

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 694**

51 Int. Cl.:

B32B 27/04 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

B32B 5/26 (2006.01)

B32B 5/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2010 E 10737374 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2445714**

54 Título: **Proceso para fabricar materiales compuestos**

30 Prioridad:

26.06.2009 GB 0911036

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

08.07.2013

73 Titular/es:

HEXCEL COMPOSITES LTD. (50.0%)
Ickleton Road
Duxford, Cambridge CB22 4QD, GB y
HEXCEL COMPOSITES S.A.S. (50.0%)

72 Inventor/es:

ELLIS, JOHN;
FISSET, EMILIE;
TILBROOK, DAVID;
MACKENZIE, PAUL;
BLANC, ISABELLE;
FIORE, LUCIEN y
TIZON, BERNADETTE

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 411 694 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

Proceso para fabricar materiales compuestos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de preimpregnados que comprenden fibras y matriz de resina que, cuando se apilan para formar un estratificado y se curan posteriormente, forman materiales compuestos, en particular con una mejora en la resistencia al daño provocado por la caída de rayos.

10

Antecedentes

Los materiales compuestos tienen ventajas bien documentadas sobre los materiales de construcción tradicionales, en particular para proporcionar propiedades mecánicas excelentes a densidades de material muy bajas. Como resultado, el uso de dichos materiales está cada vez más extendido y sus campos de aplicación varían desde el "industrial" y el de "deportes y ocio" a componentes aeroespaciales de alto rendimiento.

15

Los preimpregnados, que comprenden una disposición de fibras impregnadas con resina, tal como resina epoxi, se usan ampliamente en la generación de dichos materiales compuestos. Típicamente, se "almacenan" varias láminas de dichos preimpregnados según se desee, y el estratificado resultante se cura, típicamente por exposición a temperaturas elevadas, para producir un estratificado compuesto curado.

20

Un material compuesto común se fabrica a partir de un estratificado de una pluralidad de capas de fibras preimpregnadas, por ejemplo fibras de carbono, intercaladas con capas de resina. Aunque las fibras de carbono tienen algo de conductividad eléctrica, la presencia de capas intercaladas quiere decir que esto sólo se presenta de forma predominante en el material compuesto en el plano del estratificado. La conductividad eléctrica en la dirección ortogonal a la superficie del estratificado, la denominada dirección z, es baja.

25

Los profesionales expertos en la técnica tienen una marcada preferencia por dichos estratificados intercalados que tienen capas de fibra bien definidas separadas por capas de resina bien definidas para producir un estratificado de capas uniforme. Se cree que dichas capas claramente definidas proporcionan una mejora en las propiedades mecánicas, en especial la dureza, por ejemplo, medida por la resistencia al impacto.

30

En general, se acepta que la ausencia de conductividad en la dirección z contribuye a la vulnerabilidad de los estratificados compuestos a riesgos electromagnéticos tales como la caída de rayos. La caída de un rayo puede provocar daños en el material compuesto, lo que puede ser bastante amplio, y podría ser catastrófico si se produce en la estructura de un avión en vuelo. Por lo tanto, este es un problema particular para las estructuras aeroespaciales fabricadas a partir de dichos materiales compuestos.

35

En la técnica anterior se ha sugerido una amplia gama de técnicas y métodos para proporcionar protección contra la caída de rayos para dichos materiales compuestos, implicando típicamente la adición de elementos conductores a expensas de incrementar el peso del material compuesto.

40

En el documento WO 2008/056123 se han realizado mejoras en la resistencia a la caída de rayos, añadiendo partículas conductoras huecas en las capas intercaladas de resina de modo que están en contacto con las capas de fibras adyacentes y crean una trayectoria eléctrica en la dirección z. Sin embargo, a menudo esto requiere elaborar métodos de procesamiento y puede reducir las propiedades de fatiga.

45

Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de obtener un material compuesto conductor que sea ligero y que tenga propiedades mecánicas excelentes.

50

Sumario de la invención

En un primer aspecto, la invención se refiere a un proceso para la fabricación de un preimpregnado que comprende alimentar una capa de fibras conductoras unidireccionales que tiene una anchura definida, poner en contacto con una primera cara de las fibras una primera capa de resina que comprende resina termoendurecible, y comprimir la resina y fibras juntas pasando sobre uno o más rodillos de impregnación, en el que la presión ejercida sobre las fibras conductoras y la resina no excede de 40 kg por centímetro de la anchura de las fibras conductoras, estando la resina en una cantidad suficiente para que la resina entre en los intersticios de las fibras y deje una primera capa externa de resina esencialmente libre de fibras conductoras unidireccionales.

55

60

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un preimpregnado obtenible por el proceso que se describe en el presente documento.

65

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para la fabricación de un preimpregnado que comprende alimentar continuamente estopas de fibras conductoras unidireccionales, poner en contacto con una cara de las

fibras una primera capa de resina que comprende resina termoendurecible, y comprimir la resina y fibras juntas por medio de al menos una etapa de envoltura en S y lo suficiente para que la resina entre en los intersticios de las fibras y deje una primera capa externa de resina.

- 5 Cabe destacar que al especificar cualquier intervalo o cantidad, cualquier valor superior particular puede estar asociado con cualquier valor inferior particular.

10 Se entiende que el término "esencialmente libre de fibras conductoras unidireccionales" quiere decir que la capa de resina comprende menos de un 1% en volumen de fibras conductoras unidireccionales. Sin embargo, cabe destacar que pueden estar presentes otros materiales en la capa de resina, según se desee.

15 Se ha encontrado que los preimpregnados producidos por la invención tienen una capa de fibras rotas, de modo que, cuando se apilan juntas una pluralidad de dichos preimpregnados, produciendo una pila de preimpregnado que comprende una pluralidad de capas estructurales de fibras conductoras rotas separadas por capas intercaladas de resina y curando a continuación para formar un estratificado compuesto curado, se obtiene una conductividad mucho mayor en la dirección z mientras que se mantienen propiedades de dureza excelentes. Adicionalmente, esto se puede lograr sin incurrir necesariamente en ningún incremento en el peso.

20 Los preimpregnados intercalados conocidos se producen típicamente en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, las fibras se ponen en contacto con la resina que entra en los intersticios, a continuación se ponen en contacto con otra resina que comprende a menudo material particulado, típicamente partículas más endurecidas. Esta segunda etapa está destinada meramente a apartar la resina que incluye el material particulado y al hacerlo, se produce una capa de resina de grosor uniforme libre de fibras conductoras que se convierte en una capa intercalada cuando se apilan juntas una pluralidad de dichos preimpregnados.

