

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 946**

51 Int. Cl.:

B32B 5/02 (2006.01)

B64D 45/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2009 E 09725586 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2271486**

54 Título: **Materiales compuestos mejorados**

30 Prioridad:

28.03.2008 GB 0805640

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

10.03.2014

73 Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)
Duxford
Cambridge CB2 4QD, GB**

72 Inventor/es:

**SIMMONS, MARTIN y
CAWSE, JOHN LESLIE**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 446 946 T3

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

DESCRIPCIÓN

Materiales compuestos mejorados

- 5 La presente invención se refiere a materiales compuestos, y particularmente a materiales compuestos reforzados con fibra recubierta que exhiben una conductividad eléctrica aumentada.

10 Los materiales compuestos se usan cada vez más en aplicaciones estructurales en muchos campos debido a sus atractivas propiedades mecánicas y bajo peso en comparación con metales. Los materiales compuestos consisten en la estratificación de materiales para proporcionar un material de tipo laminado estructuralmente ventajoso. Sin embargo, aunque la conductividad eléctrica es uno de los atributos más obvios de los metales, los materiales compuestos basados en refuerzos de fibra (tales como películas adhesivas, películas de superficie y materiales preimpregnados (preimpregnados)), generalmente tienen una conductividad eléctrica mucho menor.

15 Los materiales compuestos convencionales consisten habitualmente en una fase de refuerzo, que comprende generalmente fibras continuas o discontinuas, y una fase de matriz, generalmente un polímero termoestable o termoplástico. La mayoría de polímeros de matriz de primera generación antiguos para la fabricación de materiales compuestos eran por naturaleza quebradizos, y por lo tanto ha sido necesario desarrollar versiones más endurecidas. Los materiales compuestos usados como estructuras primarias en aplicaciones aeroespaciales tienden a ser materiales endurecidos de la llamada segunda o tercera generación

25 Existe la necesidad particular de materiales compuestos que exhiban conductividad eléctrica para varias aplicaciones. Estas aplicaciones incluyen el uso para la protección contra rayos, disipación electrostática (DES) e interferencia electromagnética (IEM). Los materiales compuestos existentes, tales como aquellos basados en fibras de carbono, tienen cierta conductividad eléctrica que está habitualmente asociada a la naturaleza gráfica de los filamentos de carbono. Sin embargo, el nivel de conductividad eléctrica es insuficiente para proteger al material compuesto de los efectos dañinos de fuertes descargas eléctricas tales como un rayo.

30 Los materiales compuestos endurecidos de segunda generación representan una mejora frente a los materiales de primera generación anteriores debido a la incorporación de fases endurecedoras al material de matriz. La conductividad eléctrica mejorada se introduce comúnmente en estos materiales por diversos medios. Esto incluye la incorporación de metales al conjunto mediante láminas expandidas, mallas metálicas o alambres entretejidos. Los metales típicos usados con este fin incluyen aluminio, bronce y cobre. Estos materiales compuestos pueden proporcionar una mejor conductividad eléctrica. Sin embargo, son generalmente pesados y tienen propiedades mecánicas y estéticas significativamente degradadas. Estos materiales compuestos se encuentran habitualmente en la primera o segunda hoja de material, y por lo tanto a menudo dan como resultado un mal acabado superficial global.

40 En caso de un rayo sobre materiales compuestos de segunda generación, el daño está normalmente limitado a la capa protectora superficial. La energía del rayo es típicamente suficiente para vaporizar parte del metal y quemar un pequeño orificio en la malla u otra capa protectora. El daño al material compuesto subyacente puede ser mínimo, al estar limitado a la hoja o dos hojas superiores. No obstante, después de dicho rayo, sería necesario recortar la zona dañada y sustituirla por protección metálica reciente y, si se requiere, material compuesto reciente.

