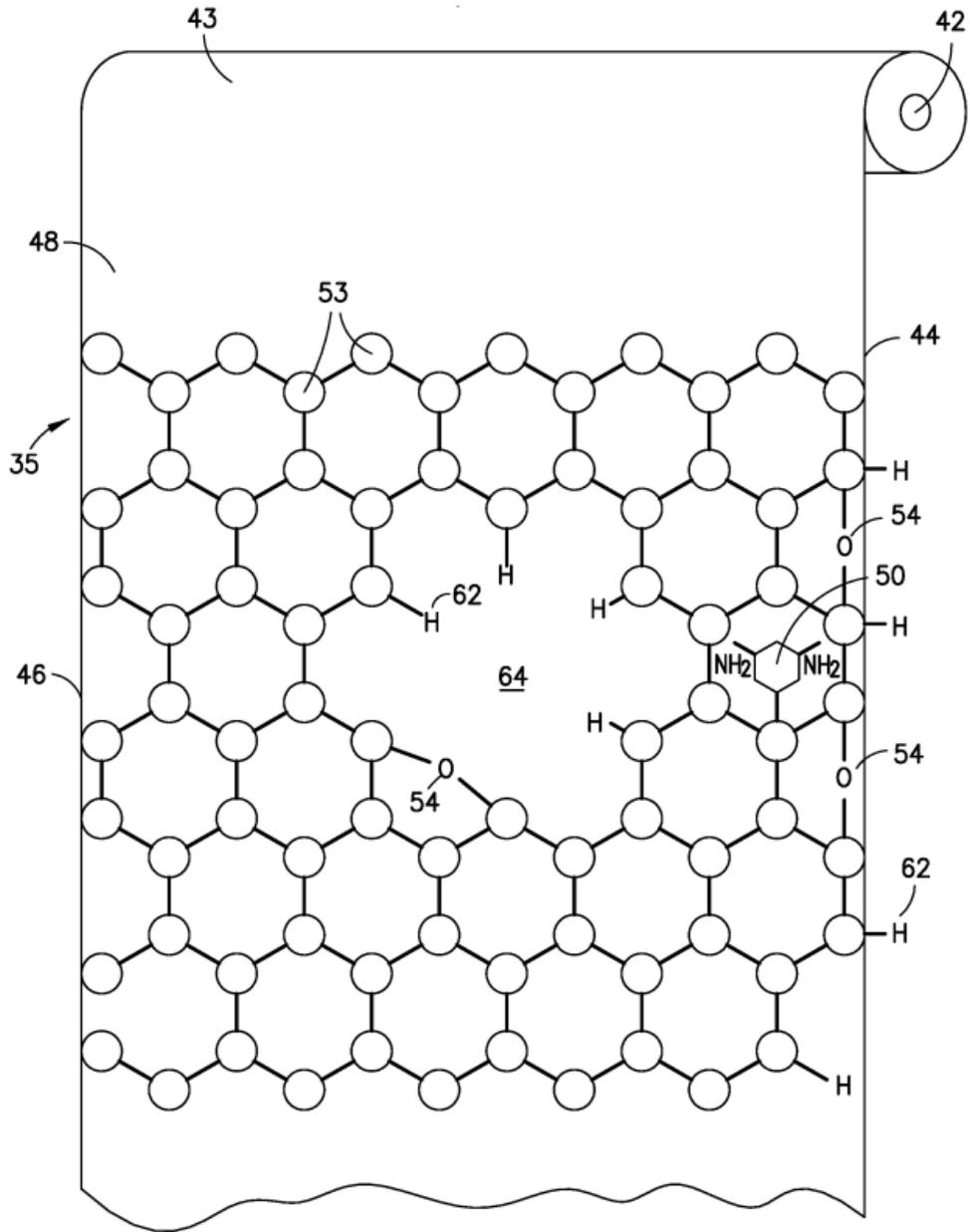


FIG.5

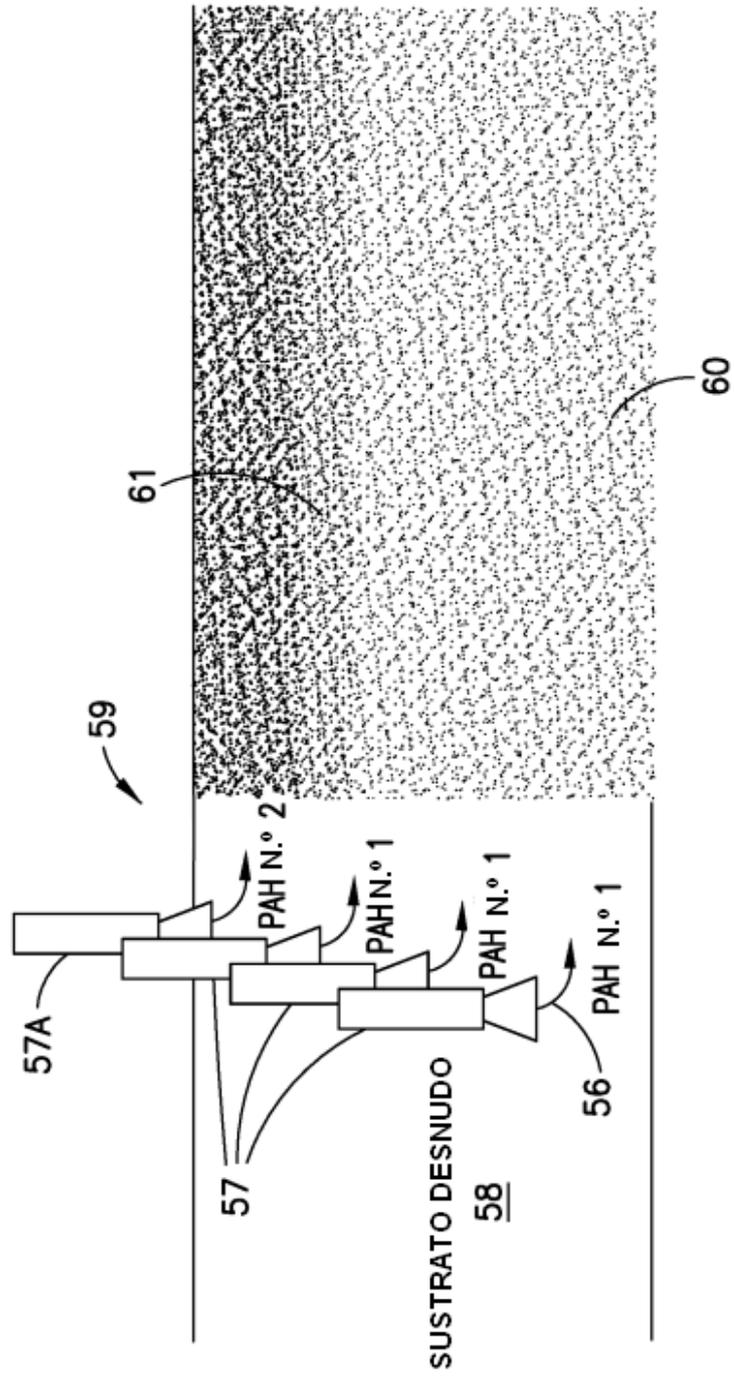