25 La presente invención emplea un proceso en una etapa, que produce las estructuras rotas deseadas. Se cree que esto produce una capa de resina en el proceso en dos etapas, pero en el que el grosor no es uniforme, y de hecho es cero en algunos sitios para permitir el contacto entre capas adyacentes de fibras conductoras de estructura.

30 Por lo tanto, se cree que la mejora en la conductividad es debido a un efecto puente provocado por puntos de contacto que existen entre capas de fibra adyacentes, lo que es posible por su naturaleza alterada. El grado de rotura es tal que las capas intercaladas de resina están esencialmente preservadas, garantizando que los materiales compuestos curados producidos posean la dureza requerida. Por tanto, se logra un grado intermedio de rotura, para cumplir con los requisitos aparentemente contradictorios de conductividad alta y dureza alta.

35 Por tanto, se ha descubierto que, en contra de la interpretación general en la técnica que las capas uniformes de fibras deben estar separadas por capas uniformes de resina libres de fibras, lo que permite, o incluso fomenta, la rotura de las capas de fibras, se puede proporcionar un material compuesto conductor con el rendimiento mecánico de un material compuesto intercalado uniforme tradicional.

40 El proceso de la invención es un proceso continuo que implica el paso de muchos miles de fibras a través de una serie de etapas, típicamente guiadas por rodillos. El punto en el que las fibras se encuentran con la resina, normalmente en forma de lámina, es el inicio de la etapa de impregnación.

45 Antes de que las fibras entren en contacto con la resina y alcancen la zona de impregnación, están dispuestas típicamente en una pluralidad de estopas, comprendiendo cada una muchos miles de filamentos, por ejemplo, 12.000. Estas estopas se montan sobre bobinas y se alimentan inicialmente a una unidad de peinado para garantizar la separación uniforme de las fibras. Se ha descubierto que, inusualmente, las tensiones de fibra bajas justo después de la posición de alimentación de la bobina proporcionan mejoras adicionales a la rotura de las fibras en el preimpregnado final. Por tanto, la tensión por filamento en esta posición es preferentemente de 0,007 a 0,025 g, preferentemente de 0,01 a 0,015 g.

50 En el proceso de la invención, preferentemente, una segunda capa de resina que comprende resina termoendurecible se pone en contacto con la otra cara de las fibras, típicamente al mismo tiempo que la primera capa, comprimiendo la primera y segunda capas de modo que la resina entra en los intersticios de las fibras. Se considera que un proceso de este tipo es un proceso en una etapa debido a que, aunque cada cara de las fibras se pone en contacto con una capa de resina, toda la resina en el preimpregnado final se impregna en una etapa.

60 Se entiende que es un elemento esencial de la invención que el proceso de impregnación en una etapa de resina y fibras se lleve a cabo de forma cuidadosa, sin que se apliquen presiones altas a la resina y a las fibras. Esto es debido a que las presiones altas tienden a inducir un grado de rotura demasiado alto. Por tanto, la rotura controlada deseada surge por la combinación de una impregnación en una etapa y las bajas presiones implicadas.

65 Típicamente, la impregnación de la resina implica pasar la resina y las fibras sobre rodillos, que pueden estar dispuestos en una variedad de formas. Dos disposiciones son la disposición de "prensado" simple y la disposición de "envoltura en S".

- Una etapa de envoltura en S es en la que la resina y las fibras, ambas en forma de lámina pasan alrededor de dos rodillos giratorios separados con la conformación de la letra "S", conocidos como rodillos de envoltura en S. Disposiciones de rodillos alternativas incluyen el "prensado" ampliamente usado en el que la fibra y la resina se aprietan o se cortan juntas mientras pasan entre el punto de pinzamiento entre dos rodillos giratorios adyacentes. Las presiones inducidas en la resina y las fibras se pueden controlar por parámetros tales como la separación entre rodillos, la velocidad, la velocidad relativa entre rollos y la resina y las fibras, y el área de contacto de los rodillos.
- Se entiende que la envoltura en S proporciona condiciones ideales para la impregnación fiable y reproducible de la resina entre los intersticios de las fibras mientras que también proporciona una rotura suficiente.
- Sin embargo, también son posibles etapas de prensado, siempre que las presiones se mantengan bajas, por ejemplo, por el control sobre el hueco entre rodillos adyacentes.
- Se ha descubierto que, aunque en teoría presiones altas proporcionan una impregnación de resina excelente, pueden ser perjudiciales para el resultado del preimpregnado en el proceso de una etapa de acuerdo con la invención. Se ha descubierto que la impregnación de resina puede no ser fiable y quedar fuera de las tolerancias requeridas.
- Por tanto, la presión ejercida sobre las fibras conductoras y la resina preferentemente no excede de 35 kg por centímetro de ancho de la capa de fibra conductora, más preferentemente no excede de 30 kg por centímetro.
- Después de la impregnación de resina en las fibras, a menudo existe una etapa de refrigeración y otras etapas de tratamiento tales como estratificado, corte y separado.
- Para facilitar la impregnación de la resina en las fibras, es convencional que esto se lleve a cabo a una temperatura elevada, por ejemplo de 60 a 150 °C preferentemente de 100 a 130 °C, de modo que se reduzca la viscosidad de la resina. Esto se logra de la forma más conveniente calentando la resina y las fibras, antes de la impregnación, hasta la temperatura deseada, por ejemplo, pasándolas a través de un calentador infrarrojo. Como se menciona anteriormente, después de la impregnación existe típicamente una etapa de refrigeración, para reducir la pegajosidad del preimpregnado formado. Esta etapa de refrigeración se puede usar para identificar el extremo de la etapa de impregnación.
- También se ha descubierto que una resina con una viscosidad inherentemente baja puede proporcionar una mejora en la conductividad eléctrica en el material compuesto curado final. Por tanto, preferentemente, la resina tiene una viscosidad de menos de 300 Pa·s a una temperatura de 70 °C, más preferentemente de 100 a 250 Pa·s, medida entre placas paralelas de 25 mm con un hueco de 500 µm con un volumen de muestra de 0,25 ml y una oscilación con una frecuencia angular de 10 rad/s, por ejemplo llevada a cabo en un TA AR-2000.
- Los rodillos de 200 a 400 mm de diámetro, más preferentemente de 220 a 350 mm, lo más preferentemente de 240 a 300 mm, proporcionan las condiciones correctas para lograr las estructuras de fibras con rotura deseadas.
- Por ejemplo, en una disposición de envoltura en S, preferentemente, los rodillos se separan por un espacio dos rodillos que forman una envoltura en S para proporcionar un hueco entre los centros de los mismos de desde 250 hasta 500 mm, preferentemente desde 280 hasta 360 mm, lo más preferentemente desde 300 hasta 340 mm, por ejemplo de 320 mm.
- Preferentemente, se separan dos pares adyacentes de rodillos de envoltura en S entre los centros de rodillos respectivos de desde 200 hasta 1200 mm, preferentemente desde 300 hasta 900 mm, lo más preferentemente desde 700 hasta 900 mm, por ejemplo de 800 mm.
- Los rodillos de impregnación pueden girar de varias formas. Pueden girar o manejarse libremente. Si se manejan, se manejan de forma conveniente de modo que no haya diferencia entre la velocidad de giro y la velocidad de paso de la resina y las fibras sobre los rodillos. Algunas veces puede ser deseable aplicar una velocidad ligeramente incrementada o una velocidad disminuida con relación al paso de la resina y las fibras. Una diferencia de este tipo se denomina en la técnica "ajuste".
- Sorprendentemente se ha descubierto que se puede lograr una rotura controlada más eficaz con un ajuste positivo neto. En general, no es posible aplicar un ajuste positivo a todos los rodillos de impregnación, y en general, algunos dan un ajuste negativo mientras que se mantiene un ajuste positivo neto total. Se ha descubierto que un ajuste positivo neto de menos de un 5 %, preferentemente de menos de un 3%, da buenos resultados. Por ejemplo, ajustes de -2% / 0% / +2% / +1% para cuatro conjuntos de rodillos de impregnación da un ajuste positivo neto de un 0,25 %.
- Los rodillos de impregnación se pueden fabricar a partir de una amplia variedad de materiales, aunque típicamente tienen un exterior de metal. Se ha descubierto que los rodillos acabados en cromo son preferentes.