45 Como ya se ha mencionado, los materiales con fibras de carbono poseen cierta conductividad eléctrica. Sin embargo, la ruta de conductividad es solo en la dirección de las fibras, con capacidad limitada de disipación de la corriente eléctrica en direcciones ortogonales al plano del refuerzo de fibra (la dirección z). Los materiales reforzados con carbono comprenden a menudo una estructura interfiliar que comprende a menudo una capa de resina de algún tipo, lo que da como resultado una conductividad inherentemente baja en la dirección z debido a las propiedades de aislamiento eléctrico del interfoliado. El resultado de dicha disposición puede conducir a efectos desastrosos cuando es alcanzada por un rayo, ya que la descarga eléctrica puede entrar en el interfoliado, volatilizar la resina del mismo y causar deslaminación masiva y penetración a través del material compuesto.

55 Se han usado otras partículas conductoras tales como negro de carbono, polipirrol, nanofibras de carbono y mezclas de la mismas solo como aditivos en materiales compuestos, pero no se ha mostrado que mejoren la resistencia al daño causado, por ejemplo, por un rayo.

60 La adición de partículas recubiertas con metal a preimpregnados de tipo interfiliar se ha mostrado que es eficaz en la reducción del daño causado por un rayo en un material compuesto, pero el daño a la superficie y hojas inferiores puede reducirse aún más.

65 Los denominados materiales compuestos endurecidos de tercera generación están basados en tecnología interfiliar en que se alternan capas resinosas con hojas reforzadas con fibra, y proporcionan protección contra impactos. Sin embargo, estas capas de resina actúan como aislante eléctrico y por lo tanto la conductividad eléctrica en la dirección z del material es mala (concretamente, ortogonal a la dirección de las fibras). Los rayos sobre el material compuesto pueden dar como resultado un fallo catastrófico del componente, abriéndose un orificio a través de un

laminado de múltiples hojas.

Por lo tanto, la presente invención persigue proporcionar un material compuesto que tenga propiedades de conductividad eléctrica mejoradas en comparación con los intentos previos descritos en la presente memoria, y que
5 tenga poco o ningún peso adicional en comparación con un material compuesto estándar. La presente invención persigue también proporcionar un material compuesto que tenga conductividad eléctrica mejorada sin menoscabo del rendimiento mecánico del material. La presente invención persigue adicionalmente proporcionar un método de preparación del material compuesto que tiene propiedades de conductividad eléctrica mejoradas.

10 Es un objetivo adicional proporcionar un material compuesto tolerante a rayos que sea conveniente para fabricación, uso y reparación.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un material compuesto que comprende:

15 i) un preimpregnado que comprende al menos una resina polimérica y al menos un refuerzo fibroso conductor;

ii) partículas conductoras eléctricas dispersadas en la resina polimérica; y

20 iii) una capa superior de fibra de carbono recubierta con metal que comprende un componente de resina adicional, en la que el metal comprende uno o más metales seleccionados de níquel, cobre, oro, platino, paladio, indio y plata.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un material compuesto que comprende las etapas de:

25 i) proporcionar un preimpregnado que comprende al menos una resina polimérica y al menos un refuerzo fibroso conductor;

ii) dispersar partículas conductoras eléctricas en la resina polimérica; y

30 iii) añadir una capa superior de fibra de carbono recubierta con metal que comprende un componente de resina adicional, en la que el metal comprende uno o más metales seleccionados de níquel, cobre, oro, platino, paladio, indio y plata.

35 La capa superior puede añadirse durante o después de la fabricación del preimpregnado y puede consolidarse en el sitio usando la adhesión proporcionada por la resina contenida en el preimpregnado.

Se ha encontrado que usar como hoja superior de preimpregnado partículas conductoras en una resina polimérica de un preimpregnado en combinación con una capa de fibra de carbono recubierta con metal que comprende un
40 componente de resina adicional, en la que el metal comprende uno o más metales seleccionados de níquel, cobre, oro, platino, paladio, indio y plata, proporciona una resistividad de volumen y resistividad de superficie reducidas y una conductividad eléctrica en dirección z mejorada a través del material compuesto. Adicionalmente, se ha encontrado que las partículas conductoras dispersadas en la formulación de resina y posteriormente preimpregnadas dan como resultado un preimpregnado que tiene características de manejo sustancialmente similares a un preimpregnado no modificado equivalente.