FIG.6

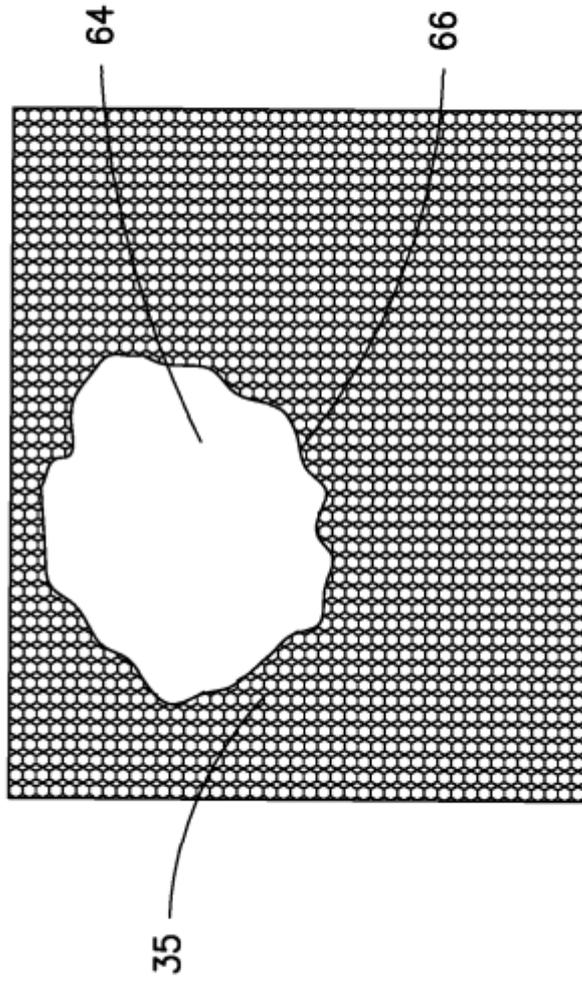


FIG. 7

