

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 538**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/04** (2006.01)  
**C08J 5/04** (2006.01)  
**C08J 5/24** (2006.01)  
**B29C 70/02** (2006.01)  
**B29C 70/88** (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 10737373 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2445713**

54 Título: **Mejoras en materiales compuestos**

30 Prioridad:

**26.06.2009 GB 0911035**

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

**19.07.2013**

73 Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES LTD. (100.0%)  
Ickleton Road  
Duxford, Cambridge CB22 4QD, GB**

72 Inventor/es:

**ELLIS, JOHN;  
FISSET, EMILIE;  
TILBROOK, DAVID y  
MACKENZIE, PAUL**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 414 538 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

Mejoras en materiales compuestos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a 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 en 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 preimpregnado 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 está esencialmente libre de fibras conductoras unidireccionales, que cuando se cura a temperatura elevada, produce un material compuesto curado que comprende una capa estructural curada de fibras conductoras unidireccionales empaquetadas y una primera capa de resina curada externa que comprende fibras conductoras unidireccionales dispersadas dentro.

55

60

En otro aspecto, la invención se refiere a un preimpregnado 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 cura a temperatura elevada, produce un material compuesto curado que comprende una capa estructural curada de fibras conductoras unidireccionales empaquetadas y una primera capa de resina curada externa que comprende fibras conductoras unidireccionales dispersadas dentro.

65

5 La presencia de fibras conductoras en la primera capa externa tiene el efecto de que, cuando se apilan juntas una pluralidad de dichos preimpregnados, produciendo una pila de preimpregnado que comprende una pluralidad de capas de fibras conductoras separadas por capas intercaladas de resina, y curando a continuación para formar un compuesto estratificado, se obtiene una conductividad mucho mayor en la dirección z. Se cree que esto es debido a un efecto puente, con las fibras dispersadas en la capa intercalada, lo que proporciona contactos eléctricos entre las capas de fibras.

10 Adicionalmente, el intercalado de resina formado de la primera capa externa proporciona las ventajas en el rendimiento mecánico asociadas con un intercalado libre de fibras, a pesar de la presencia de la dispersión de las fibras unidireccionales conductoras.

15 Por tanto, en un segundo aspecto, la invención se refiere a un estratificado compuesto curado, que comprende una pluralidad de capas de fibras conductoras unidireccionales separadas por capas de resina curada que comprende fibras conductoras unidireccionales dispersadas dentro.

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

20 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.

25 Típicamente, la orientación de las fibras variará en todo el estratificado, por ejemplo, disponiendo las fibras en capas de fibras unidireccionales 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.

30 Se pueden añadir componentes adicionales al estratificado según se desee y de acuerdo con las aplicaciones destinadas.

De forma conveniente, las fibras unidireccionales conductoras en la primera capa externa son de la población de la capa estructural capa de fibras conductoras unidireccionales empaquetadas en el preimpregnado no curado.

35 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 migración de fibras en la capa intercalada, por ejemplo durante el curado, se puede proporcionar un material compuesto conductor con el rendimiento mecánico de un material compuesto intercalado uniforme tradicional.

40 Se entenderá que el material compuesto curado que tiene la capa de resina que comprende fibras unidireccionales dispersadas dentro se puede generar por la rotura controlada de las fibras empaquetadas del preimpregnado durante su fabricación. La rotura controlada da lugar a una migración de fibras seleccionadas en la primera capa externa, en vez de permanecer como una capa estructural distinta. Se cree que esto se produce durante las etapas iniciales de un proceso de curado térmico, cuando la viscosidad de la resina disminuye drásticamente antes de que se inicie el curado y el material puede migrar bajo las condiciones correctas.

50 Por tanto, reorganizando eficazmente la situación de las fibras conductoras unidireccionales, no es necesario incluir materiales adicionales y se pueden lograr mejoras considerables en la conductividad sin incrementar necesariamente el peso del estratificado.

55 También se ha descubierto que, preparando el preimpregnado no curado de modo que el material particulado esté incluido en la resina, se conduce dentro de la estructura de las fibras conductoras unidireccionales empaquetadas, lo que provoca dicha rotura controlada. Con del curado, mientras la temperatura aumenta y la resina se vuelve inicialmente menos viscosa, el material particulado se vuelve móvil y las partículas previamente conducidas dentro de las fibras empaquetadas tienen una tendencia a moverse fuera de las fibras empaquetadas, arrastrando algunas fibras dentro de la primera capa externa, o capa intercalada.

60 Por tanto, preferentemente, el preimpregnado comprende material particulado situado en la primera capa externa y dentro de una región de la capa estructural adyacente a la primera capa externa. Típicamente, de un 2 a un 70 % en peso estará situada en la capa estructural, el resto en la primera capa externa, preferentemente de un 5 a un 40 % en peso.