Para mejorar el manejo de la resina es convencional que esté soportada sobre un material de apoyo, tal como papel. A continuación, se alimenta la resina, típicamente desde un rollo, de modo que entre en contacto con las fibras, permaneciendo el material de apoyo en el sitio sobre el exterior de la región de contacto de la resina y la fibra. Durante el proceso de impregnación posterior, el material de apoyo proporciona un material exterior útil para aplicarle presión, para lograr una impregnación uniforme de la resina.

Se ha descubierto que cuando el material de apoyo es comprimible, se reducen las fuerzas producidas por el proceso de impregnación sobre la capa de fibra. Se cree que esto es porque el papel comprimible se comprimirá inicialmente durante la impregnación y sólo entonces las fuerzas del proceso de impregnación se transferirán a las fibras. Por tanto, es preferente un papel no comprimible debido a que incrementa las fuerzas que actúan sobre la resina y las fibras durante la impregnación, creando así una mayor rotura de las fibras y una mejor impregnación de la resina. Una medida adecuada de compresibilidad es la proporción del grosor del papel con respecto a su densidad de, denominada proporción de compresibilidad. Se ha descubierto que es preferente un papel de apoyo con una proporción de compresibilidad de menos de $0,001 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

Por ejemplo, un papel desprendible recubierto de silicona diferencial supercalandrado o calandrado a base de papel cristal que tiene un factor de compresibilidad de 0,00083 funciona bien en comparación con otro papel que no está calandrado ni supercalandrado con un factor de compresibilidad de 0,00127. Los papeles supercalandrados a base de papel cristal están disponibles comercialmente de muchas fuentes tales como Mondi y Laufenberg.

La resina comprende una resina termoendurecible y se puede seleccionar de las conocidas convencionalmente en la técnica, tales como resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (melamina), bismaleimida, resinas epoxi, resinas de éster vinílico, resinas de benzoxazina, poliésteres, poliésteres insaturados, resinas de éster-cianato, o mezclas de los mismos. Las resinas epoxi son particularmente preferentes. Se pueden incluir agentes de curado y opcionalmente aceleradores, según se desee.

Las fibras conductoras pueden ser cualquier fibra adecuada para su uso en un material compuesto que es eléctricamente conductor. Una fibra preferente es una fibra de carbono.

Típicamente, las fibras en la capa estructural tendrán, en general, una sección transversal circular o casi circular con un diámetro en el intervalo de desde 3 hasta 20 μm , preferentemente desde 5 hasta 12 μm .

Es altamente deseable que el material particulado esté dispersado dentro de la primera, y si está presente la segunda, capa de resina. En la compresión, la resina se fuerza dentro de los intersticios y se produce una filtración del material particulado de modo que el material particulado se presiona contra la estructura de las fibras, ayudando a romper su estructura, incrustándose algunas partículas en la región externa de las fibras. Por ejemplo, la resina comprende des un 5 a un 20 % en peso de material particulado.

Por tanto, la mayoría del material particulado termina situado en la primera, y si está presente la segunda, capas de resina externa, por ejemplo, al menos un 70 % en peso.

El material particulado se puede fabricar a partir de una amplia variedad de materiales, sin embargo, preferentemente, proporcionan una función útil adicional tal como una dureza o conductividad mejorada. Los materiales que son adecuados incluyen poliamida 6, poliamida 6/12, poliamida 12, recubrimientos conductores sobre particulados formados de resinas tales como resinas fenólicas de perlas de vidrio, recubrimientos tales como partículas y/o micropartículas de plata, carbono y otras.

Una vez se producen los preimpregnados por el proceso de la presente invención, típicamente, una pluralidad de ellos se apilan juntos, produciendo una pila de preimpregnados que comprende una pluralidad de capas estructuradas de fibras conductoras rotas separadas por capas intercaladas de resina formadas por la primera, y si está presente la segunda, capas de resina externas.

Típicamente, la orientación de las fibras variará en toda la pila, por ejemplo, disponiendo las fibras en capas contiguas para que sean ortogonales entre sí en una disposición denominada 0/90, lo que expresa los ángulos entre capas de fibras contiguas. Por supuesto, otras disposiciones tales como 0/ +45 / -45 / 90 son posibles entre muchas otras disposiciones.