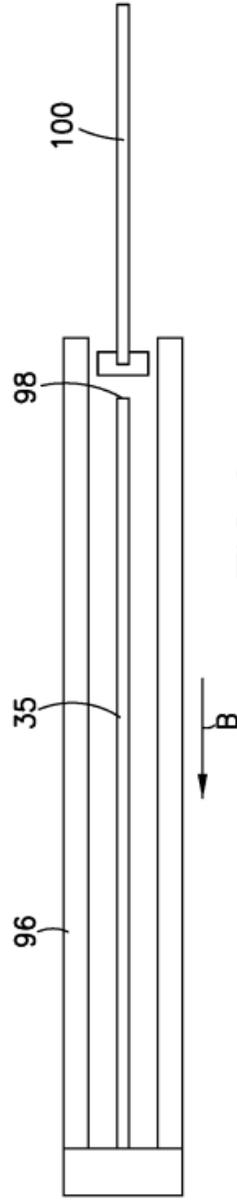
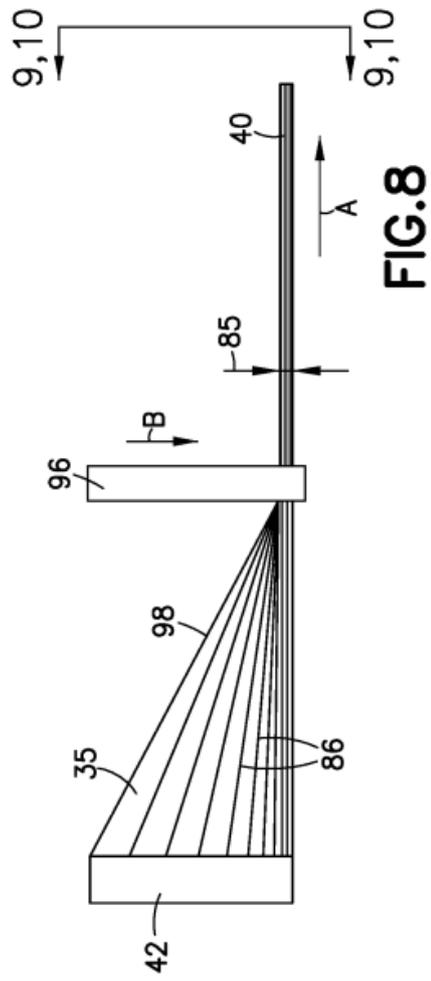