65 Asimismo, preferentemente el estratificado compuesto curado comprende material particulado situado en las capas intercaladas. Típicamente, al menos un 70 % en peso del material particulado está en las capas intercaladas.

Por tanto, típicamente las capas intercaladas implicarán una fase continua de resina tanto con material particulado

como con fibras conductoras dispersadas dentro.

Se ha descubierto que el material particulado que tiene un tamaño de partícula medio próximo al del diámetro de las fibras unidireccionales es particularmente eficaz para penetrar y adentrarse en las fibras unidireccionales empaquetadas. Si el material particulado es demasiado pequeño, entonces fluirá en los intersticios sin provocar la rotura de las fibras, y si es demasiado grande no podrá romper las fibras y simplemente se filtrará y se acumulará en la superficie de las fibras. Por tanto, preferentemente, la proporción del tamaño de partícula medio del material particulado con respecto al diámetro medio de las fibras unidireccionales empaquetadas en el preimpregnado es de 4:1 a 1:4, preferentemente de 3:1 a 1:3, preferentemente de 2:1 a 1:2, más preferentemente de 1,5:1 a 1:1,5.

Se ha descubierto que las partículas esféricas penetran más eficazmente las fibras empaquetadas. Por tanto, preferentemente, el material particulado tiene una esfericidad mayor de 0,6, preferentemente mayor de 0,7, más preferentemente mayor de 0,8.

Típicamente, el material particulado está presente a un nivel de desde un 3 a un 40 % en peso, basándose en el contenido en resina total, preferentemente de un 10 a un 30 % 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.

En una realización preferente, el preimpregnado comprende una segunda capa externa que forma la cara del preimpregnado no formada por la primera capa externa. Normalmente, la segunda capa externa será de la misma composición que la primera capa externa y preferentemente también será del mismo grosor que la primera capa externa. En esta realización, una primera y una segunda capa externa se combinan para formar una capa intercalada cuando se apilan juntos una pluralidad de dichos preimpregnados.

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  $\Omega$ , siendo posible preferentemente menos de 2  $\Omega$ , menos de 1  $\Omega$ , o incluso menos de 0,5  $\Omega$ , medida en la dirección z de acuerdo con el método de prueba descrito a continuación. Materiales compuestos similares con fibras no conductoras en las capas intercaladas pueden tener una resistencia eléctrica mucho mayor, por ejemplo estratificados bien ordenados que tienen capas bien definidas de fibra y resina.

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.

Aunque varias fibras estructurales migran desde las empaquetadas a la capa intercalada durante el curado, esto no tiene un efecto significativo en el grosor de la capa estructural, debido al número generalmente pequeño de fibras que migran. Por lo tanto, la proporción del grosor de las fibras empaquetadas en el preimpregnado con relación al grosor de la primera, y si está presente la segunda, capa externa, también es de 10:1 a 3:1. En vista de la migración de fibras durante el curado, el límite físico entre las fibras empaquetadas y la primera capa externa en el preimpregnado estará definido más claramente que el límite físico entre las capas de fibras conductoras y las capas intercaladas en el estratificado curado.

Por tanto, en vista de lo anterior, se puede asumir que las capas en el estratificado curado están definidas por las capas en los preimpregnados no curados. Por ejemplo, si los preimpregnados comprenden una capa de fibras de 220  $\mu\text{m}$  de grosor con una primera y segunda capa externa de 20  $\mu\text{m}$  cada una, las capas intercaladas en el estratificado resultante se definen en el presente documento como de 40  $\mu\text{m}$  de grosor. Durante el curado se puede producir una pequeña cantidad de expansión o contracción dimensional del grosor, por lo que esto se debe tener en cuenta de una manera proporcional en la suposición anterior.

Se ha descubierto que sólo se necesita que migre una pequeña cantidad de fibras unidireccionales conductoras dentro de la capa intercalada para proporcionar incrementos significativos en la conductividad. Adicionalmente, demasiadas fibras en la capa intercalada provocarán que la capa pierda su carácter de intercalada y puede dar como resultado una reducción en la resistencia mecánica. Por tanto, preferentemente, las capas intercaladas comprenden desde un 1 hasta un 50 % en volumen de las fibras unidireccionales conductoras, preferentemente desde un 1 hasta un 40 %, más preferentemente desde un 5 hasta un 30 %, lo más preferentemente desde un 10 hasta un 20 %.

La resinas de las capas estructurales o las capas intercaladas comprenden 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.

5 En una realización preferente, la resina en las capas estructurales es de la misma composición que en las capas intercaladas.

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.