A continuación, la pila de preimpregnados se cura por exposición a temperatura elevada, en la que se cure la resina termoendurecible. Típicamente, esto se lleva a cabo bajo presión elevada de una manera conocida tal como técnicas de cámara a vacío o de autoclave.

Aunque la rotura de la capa de fibras es esencial, se preserva el carácter en capas del estratificado resultante. Por tanto, las fotografías de secciones a través de estratificados curados de acuerdo con la invención muestran capas intercaladas transparentes, típicamente de 10 a 60 micrómetros de espesor sólo con unos pocos puntos de contacto entre capas de fibras contiguas.

Los estratificados compuestos curados producidos de acuerdo con la invención tienen una resistencia eléctrica extraordinariamente baja teniendo un estratificado de 3 mm de grosor una resistencia eléctrica de menos de 5 Ω , siendo posible preferentemente menos de 2 Ω , más preferentemente menos de 1 Ω , medida en la dirección z de acuerdo con el método de prueba descrito a continuación. Materiales compuestos similares con capas intercaladas y de fibras bien ordenadas presentan una resistencia eléctrica mucho mayor.

Una vez formadas, las capas intercaladas del estratificado compuesto curado son típicamente mucho más finas que las capas de fibras estructurales. Por tanto, la proporción del grosor total de las capas estructurales con relación al grosor total de las capas intercaladas en el estratificado compuesto curado es de 10:1 a 3:1.

En un tercer aspecto, la invención se refiere a un preimpregnado de tipo lámina que comprende una capa estructural de fibras conductoras unidireccionales empaquetadas que comprende resina termoendurecible en los intersticios, y una primera capa de resina externa que comprende resina termoendurecible, que cuando se forman capas con al menos otro preimpregnado de este tipo y se cura a temperatura elevada, produce un material compuesto de tipo lámina curado que comprende capas estructurales curadas de fibras conductoras unidireccionales empaquetadas que tienen superficies superiores e inferiores onduladas, en general, estando separadas las capas estructurales separadas por una intercapa de resina, siendo las ondulaciones tales que existen puntos de contacto entre capas estructurales adyacentes.

En un cuarto aspecto, la invención también se refiere a un material compuesto de tipo lámina que comprende capas estructurales curadas de fibras conductoras unidireccionales rotas que tienen superficies superiores e inferiores ondulantes, separadas por una intercapa de resina, siendo las ondulaciones tales que existen puntos de contacto entre capas estructurales adyacentes. El preimpregnado y el material compuesto de acuerdo con los aspectos tercero y cuarto pueden tener cualquiera de las características técnicas divulgadas en el presente documento.

Ahora se ilustrará la invención con referencia a las siguientes figuras, en las que:

La figura 1 es una representación esquemática de un proceso de acuerdo con la presente invención.

Las figuras 2 a 5 son imágenes de secciones a través de estratificados curados producidas de acuerdo con la presente invención.

Volviendo a la figura 1, el proceso avanza de derecha a izquierda comenzando con una unidad de fileta 8 que puede soportar 370 carretes de estopas de fibra de carbono, teniendo cada estopa 12.000 filamentos de carbono individuales. Cada bobina de fibras sobre la fileta se somete a tensión por una disposición de correa y resorte para controlar la tensión de fibra entre estopas uniforme para la máquina. Las estopas de fibra pasan de una fileta a un peine. Antes de que entren en el peine, se toma una medida de la tensión de estopa individual en la localización 10 en la figura 1. Aquí se miden tensiones de estopa de fibra de carbono de 12k individuales con un tensiómetro de fibra de mano. Se controla la carga de freno de fibra sobre la fileta desde el montaje de correa y resorte para proporcionar una tensión de fibra en este punto de alrededor de 160 g/estopa.

Se mide una selección aleatoria de diez estopas de cada una de las redes del proceso para un control de calidad y para comprobar si la tensión de estopa de fibra nominal está a la tensión de estopa individual preferente de 160 g/estopa. A continuación, las estopas de fibra pasan a través de un peine 12. El peine de fibras actúa para separar las estopas de fibra de carbono y alinearlas en la sección de barras separadoras de fibras y controlar la anchura de la red de fibras total de modo que el peso superficial de fibra del preimpregnado esté dentro de las tolerancias. A continuación, las estopas de fibra pasan sobre un rodillo de célula de carga 14 que mide la tensión aplicada total global a las fibras de carbono. Después, se pasan las fibras a través de barras separadoras 16. Estas barras controlan la tensión y la separación de las fibras para controlar la tensión de fibra final y la alineación de fibras antes de que entren en contacto con las películas recubiertas de resina en el punto de pinzamiento 22.

Las dos barras que forman el punto de pinzamiento 22 están bloqueadas por lo que no giran, otras barras antes que estas sí giran. La primera barra separadora 16 es un rodillo de célula de carga para monitorizar la tensión de fibra global total que entra en el sistema de barras separadoras. Las estopas de fibra se calientan en esta sección de barras separadoras por un calentador infrarrojo (no mostrado) en la preparación para la impregnación por resina. El calentador infrarrojo ablanda el dimensionado de la fibra para ayudar a promover una buena impregnación de fibra. El dimensionado de fibra es una solución epoxi que se aplica a la fibra de carbono en el punto de fabricación para ayudar al manejo de la fibra pero, en algunos casos, el dimensionado puede restringir la separación e impregnación de las fibras.

Los dos rollos de película de resina prerrecubierta se cargan en las desenrolladoras de la máquina de preimpregnado, uno por encima de la red de preimpregnado 18 y uno por debajo de la red de preimpregnado 20. Estos rollos de película proporcionan resina que se alimenta por la desenrolladora de película superior 18 y la desenrolladora de película inferior 20. La resina y las fibras se encuentran en el punto de pinzamiento 22. En este punto no se produce impregnación significativa.

Las películas de resina recubierta son nominalmente de $69 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ para este producto de peso superficial de fibra de 268 de modo que se logra un contenido en resina de un 34 % en peso en el producto final. La resina se recubre sobre el lado apretado de un papel recubierto desprendible de silicona de valor diferencial de doble lado supercalandrado. Las tensiones de freno del rollo de fibra en las desenrolladoras 18 y 20 se controlan y se ajustan con la tensión de red de fibra final para realizar un preimpregnado libre de pliegues en la zona de impregnación de envoltura en S caliente 24, 28.