45 El uso de una capa de una fibra de carbono recubierta con metal que comprende un componente de resina adicional, en la que el metal comprende uno o más metales seleccionados de níquel, cobre, oro, platino, paladio, indio y plata, como capa superior del material compuesto preimpregnado que contiene partículas recubiertas con metal aumenta las propiedades de conductividad eléctrica del material compuesto preimpregnado. Esto hace al
50 material compuesto aún más resistente al daño que puede recibir por una descarga eléctrica fuerte tal como un rayo.

Las referencias a un material compuesto incluyen materiales que comprenden un refuerzo fibroso en que la resina polimérica está en contacto con la fibra pero no impregnada en la fibra. El término material compuesto incluye también una disposición alternativa en la que la resina se embebe parcialmente o se impregna parcialmente en la
55 fibra, conocido comúnmente en la técnica como preimpregnado. El preimpregnado puede tener también una capa de refuerzo fibrosa totalmente impregnada. El material compuesto puede incluir también materiales multicapa que tienen múltiples capas de fibra-resina-fibra.

Las referencias a "estructura interfoliar" hacen referencia al material multicapa que tiene una estructura de fibra-resina-fibra. El término "interfolar" hace referencia a la resina polimérica que está presente, e intercalada, entre las
60 capas de fibra. Las referencias a "grosor interfolar" son a la distancia media a través de la capa interfolar medida desde la superficie superior de la hoja de fibra inferior hasta la superficie inferior de la hoja de fibra superior. El grosor interfolar es por lo tanto equivalente al grosor de la capa de resina polimérica intercalada, y las referencias a grosor interfolar y grosor de resina polimérica son intercambiables.

65 Los términos entrecapa, capa de resina interfolar, capa de resina interlaminar y capa exenta de fibra como se usan

en la presente memoria son todos intercambiables, y hacen referencia a la capa de resina polimérica.

El término resina polimérica como se usa en la presente memoria hace referencia a un sistema polimérico.

5 El término “resina polimérica” y “sistema polimérico” se usan intercambiamente en la presente solicitud y hacen referencia a mezclas de longitudes de cadena de resinas que tienen longitudes de cadena variables. El término polimérico incluye por lo tanto una realización en la que las resinas presentes están en forma de una mezcla de resinas que comprende cualquier monómero, dímero, trímero o resina que tenga una longitud de cadena mayor de 3. La resina polimérica resultante, cuando se cura, forma una matriz reticulada de resina.

10 La resistividad de volumen hace referencia a la resistividad “bruta” o de “volumen” de un material semiconductor. Puede observarse que la referencia a una “resistividad de volumen inicial” se refiere a una resistividad en volumen de una resina polimérica antes de la adición de partículas conductoras. El valor en ohm·m es la resistencia inherente de un material dado. Se usa ohm·m (Ωm) para medir la resistividad de un material tridimensional. La resistividad eléctrica de volumen ρ de un material se define habitualmente por lo siguiente:

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

en la que;

20 ρ es la resistividad estática (medida en ohmios por metro),

R es la resistencia eléctrica de un espécimen uniforme del material (medida en ohmios),

25 l es la longitud del espécimen (medida en metros)

A es el área transversal del espécimen (medida en metros cuadrados).

30 En la presente invención, la resistividad de volumen se mide solo en la dirección z (a través del grosor del material compuesto). En cualquier caso, se refiere como resistividad “de volumen” ya que el grosor se toma siempre en consideración en el cálculo.

35 Se consigue el objetivo de la invención incorporando al preimpregnado una capa superior de fibra de carbono recubierta con metal que comprende un componente de resina adicional, en la que el metal comprende uno o más metales seleccionados de níquel, cobre, oro, platino, paladio, indio y plata, además de incorporar a la región interfoliar del preimpregnado una fracción de bajo volumen de partículas conductoras a un nivel totalmente insuficiente para conferir por sí mismas conductividad eléctrica a la resina polimérica (concretamente, en ausencia de fibra de carbono) a partir de la que se prepara el preimpregnado.