10 Típicamente, las fibras en la capa estructural tendrán una sección transversal circular o casi circular con un diámetro en el intervalo de desde 3 hasta 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente desde 5 hasta 12  $\mu\text{m}$ . Puesto que es preferente que las fibras en la capa intercalada sean de la misma población que las de la capa estructural, típicamente también tiene un diámetro en el intercalados de desde 3 hasta 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente desde 3 hasta 12  $\mu\text{m}$ .

15 Como se analiza anteriormente, se cree que la naturaleza alterada del preimpregnado es de una importancia clave en la posterior migración de las fibras conductoras dentro de la primera capa externa o capa intercalada.

20 Se ha descubierto que una forma eficaz de lograr esta rotura es empleando un método de fabricación de preimpregnado en el que la resina que va a entrar en los intersticios de las fibras empaquetadas sea la misma resina que forma la primera capa externa.

25 Por tanto, en otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para la fabricación de un preimpregnado como se define en el presente documento que comprende alimentar continuamente una capa de fibras conductoras unidireccionales, 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 lo suficiente para que la resina entre en los intersticios de las fibras y estando la resina en una cantidad suficiente para que la resina deje una primera capa externa de resina esencialmente libre de fibras conductoras unidireccionales.

30 Preferentemente, una segunda capa de resina que comprende resina termoendurecible se pone en contacto con una segunda cara de las fibras, típicamente al mismo tiempo que la primera capa, comprimiendo la primera y segunda capas de resina junto con las fibras 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.

35 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 parcial del material particulado de modo que el material particulado se conduce dentro de la estructura de las fibras, rompiendo su estructura, incrustándose algunas partículas en la región externa de las fibras.

40 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 material particulado, típicamente partículas más endurecidas. Esta segunda etapa esta destinada simplemente a apartar la resina que incluye material particulado para producir un preimpregnado en capas uniforme. En la técnica anterior se considera que este proceso en dos etapas es deseable porque puede producir estratificados bien ordenados con capas bien definidas de fibra y resina.

45 Se ha descubierto que se pueden obtener resultados superiores si se lleva a cabo la impregnación de la resina pasando la resina y las fibras sobre uno o mas rodillos de impregnación en los que la presión ejercida sobre las fibras conductoras y la resina no excede de 40 kg por centímetro de la anchura de la capa de fibras conductoras.

50 Se cree que las presiones de impregnación altas convencionales en la técnica, cuando se aplican a un proceso en una etapa, inducen un grado de rotura demasiado alto. Por tanto, la rotura controlada deseada puede surgir por la combinación de un proceso de impregnación en una etapa y las bajas presiones implicadas.

55 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 las disposiciones "prensado" simple y "envoltura en S".

60 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.

65 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.

5 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.

10 Por tanto, la presión ejercida sobre las fibras conductoras y la resina preferentemente no excede de 40 kg por centímetro de ancho de la capa de fibra conductora, más preferentemente no excede de 35 kg por centímetro, más preferentemente no excede de 30 kg por centímetro.

15 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.

20 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.

25 Se ha descubierto que los rodillos de envoltura en S 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.

30 Preferentemente, también 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.

35 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.

40 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.

45 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.

50 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  $0,001 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

60 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.

Ahora se ilustrará la invención, a modo de ejemplo, y con referencia a las siguientes figuras en las que:

65 La figura 1 es una imagen de una sección a través de un estratificado curado intercalado de la técnica anterior.

La figura 2 es una vista en primer plano de la imagen de la figura 1.

La figura 3 es una imagen de una sección a través de un estratificado curado de acuerdo con la presente invención.

La figura 4 es una imagen de una sección a través de otro estratificado curado de acuerdo con la invención.

5

La figura 5 es una vista en primer plano de la imagen de la figura 3.

La figura 6 es una vista en primer plano de la imagen de la figura 4.

## 10 Ejemplos

Se fabricó el preimpregnado de la presente invención siguiendo proceso de funcionamiento estándar para el mezclado, formación de película y preimpregnado de resinas. 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 8  $\mu\text{m}$  de diámetro. Se emplearon dos lotes de partículas, siendo el primero Micropan 777 PA6, de Alchimica con una esfericidad alta y siendo el segundo Orgosol 1002, de Arkema y con una esfericidad baja. Para el ejemplo comparativo, se usaron versiones de partículas de 20  $\mu\text{m}$  de las de Arkema que tenían una esfericidad alta.

20

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  $^{\circ}\text{C}$ ) 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.

25

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  $^{\circ}\text{C}$ ) 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  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  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.

30

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. 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  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  siendo 138  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  en total. El grado de peso superficial de fibra del preimpregnado es de 268  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  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  $\mu\text{m}$  de diámetro en una estopa de fibra de carbono IMA.