A continuación, la resina y las fibras pasan a través del compactador de envoltura en S 24 y después a través de otra etapa de calentamiento por infrarrojo 26 para un calentamiento adicional. El preimpregnado se calienta bajo un calentador de IR hasta de 120 a 130 °C de modo que se reduce la viscosidad de la resina antes de que la red entre en los conjuntos de rollos de envoltura en S calentados 2º, 3º y 4º, como se muestra en la figura 1, para la impregnación de resina en la capa fibrosa estructural de estopas de fibra de carbono 12k. En esta etapa del proceso, después del calentador de IR 26, la resina tiene una viscosidad suficientemente baja para la impregnación en las fibras.

La resina y las fibras pasan a través de otros tres compactadores de envoltura en S 28 en los que se produce la impregnación para proporcionar capas de fibras rotas con una impregnación fiable y suficiente. Estos conjuntos de rodillos de envoltura en S se calientan hasta de 135 a 140 °C, son de 270 mm de diámetro y están separados para formar un hueco entre ellos de 350 a 450 mm.

Se controla la velocidad de giro sobre estos rodillos de modo que las fuerzas de envoltura de red son altas para que estas fuerzas actúen en la red de preimpregnado para la rotura de la capa de fibras estructural y para provocar un flujo de resina alto en las fibras de carbono para que se logre una buena impregnación. Se ha descubierto que la rotura de la capa de fibra estructural por las fuerzas de envoltura en S es necesaria para obtener valores de resistencia bajos y la impregnación es necesaria para el éxito en la operación de colocación de la cinta de preimpregnado en los procesos más habituales.

A continuación, la fibra y la resina pasan sobre una placa enfriada 30. La red de preimpregnado se enfría sobre esta placa de enfriado para enfriar el preimpregnado hasta de 20 a 22 °C de modo que el papel del proceso se pueda retirar antes de las otras etapas de procesamiento de preimpregnado convencionales que siguen a la placa de enfriado y que no se muestran aquí pero que son conocidas para el experto en la técnica.

Ejemplos

Método de prueba de la resistencia de estratificados compuestos

Se prepara un panel por curado con autoclave que es de 300 mm x 300 mm x 3 mm de tamaño. El almacenado del panel es de 0/90. A continuación, las muestras (típicamente de tres a cuatro) para someter a prueba del panel se cortan para que sean de 36 mm x 36 mm. Se deben lijar las caras cuadradas de las muestras (por ejemplo, sobre una máquina lijadora) para exponer las fibras de carbono. Esto no es necesario si se usa tejido pelable durante el curado. Se debe evitar un lijado en exceso ya que penetrará más allá del primer tejido. A continuación, se recubren las caras cuadradas con un metal eléctricamente conductor, típicamente una capa fina de oro por medio de un pulverizador catódico. Se debe retirar cualquier oro o metal sobre los lados de las muestras lijando antes de las pruebas. Se requiere el recubrimiento de metal para garantizar una resistencia de contacto baja.

Se usa una fuente (unidad de suministro de energía a 30V/2A programable TTi EL302P, Thurlby Thandar Instruments, Cambridge, Reino Unido) que puede variar tanto el voltaje como la corriente para determinar la resistencia. Se pone en contacto la muestra con los electrodos (trenzas de cobre estañado) de la fuente de energía y se mantiene en su sitio usando una pinza (para garantizar que los electrodos no se tocan entre sí o no están en contacto con otras superficies metálicas ya que esto dará un resultado falso). Se garantiza que la pinza tiene una capa o recubrimiento no conductor para evitar una trayectoria eléctrica de una trenza a la otra. Se aplica una corriente de un amperio y se anota el voltaje. A continuación, usando la ley de Ohm, se puede calcular la resistencia (V/I). Se lleva a cabo la prueba en cada una de las muestras cortadas para dar un intervalo de valores. Para garantizar la confianza en la prueba, cada muestra se somete a prueba dos veces.

Método de prueba de compresión después de impacto (CAI)

Se llevó a cabo una prueba de compresión después de impacto (CAI) a temperatura ambiente de acuerdo con protocolos de prueba bien conocidos para los expertos en la técnica de pruebas de materiales compuestos en la industria aeroespacial. El método de prueba específico seguido para este trabajo fue AITM 1-0010. Se realizaron medidas de compresión usando una máquina de prueba calibrada para Class1 de ISO 7500-1 y a una precisión del 1% en el intervalo de carga relevante. Se realizaron las pruebas a $23 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$. Se prepararon estratificados cuasi-isotrópicos de aproximadamente 4 mm de grosor de acuerdo con EN 2565 método B. Los paneles se comprobaron por pruebas no destructivas (escáner de tipo C) para garantizar que estaban libres de defectos detectables antes del impacto.

Se sometieron a impacto las muestras con un impacto hemisférico realizado de material: acero $R_m = 2000$ MPa de acuerdo con EN 2760 o un acero de dureza equivalente. La punta del indentador tenía un diámetro: de $16 \pm 0,5$ mm y un radio hemisférico: de $8 \pm 0,25$ mm con una rugosidad: de $R_a < 0,8$ mm. Se midieron las profundidades de indentación sobre las muestras impactadas usando un indicador de profundidad con adaptador hemisférico, diámetro de 3 mm y calibrado hasta dentro de 0,01 mm. Se realizaron medidas de profundidad en los 30 minutos tras el impacto.

Una variedad de energías seleccionadas se hicieron impactar a través de las muestras de modo que se pudiera determinar el efecto de la energía de impacto sobre la profundidad de indentación, la desestratificación y la fuerza de compresión residual para muestras atravesadas que presentan profundidades de indentación de al menos 1 mm a profundidades de indentación significativamente menores.

Se midieron áreas de desestratificación usando un escáner de tipo C con equipo Olympus Omniscan. Después del impacto y de las medidas, se determinó la fuerza de compresión residual cargando las muestras para el fallo usando una herramienta de compresión equipada con guías laterales antipandeo diseñadas para minimizar la transferencia de carga a las guías.

Se deben emplear indicadores de deformación y equipo de registro de deformación automatizado adecuado para el calibrado de la herramienta de carga de compresión. Se determinaron CAI de 1 mm BVID como medidas por triplicado sobre muestras impactadas a una energía determinada empíricamente para dar como resultado una indentación de 1 mm de profundidad.