40 Además, se ha encontrado que la adición de partículas conductoras tales como partículas de carbono y esferas de vidrio recubiertas con plata al material compuesto, y también una capa superior de fibra de carbono recubierta con metal que comprende un componente de resina adicional, en la que el metal comprende uno o más metales seleccionados de níquel, cobre, oro, platino, paladio, indio y plata, reduce la resistividad de volumen y proporciona por lo tanto niveles de conductancia eléctrica que superan aquellos que podrían esperarse razonablemente.

45 Típicamente, la cantidad total de recubrimiento metálico está en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 65 % en peso de la fibra.

50 Puede usarse cualquiera de los metales níquel, cobre, oro, platino, paladio, indio y plata para recubrir la fibra de carbono, tanto solos como en combinación, pero se usa típicamente níquel para recubrir la fibra de carbono en combinación con uno o más metales seleccionados de cobre, oro, platino, paladio, indio y plata. Más típicamente, se usa un recubrimiento de cobre-níquel para recubrir la fibra de carbono.

55 La eficacia de la capa de fibra de carbono recubierta con metal es tal que el número total de hojas conductoras usadas en el conjunto compuesto puede reducirse, posibilitando por tanto limitar las hojas conductoras a la parte externa, donde la protección antirrayos es crucial. Además, cualquier daño causado por rayos está sustancialmente confinado a la hoja eterna debido a la conductividad aumentada del material compuesto de la invención.

60 El material compuesto de la invención es conveniente para fabricación porque los materiales parasitarios existentes son difíciles de manejar. En la invención, la capa de fibra de carbono puede incorporarse fácilmente al preimpregnado y podría suministrarse fácilmente, si fuera necesario, como un producto integral.

Adicionalmente, el acabado de superficie es bueno y el material compuesto de la invención puede procesarse como preimpregnado.

5 Es un beneficio adicional de la invención la conductividad térmica mejorada para el preimpregnado, que conduce a tiempos de calentamiento más rápidos y una mejor disipación del calor generado durante la exotermia de curado. Es un beneficio adicional más que la resistencia eléctrica del material compuesto es esencialmente invariable con la variación de temperatura.

10 La reducción de la resistividad de volumen y la mejora de la conductividad dan como resultado un rendimiento antirrayos mejorado. Esta mejora conseguida por la invención es por lo tanto sorprendente a la vista de los bajos niveles de partículas conductoras eléctricas empleadas y la alta resistividad eléctrica exhibida normalmente por la resina interfiliar misma.

Los términos “resistividad” y “conductividad” usados en la presente memoria hacen referencia a resistividad eléctrica y conductividad eléctrica, respectivamente.

15 Como se usa en la presente memoria, el término “partículas” hace referencia a aditivos conformados tridimensionalmente discretos que son distintos, tratados como unidades individuales y separables de los demás aditivos individuales, pero esto no excluye que los aditivos estén en contacto entre sí. El término abarca los tamaños y formas de partículas conductoras eléctricas descritas y definidas en la presente memoria.

20 El término “relación de aspecto” usado en la presente memoria se entiende que hace referencia a la relación de la dimensión más larga a la dimensión más corta de un cuerpo tridimensional. El término es aplicable a aditivos de cualquier forma y tamaño como se usan en la presente memoria. Cuando el término se usa con relación a cuerpos esféricos o sustancialmente esféricos, la relación relevante sería la del mayor diámetro transversal al menor diámetro transversal del cuerpo esférico. Por lo tanto, se entenderá que una esfera perfecta tendría una relación de
25 aspecto de uno. Las relaciones de aspecto como se especifican en la presente memoria para partículas conductoras eléctricas están basadas en las dimensiones de las partículas después de aplicar cualquier recubrimiento metálico.

30 La capa de fibra de carbono recubierta con metal comprende típicamente fibra de carbono no tejida, ya que tiene un excelente acabado de superficie, pero puede comprender en cambio telas tejidas o reticuladas. Como alternativa, podrían aplicarse directamente a la superficie de preimpregnado fibras de carbono recubiertas con metal cortadas. Es importante que la fibra de carbono sea ligera.