40

El tipo de fibra de carbono IMA tiene una masa por unidad de longitud nominalmente de 0,445  $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$ . 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  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ . 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.

50

Se envió la resina / fibra / capa de resina, la "red de preimpregnado" a través de la línea de preimpregnado en envoltura en S. Se calentó la zona de impregnación hasta una temperatura adecuada para este sistema de resina (120  $^{\circ}\text{C}$ ) 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.

55

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  $^{\circ}\text{C}$ ), 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 papel desprendible de recubrimiento por una capa protectora de polietileno lisa.

60

A continuación se usó el preimpregnado para fabricar un estratificado de tejido 12  $0^{\circ}/90^{\circ}$  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  $^{\circ}\text{C}$  /

65

minuto hasta 180 °C durante un curado de 2 horas, a continuación enfriado hasta temperatura ambiente, todo bajo ~6 bar ( $6 \times 10^5$  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 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 impacto (CAI), de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación. Los resultados de las pruebas de resistencia y CAI se muestran a continuación en la tabla 1. El ejemplo comparativo A queda fuera del alcance de la invención.

#### 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 30 V / 2 A 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 de forma habitual.

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.

Tabla 1

Ejemplo	Proceso	Tamaño de partícula (µm)	Esfericidad	Resistencia (Ω)	Profundidad de indentación 25J (mm)	Área de deslam. 25J (cm <sup>2</sup> )	CAI 25J (MPa)	CAI BVID 1 mm (MPa)
A	Dos etapas	20	alta	7,0	0,21	8,1	289	214
1	Envoltura en S de una etapa	8	alta	0,5	0,23	6,7	279	208
2		8	alta	0,4	-	-	-	-
3		8	alta	0,5	0,21	10,1	245	206
4	Envoltura en S de una etapa	8	baja	4,6	-	-	-	-
5		8	baja	3,4	-	-	-	-
6		8	baja	4,3	-	-	-	-

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.

Volviendo a la figuras, la figura 1 muestra una imagen de una sección transversal de un estratificado compuesto intercalado de la técnica anterior. Se puede observar que las capas de fibra uniformes están intercaladas con capas de resina uniformes. La figura 2 muestra un primer plano de la imagen de la figura 1 que muestra claramente una capa intercalada que comprende resina y partículas más endurecidas pero libre de fibras.

La figura 3 muestra una imagen de una sección transversal de un estratificado compuesto de acuerdo con la invención. Se puede observar claramente que el estratificado comprende capas de fibras unidireccionales 10 que pasan dentro de la página y fibras unidireccionales 12 que pasan a través de la página. Separando las capas de fibra 10, 12 están capas intercaladas 14 que comprenden una fase continua de resina dispersada con partículas más endurecidas y fibras unidireccionales. Se puede observar que las capas de fibra 10, 12 se han roto para que parte migren dentro de la capa intercalada durante el curado. La figura 4 muestra una imagen de otro estratificado compuesto de acuerdo con la invención.

La figura 5 muestra una imagen en primer plano de una capa intercalada de un estratificado curado de acuerdo con el ejemplo 4 de acuerdo con la invención. Se pueden observar las fibras unidireccionales 20 que pasan dentro de la página junto con las fibras unidireccionales 22 a través de la página. La región por debajo de la línea en la dirección de X se define para que sea la capa intercalada por referencia a la interfase bien definida entre las fibras y la resina en el preimpregnado no curado. Se pueden observar partículas más endurecidas 24 dispersadas dentro de resina continua junto con algunas fibras unidireccionales 20. Incluso con una pequeña cantidad de fibras conductoras en el intercalado, se logran conductividades sorprendentemente altas.