Ejemplos 1 a 6

En estos ejemplos, se mezcló la resina en un proceso de fusión en caliente en el que los componentes líquidos y en polvo en primer lugar se combinaron y a continuación se mezclaron de nuevo con otros componentes en polvo que eran el agente de curado y partículas de poliamida 6 de endurecimiento nominalmente de 20 micrómetros de diámetro, siendo Orgasol, de Arkema.

Se mezclaron el agente de curado y las partículas de endurecimiento en la combinación de la primera etapa con alto cizallamiento y temperatura adecuada (80 °C) para permitir una "viscosidad fluida" para decantar la resina del recipiente de mezclado sin sobrecalentamiento y sin correr el riesgo de que se pase resina en exceso o bien de una reacción exotérmica. La etapa de mezclado se puede completar en un proceso en lotes o en un proceso de mezclado continuo usando, por ejemplo, una extrusora de doble tornillo para el continuo mezclado y alimentación de la resina caliente directa a la máquina de recubrimiento.

En este ejemplo, cuando se completa el proceso de mezclado en lotes, se decanta la formulación de resina totalmente mezclada del recipiente de mezclado en el baño de recubrimiento sobre la máquina de formación de película de rollo inverso. El proceso de formación de película era el típico para prácticas de recubrimiento con resina por rollo inverso fundida en caliente. Se calentaron el rollo dosificador y los rollos aplicadores a la temperatura del proceso (85 °C) y se fijó un hueco de recubrimiento entre ellos. Se controlaron la velocidad en línea, el hueco de recubrimiento y la velocidad de los rollos aplicadores para permitir que un recubrimiento de resina a 69 g·m⁻² nominal recubriera un papel desprendible de doble cara a base de papel cristal supercalandrado como los usados típicamente en la industria de proveedores tales como Laufenberg o Mondi. Se fabricaron rollos de película a este peso de recubrimiento y a continuación se llevaron a la línea de preimpregnado para su uso.

Se fijó la línea de preimpregnado para fabricar un preimpregnado en el que el tipo de resina es como se usó en los lotes 1349 y 1351 del documento WO 2008/040963, con una viscosidad de 345 Pa·s a 70 °C. La cantidad nominal de resina en el preimpregnado es de un 34 % en peso, y esto se logra usando dos capas de película recubierta con cada capa nominalmente de 69 g·m⁻² siendo 138 g·m⁻² en total. El grado de peso superficial de fibra del preimpregnado es de 268 g·m⁻² de fibra en el producto preimpregnado. El tipo de grado de fibra es IMA (de Hexcel), con un tipo de dimensionado como en la fibra IMA con un número nominal de 12.000 filamentos de carbono de ~ 6 micrómetros de diámetro en una estopa de fibra de carbono IMA.

El tipo de fibra de carbono IMA tiene una masa por unidad de longitud nominalmente de $0,445$ g·m⁻¹. Usando cálculos bien conocidos en la industria, se cargaron 370 carretes de estopa de fibra de carbono IMA 12k en una unidad de fileta de fibra de carbono y se roscó cada estopa en la línea de preimpregnado. Esto formó una red de fibra de carbono de ~ 615 mm de ancho y nominalmente de 268 g·m⁻². Se cargaron dos películas de resina recubiertas en la máquina de preimpregnado de modo que se aplicara una capa de resina a la superficie superior de la red de fibra de carbono y una película de resina aplicara una capa de resina a la superficie inferior de la red de fibra de carbono. Este es un enfoque en una etapa típico del procesamiento de preimpregnado.

Se envió la resina / fibra / capa de resina, la "red de preimpregnado" a través de la línea de preimpregnado por medio de cuatro etapas de envoltura en S secuenciales sin el empleo de etapas con pinzamiento (como se muestra en la figura 1), o con una etapa de envoltura en S y tres de pinzamiento. Se calentó la zona de impregnación hasta una temperatura adecuada para este sistema de resina (120 °C) y se controló la velocidad en línea de modo que se

logre un flujo de resina durante el tiempo en el que se retiene la red de preimpregnado dentro de esta zona de impregnación caliente. Se calculó que las etapas de pinzamiento inducen una presión de 42 kg por centímetro de anchura de las fibras conductoras y quedan fuera del alcance de la presente invención. Las etapas de envoltura en S indujeron una presión de menos de 30 kg por centímetro de las fibras conductoras.

5 Con fines de comparación, también se empleó un proceso en dos etapas típico, que implica impregnar resina en las fibras sin provocar rotura y una segunda etapa a una temperatura menor al poner en contacto otra capa de resina lo que produce la intercapa durante el almacenado.

10 El proceso de preimpregnado también era tal que se controlaron las tensiones de estopa de fibra de carbono (tensión de entrada en el área de peinado entre 120 y 160 g / estopa), temperatura (120 °C), la presión de la envoltura en S y la velocidad (5 m / minuto) para proporcionar un preimpregnado con humectación de fibra (impregnación) a niveles deseados para estructuras de estratificado finas libres de porosidad. Se enrolló el preimpregnado sobre un núcleo reteniendo un papel desprendible de recubrimiento de película y reemplazando un
15 papel desprendible de recubrimiento por una capa protectora de polieteno lisa.

A continuación se usó el preimpregnado para fabricar un estratificado de tejido 12 0°/90° de 300 mm x 300 mm que se curó en el ciclo de curado típico para un preimpregnado de este tipo. Esto es una tasa de calentamiento de 2 °C /
20 minuto hasta 180 °C durante un curado de 2 horas, a continuación enfriado hasta temperatura ambiente, todo bajo ~6 bar (6 x 10⁵ Pa) de presión.

A continuación, se cortó este estratificado para proporcionar 8 cuadrados de ~38 mm x 38 mm. Después, se pulieron los bordes de estos cuadrados de estratificado curado sobre la máquina lijadora para dar bordes bien limpios y
25 uniformes y un diámetro final de ~36 mm x 36 mm. A continuación, se midieron las muestras de estratificado cuadradas para determinar su resistencia, como se describe a continuación. La medida implica un material compuesto curado de 3 mm de grosor y ~36 mm x 36 mm con una capa conductora (por pulverización catódica de oro) aplicada a ambas caras del estratificado. A continuación se mide la resistencia en Ohmios.

También se sometieron a prueba los estratificados para determinar sus propiedades de compresión después de
30 impacto (CAI), de acuerdo con el procedimiento descrito. Los resultados de las pruebas de resistencia y CAI se muestran a continuación en la tabla 1. Los ejemplos comparativos A a D quedan fuera del alcance de la invención.