35 La fibra de carbono puede variar en el peso superficial desde aproximadamente 5 g/m² a aproximadamente 100 g/m². La adición de una capa de fibra de carbono de 34 g/m² puede reducir el daño causado por un rayo en aproximadamente 30-40 % de superficie y profundidad.

Las referencias al tamaño de las partículas conductoras eléctricas son al mayor diámetro transversal de las partículas.

40 Las partículas conductoras eléctricas ejemplares pueden incluir, pero sin limitación, esferas, microesferas, dendritas, perlas, polvos, cualquier otro aditivo tridimensional adecuado o cualquier combinación de los mismos.

45 Las partículas conductoras usadas en la presente invención pueden comprender cualquier partícula conductora capaz de reducir la resistividad de volumen y facilitar así la conductividad eléctrica del material compuesto.

Las partículas conductoras eléctricas pueden seleccionarse de partículas conductoras recubiertas con metal, partículas conductoras no metálicas o una combinación de las mismas.

50 Las partículas conductoras se dispersan en la resina polimérica. Se concibe que el término “dispersado” pueda incluir cuando las partículas conductoras están presentes sustancialmente por toda la resina polimérica sin estar presentes a una concentración sustancialmente mayor en ninguna parte de la resina polimérica. Adicionalmente, el término “dispersado” incluye también las partículas conductoras que están presentes en zonas localizadas de la resina polimérica si se requiere una resistividad de volumen reducida solo en zonas específicas del material compuesto.

55 Las partículas conductoras recubiertas con metal pueden comprender partículas nucleares que están sustancialmente cubiertas por un metal adecuado.

60 Las partículas nucleares pueden ser cualquier partícula adecuada. Las partículas adecuadas incluyen, pero sin limitación, aquellas formadas por polímero, caucho, cerámica, vidrio, mineral o productos refractarios tales como cenizas volantes.

65 El polímero puede ser cualquier polímero termoplástico o termoestable. Los términos “polímero termoplástico” y “polímero termoestable” son como se caracterizan en la presente memoria.

Las partículas nucleares formadas por vidrio pueden ser de cualquiera de los tipos usados para preparar

microesferas de vidrio sólidas o huecas.

5 Los ejemplos no limitantes de partículas de vidrio que contienen sílice adecuadas incluyen vidrio de sosa, borosilicato y cuarzo. Como alternativa, el vidrio puede estar sustancialmente exento de sílice. Los vidrios exentos de sílice adecuados incluyen, solo a modo de ejemplo, vidrios de calcogenuro.

10 Las partículas nucleares pueden ser porosas o huecas o pueden ser por sí misma una estructura de núcleo-cubierta, por ejemplo, partículas poliméricas de núcleo-cubierta. Las partículas nucleares pueden recubrirse en primer lugar con una capa activadora, una capa promotora de la adhesión, una capa semiconductor u otra capa antes de recubrirse con metal.

15 Las partículas nucleares son típicamente partículas huecas formadas por vidrio. El uso de partículas nucleares huecas formadas por vidrio puede ser ventajoso en aplicaciones en que la reducción de peso es de particular importancia.

20 Pueden usarse mezclas de partículas nucleares para obtener, por ejemplo, densidades menores u otras propiedades útiles, por ejemplo puede usarse una proporción de partículas huecas de vidrio recubiertas con metal con una proporción de partículas de caucho recubiertas con metal para obtener una capa endurecida con una densidad relativa menor.

Los metales adecuados para recubrir las partículas nucleares incluyen, pero sin limitación, plata, oro, níquel, cobre, estaño, aluminio, platino, paladio y cualquier otro metal conocido por poseer alta conductividad eléctrica, o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos. Típicamente, se usa plata por su alta conductividad.

25 Pueden usarse múltiples capas de recubrimientos metálicos para recubrir las partículas nucleares, por ejemplo, cobre recubierto de oro y cobre recubierto de plata. Es también posible la deposición simultánea de metales, produciendo así recubrimientos metálicos mixtos.