La figura 6 muestra un primer plano de una capa intercalada de otro estratificado curado de acuerdo con el ejemplo 1 de acuerdo con la invención. Como para la figura 5, se hace una distinción entre la capa de fibra en dirección Y por encima de la línea, y la capa intercalada en dirección X por debajo de la línea por referencia para la localización de la interfase bien definida presente en el preimpregnado curado correspondiente. En este caso, se pueden observar que las partículas más endurecidas 26 tiene el mismo tamaño de partícula que el diámetro de las fibras unidireccionales 20. La capa intercalada comprende una dispersión tanto de partículas más endurecidas 26 como de fibras unidireccionales 20.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un preimpregnado 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, y que está esencialmente libre de fibras conductoras unidireccionales, que cuando se cura a temperatura elevada, produce un material compuesto curado que comprende una capa estructural curada de fibras conductoras unidireccionales empaquetadas y una primera capa de resina curada externa que comprende fibras conductoras unidireccionales dispersadas dentro.
- 10 2. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las fibras unidireccionales conductoras en la primera capa externa son de la población de la capa estructural capa de fibras conductoras unidireccionales empaquetadas en el preimpregnado.
- 15 3. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende material particulado situado en la primera capa externa y dentro de una región de la capa estructural adyacente a la primera capa externa.
- 20 4. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la proporción del tamaño de partícula medio del material particulado con respecto al diámetro medio de las fibras unidireccionales empaquetadas en el preimpregnado es de 4:1 a 1:4, preferentemente de 3:1 a 1:3, más preferentemente de 2:1 a 1:2, lo más preferentemente de 1,5:1 a 1:1,5.
- 25 5. Un preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que el material particulado tiene una esfericidad de más de 0,6.
- 30 6. Un preimpregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el material particulado típicamente está presente en un nivel de desde un 3 hasta un 40 % en peso, en base al contenido de resina total.
- 35 7. Un preimpregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una segunda capa externa de resina esencialmente libre de fibras conductoras unidireccionales, que forman la cara del preimpregnado no formada por la primera capa externa.
- 40 8. Un preimpregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción del grosor de las fibras empaquetadas en el preimpregnado con relación al grosor de la primera, y si está presente la segunda, capa externa, es de 10:1 a 3:1.
- 45 9. Un preimpregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina en la capa estructural es de la misma composición que en la primera capa externa.
- 50 10. Un estratificado compuesto curado, obtenible curando a temperatura elevada un estratificado que comprende una pluralidad de preimpregnados de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una pluralidad de capas de fibras conductoras unidireccionales separadas por capas intercaladas de resina curada que comprenden fibras conductoras unidireccionales dispersadas dentro.
- 55 11. Un material compuesto curado de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende material particulado del que al menos un 70 % en peso está en las capas intercaladas.
- 60 12. Un material compuesto curado de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que las capas intercaladas comprenden desde un 1 hasta un 50 % en volumen de las fibras unidireccionales conductoras, preferentemente desde un 1 hasta un 40 % en volumen, más preferentemente desde un 5 hasta un 30 %, lo más preferentemente desde un 10 hasta un 20 %.
- 65 13. Un proceso para la fabricación de un preimpregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende alimentar continuamente una capa de fibras conductoras unidireccionales, poner en contacto con una primera cara de las fibras una primera capa de resina que comprende resina termoendurecible, y comprimir la resina y las fibras juntas y estando la resina en 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.
14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que una segunda capa de resina que comprende resina termoendurecible se pone en contacto con la segunda cara de las fibras, típicamente al mismo tiempo que la primera capa, 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. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en el que el material particulado está dispersado dentro de la primera, y si está presente la segunda, capa de resina, y después de la compresión, la resina se fuerza dentro de los intersticios y se produce la filtración parcial del material particulado de modo que el

material particulado se conduce dentro de la estructura de las fibras, rompiendo su estructura, incrustándose algunas partículas en la región externa de las fibras.

- 5 16. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que la capa de fibras conductoras tiene una anchura definida y se comprimen la resina y las fibras 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.