Tabla 1

Ejemplo	Proceso	Resistencia (Ω)	Profundidad de indentación 25J (mm)	Área de deslam. 25J (cm ²)	CAI 25J (MPa)	CAI BVID 1mm (MPa)
A	Dos etapas	7,0	0,21	8,1	289	214
B	Una etapa 1x envoltura en S 3x pinzamiento	0,4 a 0,7	0,21	4,61	291,5	210
C		0,1	0,23	8,82	232,3	205
			0,25	9,69	283,9	209
D		0,1	-	-	-	-
1	Una etapa 3x envoltura en S	1,63	0,25	5,90	261,3	208
2		1,82	-	-	-	-
3		1,34	-	-	-	-
4		1,66	-	-	-	-
5		1,48	-	-	-	-
6		1,45	-	-	-	-

35 Se puede observar que la rotura de las fibras en el preimpregnado, de acuerdo con la presente invención, proporciona incrementos drásticos en la conductividad, sin afectar a la resistencia mecánica.

Cabe señalar que, aunque los ejemplos comparativos B a D tienen una resistencia eléctrica muy baja, se cree que está relacionado con un incremento en la rotura introducida por las etapas de pinzamiento de alta presión. Sin
40 embargo, el grado de rotura es tal que los valores de resistencia son menos reproducibles y el grado de impregnación de resina no estaba dentro de las estrictas tolerancias requeridas. Sólo los ejemplos 1 a 6 proporcionan tanto una buena conductividad como un buen rendimiento mecánico

Ejemplos 7 a 8

5 Se repitieron los ejemplos anteriores pero esta vez con disposiciones diferentes de rodillos de impregnación, implicando rodillos de pinzamiento que ejercen una presión de 36 kg por centímetro de anchura de las fibras conductoras y de este modo entran dentro del alcance de la presente invención. Los resultados, junto con una variedad de propiedades mecánicas empleadas ampliamente en la técnica, tales como resistencia al cizallamiento interestrato, resistencia a la rotura por tracción, tensión por orificio abierto y compresión después de impacto, se muestran a continuación en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Proceso	Resistencia (Ω)	ILSS	ILSS UD	UTS	OHT	CAI
7	Una etapa 1 x envoltura en S 3x pinzamiento	0,8	65	96	3250	769	260
8	Una etapa 3 x envoltura en S 1x pinzamiento	1,93	65	92	3194	801	-

10

Ejemplos 9 a 10

15 Se repitió el ejemplo 6 pero esta vez variando la velocidad de los rodillos con relación a la velocidad de las fibras conductoras y la resina pasando sobre ellos. Dicha variación se denomina en la técnica "ajuste" y puede ser positiva (si los rodillos se mueven más rápido que las fibras, o negativa (si los rodillos se mueven más lento que las fibras).

Los resultados se presentan a continuación en la tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Proceso	Resistencia (Ω)
9	Una etapa 3 x envoltura en S, ajuste negativo	1,40
10	Una etapa 3 x envoltura en S, ajuste positivo 1 %	1,14

20

Ejemplo 11

25 El ejemplo 6 se repitió de nuevo pero esta vez usando una resina de baja viscosidad que tiene una viscosidad de 241 Pa·s a 70 °C.

Los resultados se presentan a continuación en la tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	Proceso	Resistencia (Ω)
6	Una etapa 3 x envoltura en S	1,40
11	Una etapa 3 x envoltura en S, resina de baja viscosidad	0,93

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la fabricación de un preimpregnado que comprende alimentar una capa de fibras conductoras unidireccionales que tiene una achura definida, poner en contacto con una primera cara de las fibras una primera capa de resina que comprende resina termoendurecible, y comprimir la resina y fibras juntas pasando sobre uno o más rodillos de impregnación, en el que la presión ejercida sobre las fibras conductoras y la resina no excede de 40 kg por centímetro de la anchura de las fibras conductoras, estando la resina en una cantidad suficiente para que la resina entre en los intersticios de las fibras y deje una primera capa externa de resina esencialmente libre de fibras conductoras unidireccionales.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una segunda capa de resina que comprende resina termoendurecible se pone en contacto con la segunda cara de las fibras, comprimiendo la primera y segunda capas de resina junto con las fibras de modo que la resina entra en los intersticios de las fibras.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que los rodillos comprenden al menos una etapa de envoltura en S.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión ejercida sobre las fibras conductoras y la resina no excede 35 kg por centímetro de anchura, preferentemente no excede 30 kg por centímetro de anchura de las fibras conductoras.
- 25 5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina está soportada sobre papel de apoyo que tiene una compresibilidad de menos de $0,001 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^2$.
- 30 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fibras están bajo una tensión de desde 0,007 hasta 0,025 g por filamento, medida antes del contacto con la resina inmediatamente después de que la fibra deje su devanado o bobina inicial.
- 35 7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material particulado está dispersado dentro de la primera, y si está presente, la segunda, capa de resina.
- 40 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que al menos un 70% del material particulado está situado en la primera, y si está presente, la segunda, capas externas, después de la impregnación.
- 45 9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina tiene una viscosidad a 70 °C de menos de 300 Pa·s a una tasa de cizallamiento de 10 rad/s.
- 50 10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se aplica un ajuste positivo neto a los rodillos a un nivel de menos de un 5 %.
- 55 11. Un preimpregnado obtenible por el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 60 12. Un estratificado compuesto curado, obtenible curando a temperatura elevada un estratificado que comprende una pluralidad de preimpregnados de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende una pluralidad de capas estructurales de fibras conductoras unidireccionales separadas por capas intercaladas de resina curada.
- 65 13. Un estratificado curado de acuerdo con la reivindicación 12, en el que las capas intercaladas tienen un grosor promedio de desde 10 a 60 micrómetros.
14. Un material compuesto curado de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en el que la proporción del grosor total de las capas estructurales con respecto al grosor total de las capas intercaladas en el estratificado compuesto curado es de desde 10:1 hasta 3:1.
15. Un preimpregnado de tipo lámina que comprende una capa estructural de fibras conductoras unidireccionales empaquetadas que comprende resina termoendurecible en los intersticios, y una primera capa de resina externa que comprende resina termoendurecible, que cuando se forman capas con al menos otro preimpregnado de este tipo y se cura a temperatura elevada, produce un material compuesto de tipo lámina curado que comprende capas estructurales curables de fibras conductoras unidireccionales empaquetadas que tienen superficies superiores e inferiores onduladas, en general, estando separadas las capas estructurales separadas por una intercapa de resina, siendo las ondulaciones tales que existen puntos de contacto entre capas estructurales adyacentes.
16. Un material compuesto de tipo lámina que comprende capas estructurales curadas de fibras conductoras unidireccionales rotas que tienen superficies superiores e inferiores ondulantes, separadas por una intercapa de resina, siendo las ondulaciones tales que existen puntos de contacto entre capas estructurales adyacentes.
17. Un preimpregnado de tipo lámina de acuerdo con la reivindicación 15 o un material compuesto de tipo lámina de

acuerdo con la reivindicación 16, en el que las intercapas de resina tienen un grosor promedio de desde 10 hasta 60 micrómetros.