30 El recubrimiento metálico puede llevarse a cabo mediante cualquiera de los medios conocidos para recubrimiento de partículas. Los ejemplos de procesos de recubrimiento adecuados incluyen deposición química de vapor, deposición catódica, galvanoplastia o deposición no electrolítica.

35 El metal puede estar presente como metal bruto, metal poroso, columnar, microcristalino, fibrilar, dendrítico o cualquiera de las formas conocidas en el recubrimiento metálico. El recubrimiento metálico puede ser liso o puede comprender irregularidades de superficie tales como fibrillas o bultos para aumentar el área superficial específica y mejorar la unión interfacial.

40 El recubrimiento metálico puede tratarse posteriormente con cualquiera de los agentes conocidos en la técnica por mejorar la unión interfacial con la resina polimérica, por ejemplo, silanos, titanatos y circonatos.

La resistividad eléctrica del recubrimiento metálico debería ser preferiblemente menor de $3 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$, mas preferiblemente menor de $1 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ y lo más preferiblemente menor de $3 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$.

45 Las partículas conductoras recubiertas con metal pueden ser de cualquier forma adecuada, tal como esférica, elipsoidal, esferoidal, discoidal, dendrítica, de barra, de disco, acicular, cuboide o poliédrica. Pueden usarse también fibras finamente cortadas o molidas, tales como fibras de vidrio molidas recubiertas con metal. Las partículas pueden tener geometrías bien definidas o pueden ser de forma irregular.

50 Las partículas conductoras recubiertas con metal poseen típicamente una relación de aspecto < 100 , preferiblemente < 10 y lo más preferiblemente < 2 .

55 La distribución de tamaño de partícula conductora recubierta con metal puede ser monodispersada o polidispersada. Preferiblemente, al menos aproximadamente un 90% de las partículas recubiertas con metal tienen un tamaño dentro del intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 100 μm , más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 μm , y lo más preferiblemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 40 μm .

60 Las partículas conductoras eléctricas pueden ser partículas conductoras no metálicas. Se entenderá que esto incluye cualquier partícula no metálica adecuada que no tenga un recubrimiento metálico y sea capaz de reducir la resistividad de volumen y facilitar así la conductividad eléctrica del material compuesto.

65 Las partículas conductoras no metálicas adecuadas incluyen, pero sin limitación, escamas de grafito, polvos de grafito, partículas de grafito, láminas de grafeno, fulerenos, negro de carbón, polímeros intrínsecamente conductores (PIC- incluyendo polipirrol, politiofeno y polianilina), complejos de transferencia de carga o cualquier combinación de los mismos.

Un ejemplo de una combinación adecuada de partículas conductoras no metálicas incluye combinaciones de PIC

con negro de carbono y partículas de grafito.

La distribución de tamaño de partícula conductora no metálica puede ser monodispersada o polidispersada. Preferiblemente, al menos aproximadamente un 90 % de las partículas conductoras no metálicas tienen un tamaño dentro del intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 100 μm , más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 μm , y lo más preferiblemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 40 μm .

Las partículas conductoras eléctricas tienen un tamaño según el cual al menos un 50 % de las partículas presentes en la resina polimérica tienen un tamaño dentro del intervalo aproximadamente 10 μm del grosor de la capa de resina polimérica. En otras palabras, la diferencia entre el grosor de la capa de resina y el tamaño de las partículas conductoras eléctricas es menor de aproximadamente 10 μm . Típicamente, las partículas conductoras eléctricas tienen un tamaño según el cual al menos aproximadamente un 50% de las partículas presentes en la resina polimérica tienen un tamaño dentro del intervalo de 5 μm del grosor de la capa de resina polimérica.

Por lo tanto, el tamaño de al menos aproximadamente un 50 % de las partículas conductoras eléctricas es tal que atraviesan el grosor interfoliar (capa de resina polimérica) y las partículas están en contacto con la hoja de refuerzo fibrosa superior y la hoja de refuerzo fibrosa inferior dispuestas alrededor de la capa de resina polimérica.