FIG. 1

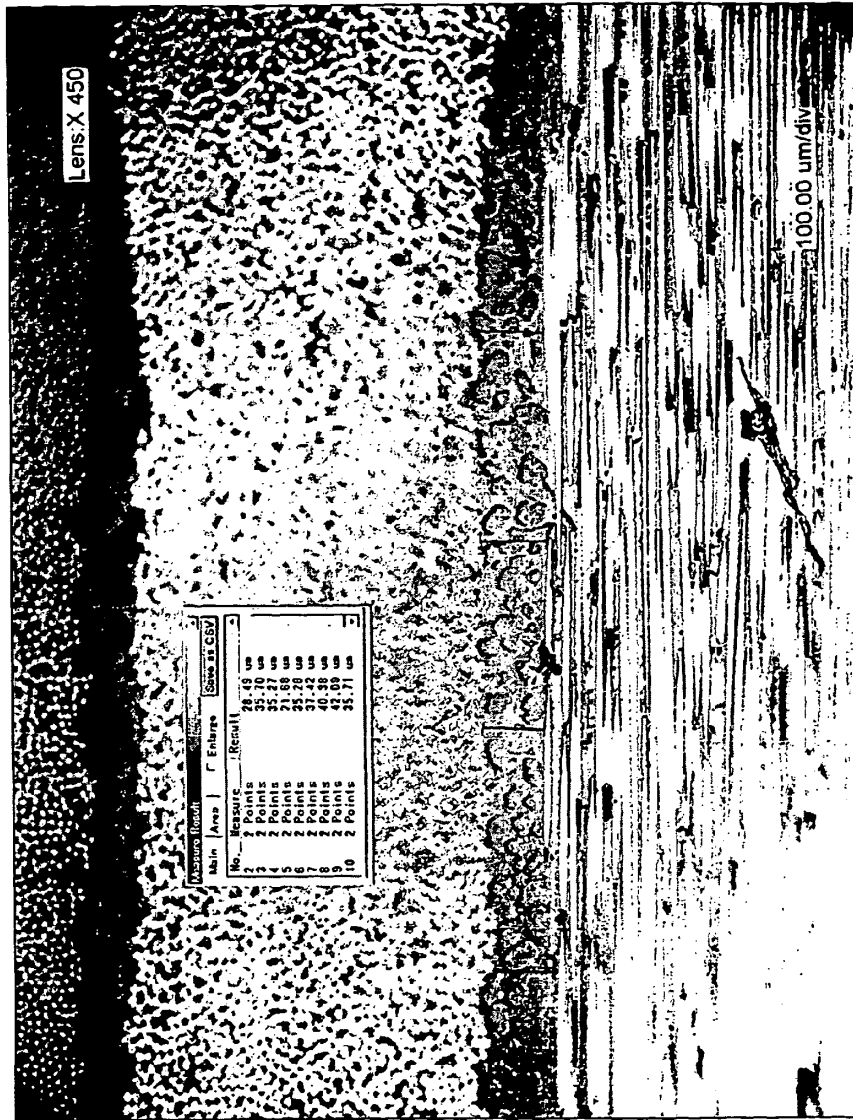


FIG. 2

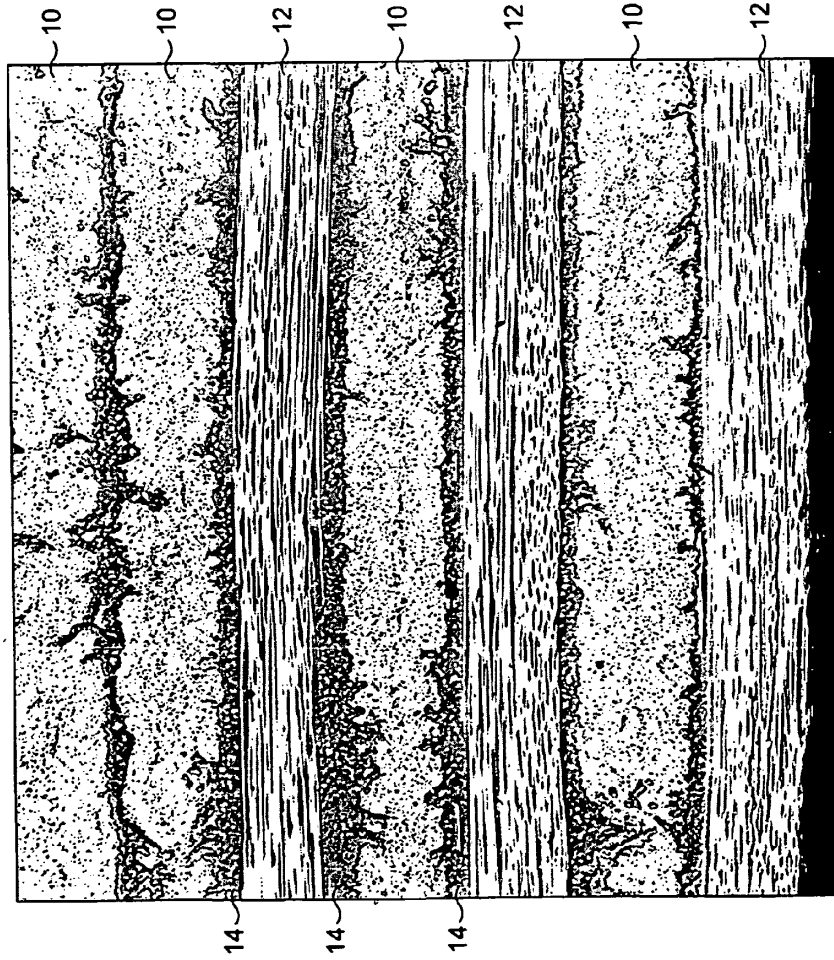