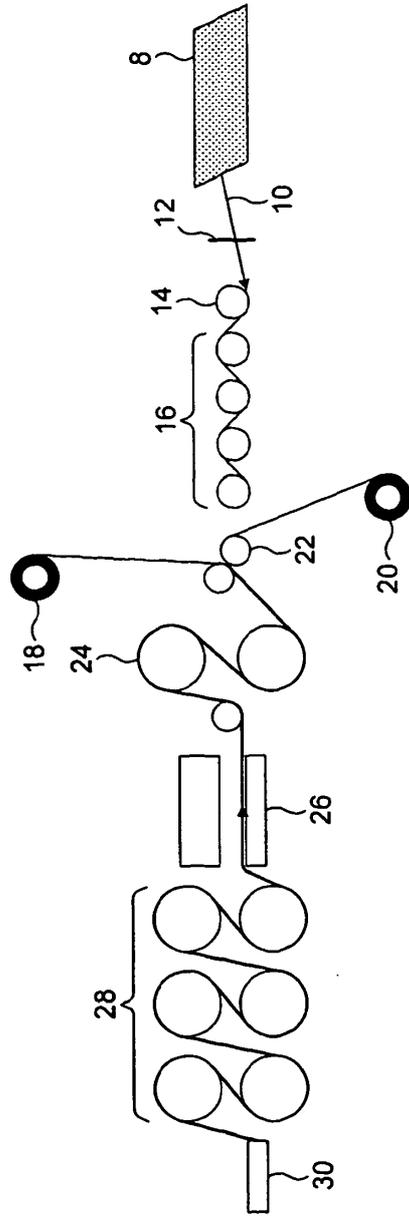


FIG. 1

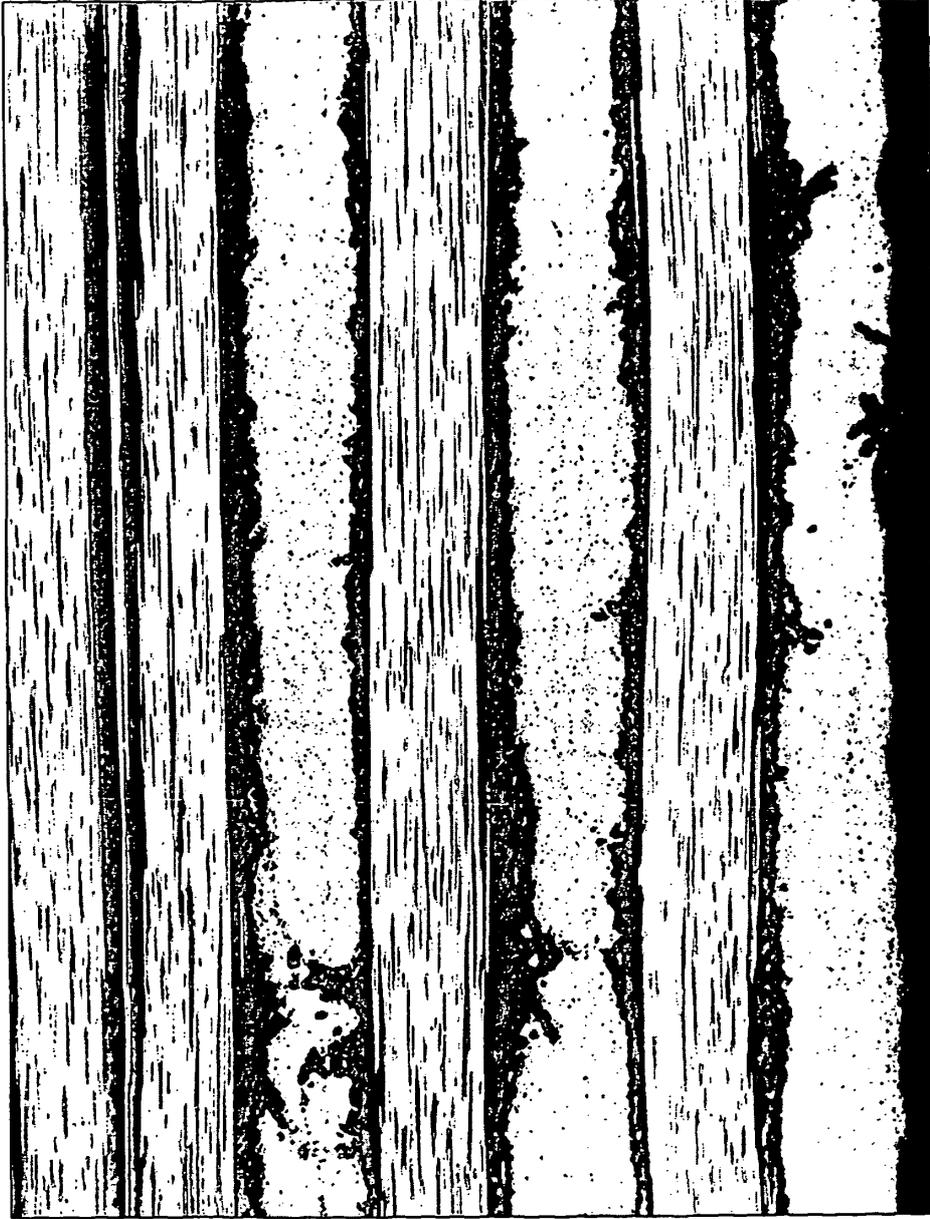


FIG. 2



FIG. 3



FIG. 4



FIG. 5