FIG. 9

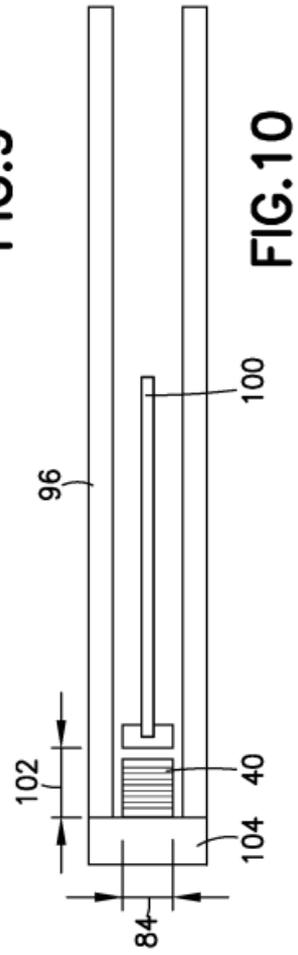


FIG. 10

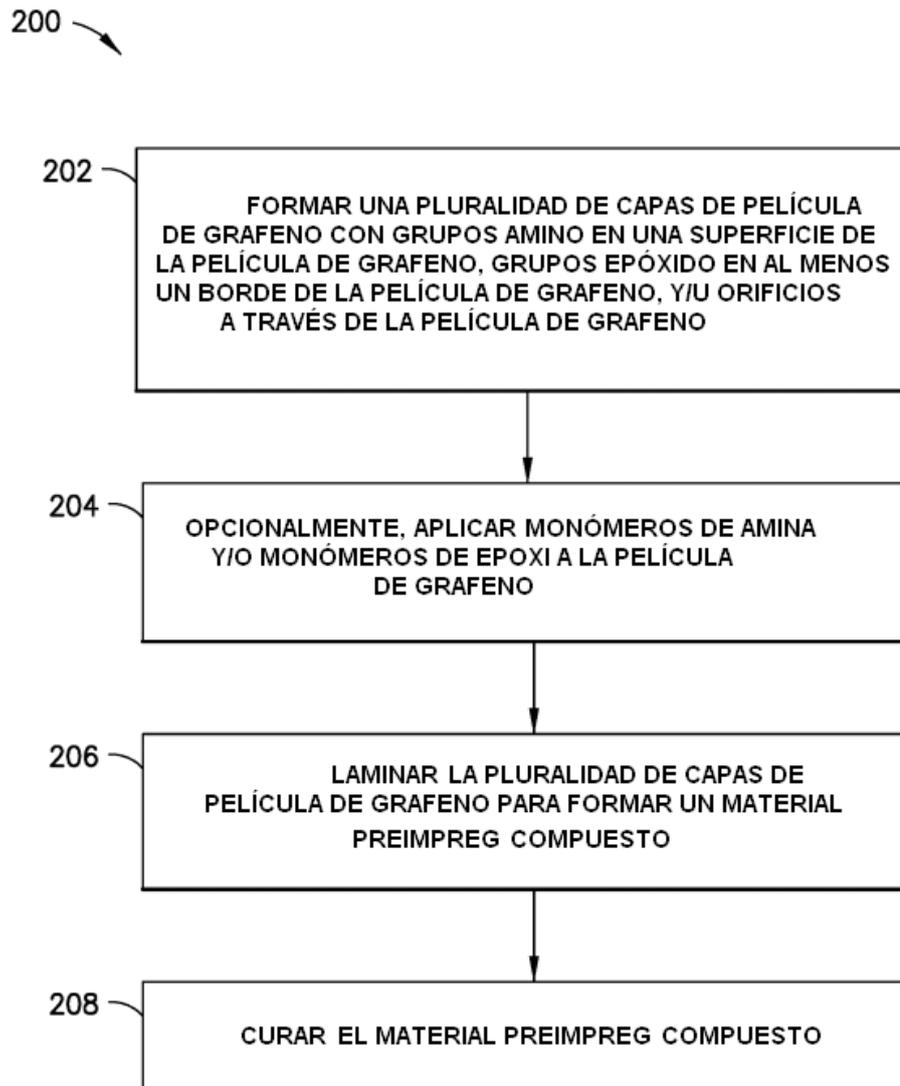


FIG.11

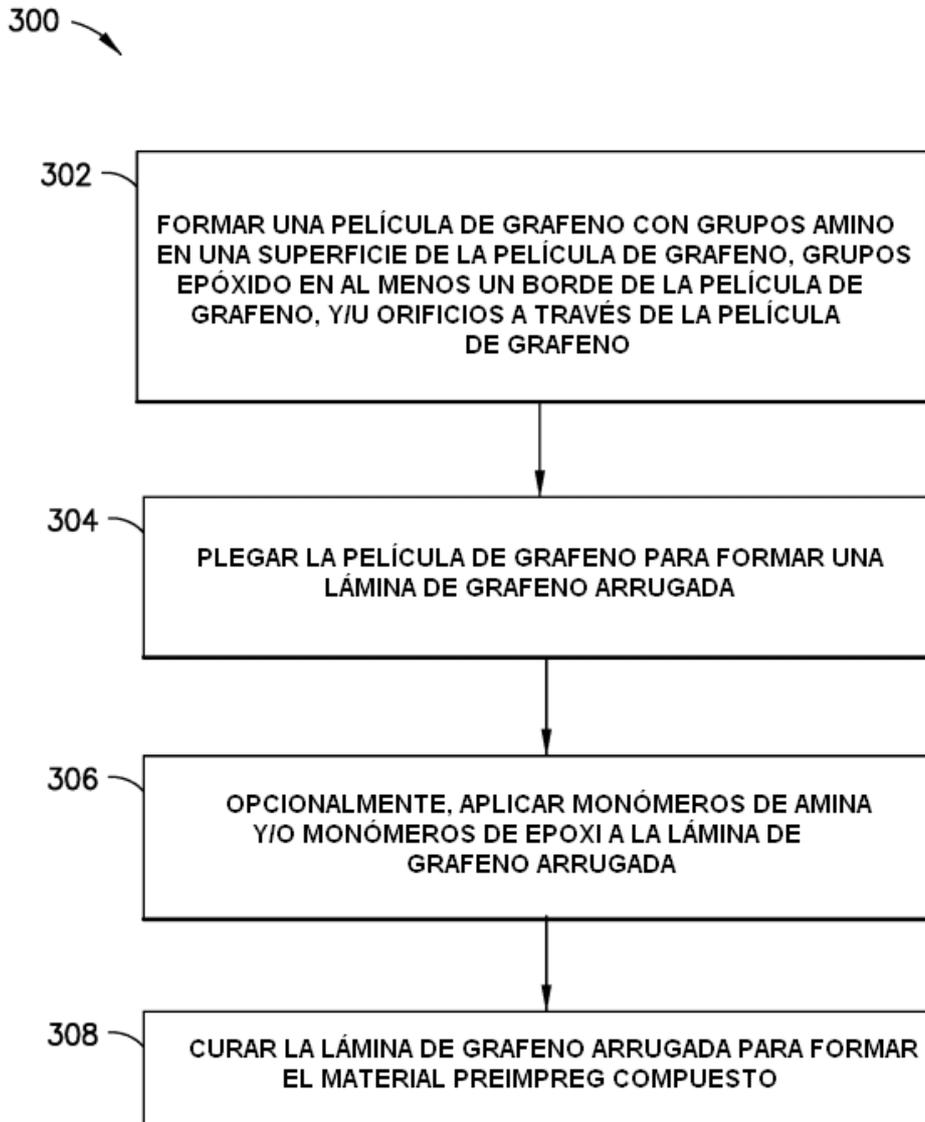


FIG.12

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Este listado de referencias citadas por el solicitante es solo para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tenido mucho cuidado al recopilar las referencias, los errores u omisiones no pueden excluirse y la OEP renuncia a toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- EP 3046758 A1 [0005]
- EP 3116625 A1 [0006]
- US 2013249147 A1 [0007]
- US 20140121350 A1, YOU [0025]

Bibliografía de no patentes citada en la descripción

- Functional Single-Layer Graphene Sheets from Aromatic Monolayers. **MATEI, DAN G. et al.**, Advanced Materials. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2013, vol. 25, 4146-4151 [0025]