FIG. 3

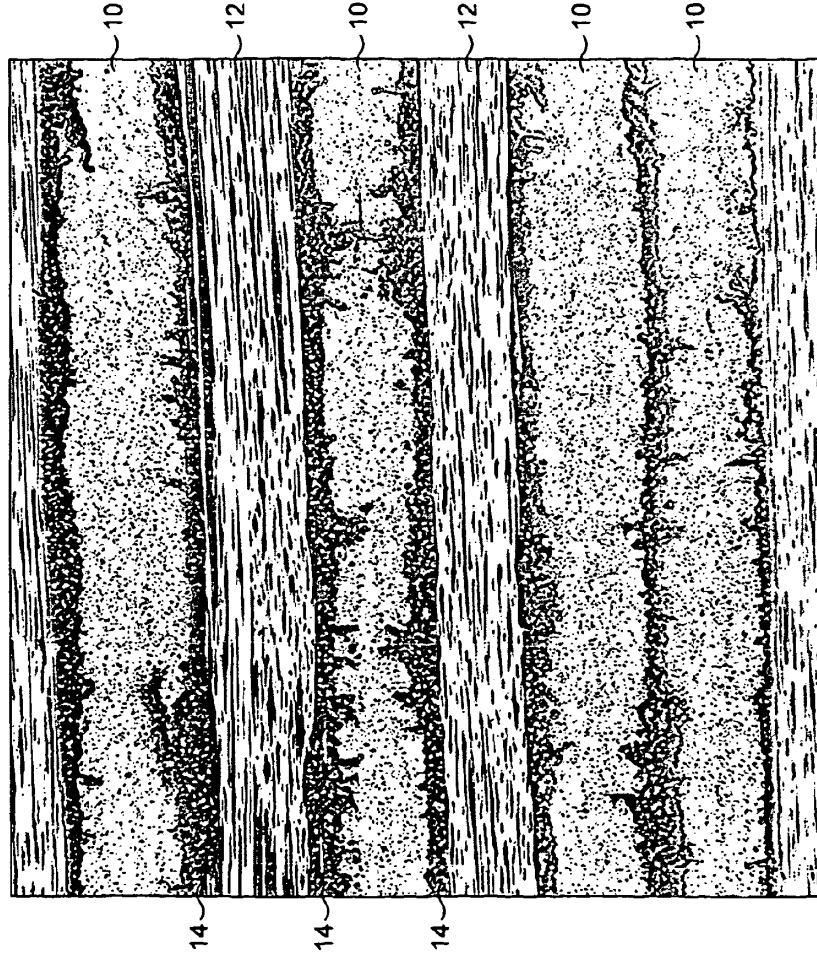


FIG. 4

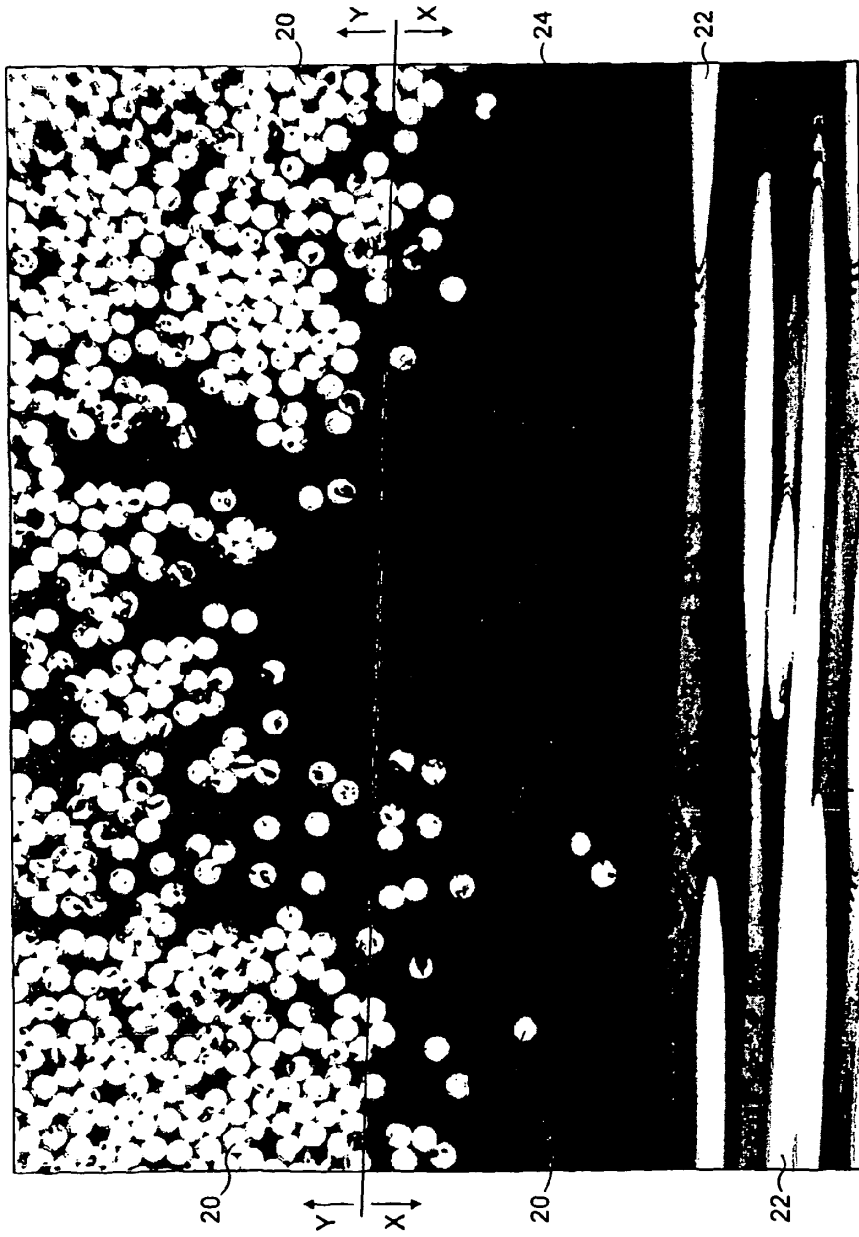


FIG. 5



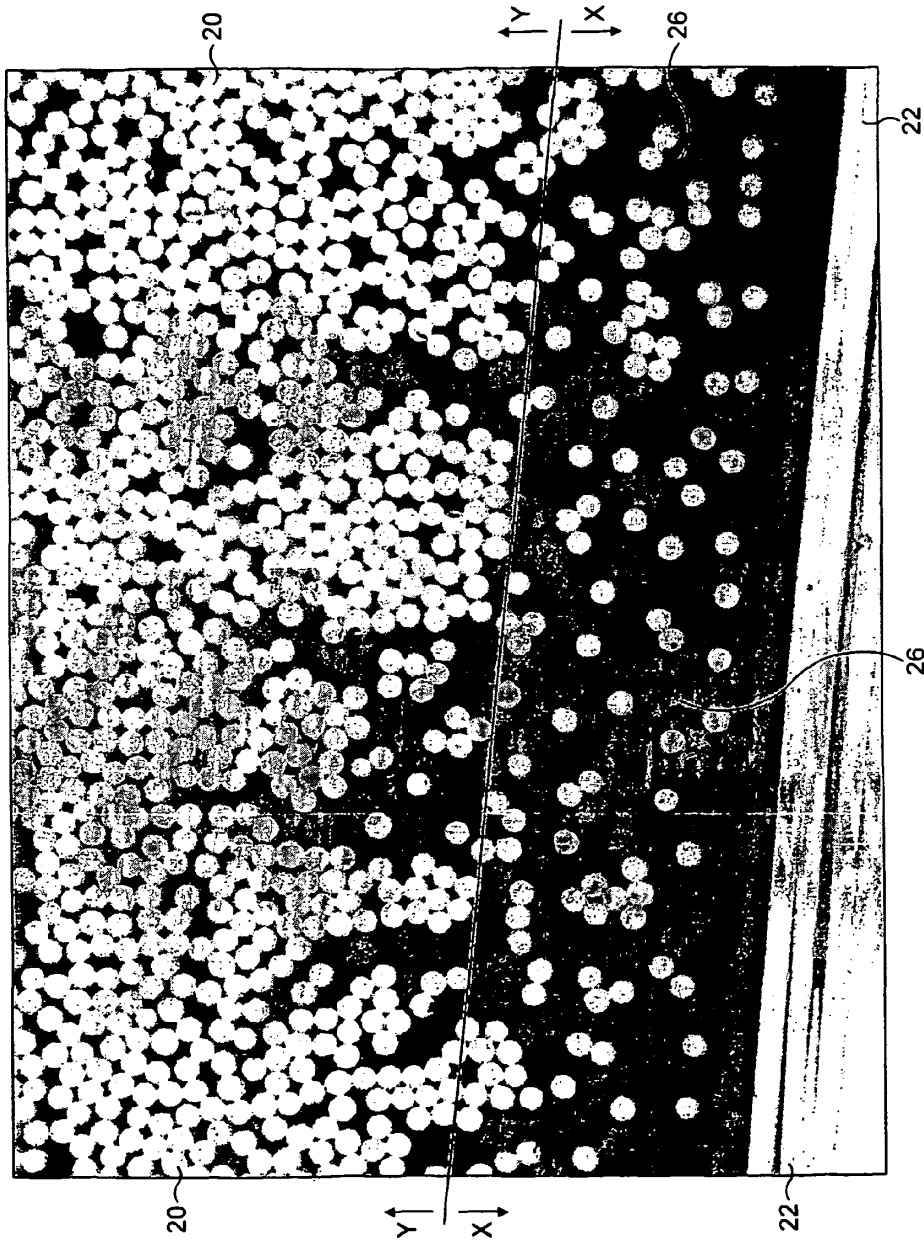


FIG. 6