Las partículas conductoras eléctricas pueden estar presentes en el intervalo de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 20 % en vol. del material compuesto. Preferiblemente, las partículas conductoras están presentes en el intervalo de aproximadamente 0,4 % a aproximadamente 15 % en vol. Más preferiblemente, las partículas conductoras están presentes en el intervalo de aproximadamente 0,8 % a aproximadamente 10 % en vol.

En una realización alternativa, las partículas conductoras eléctricas pueden estar presente en una cantidad menor de aproximadamente 10 % en vol. de la capa de resina polimérica.

Puede observarse que los intervalos preferidos de partículas conductoras eléctricas se expresan en % en vol, ya que el peso de las partículas puede exhibir una gran variación debido a la variación de densidades.

Las partículas conductoras eléctricas pueden usarse solas o en cualquier combinación adecuada.

Sin desear ligarse indebidamente a una teoría, se ha encontrado que los beneficios de la invención pueden conferirse debido a las partículas conductoras (recubiertas con metal o no metálicas) que actúan como puentes de conductancia eléctrica a través del grosor interfoliar (concretamente, a través de la capa de resina polimérica y entre las capas de refuerzo fibroso), conectando así las hojas de refuerzo fibroso y mejorando la conductancia eléctrica en dirección z. La capa superior de una fibra de carbono recubierta con metal que comprende un componente de resina adicional, en la que el metal comprende uno o más metales seleccionados de níquel, cobre, oro, platino, paladio, indio y plata, mejora la conductancia eléctrica en dirección z aún más.

Se ha encontrado también que el uso de partículas conductoras eléctricas con tamaños sustancialmente igualea al grosor interfoliar permite ventajosamente proporcionar conductancia eléctrica a través del material compuesto (en el plano z) a niveles de carga relativamente bajos. Estos bajos niveles de carga de las partículas conductoras eléctricas son menores que los que se requerirían típicamente para hacer conductora eléctrica la resina polimérica misma.

Las partículas conductoras eléctricas facilitan por lo tanto la conductividad eléctrica al reducir la resistividad de volumen del material compuesto.

El material compuesto puede comprender también nanomateriales de carbono. Los nanomateriales de carbono pueden seleccionarse de cualquier nanotubo de carbono y nanofibra de carbono adecuado.

Los nanomateriales de carbono pueden tener un diámetro en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 nm, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 150 nm.

Los nanomateriales de carbono pueden tener preferiblemente una longitud en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 μm .

Los nanomateriales de carbono pueden proporcionar rutas conductoras eléctricas adicionales a través del material compuesto (en el plano z) al atravesar adicionalmente el interfoliado. Los refuerzos fibrosos se disponen típicamente en forma de capas u hojas que comprenden una serie de hebras de fibra. El material compuesto comprende típicamente al menos dos hojas de refuerzo fibroso que se disponen a cada lado de una capa de resina polimérica. Además de proporcionar conductividad eléctrica a los planos x e y del material, las hojas actúan como capas de soporte de la estructura del material y contienen sustancialmente la resina polimérica.

El refuerzo fibroso del preimpregnado puede seleccionarse de sistemas fibrosos híbridos o mixtos que comprenden

fibras sintéticas o naturales o una combinación de las mismas. El refuerzo fibroso se forma con fibras que son conductoras eléctricas y por lo tanto el refuerzo fibroso es conductor eléctrico.

5 El refuerzo fibroso puede seleccionarse típicamente de cualquier material adecuado tal como vidrio metalizado, carbono, grafito, fibras poliméricas metalizadas (con capas de metal continuas o discontinuas) cuyo polímero puede ser soluble o insoluble en la resina polimérica. Puede seleccionarse cualquier combinación de estas fibras. Pueden usarse también mezclas de estas fibras con fibras no conductoras (tales como fibra de vidrio).

10 Lo más preferiblemente, el refuerzo fibroso está formado sustancialmente por fibras de carbono.

El refuerzo fibroso puede comprender fibras rotas (concretamente, rotas por estiramiento) o selectivamente discontinuas o fibras continuas. Se concibe que el uso de fibras rotas o selectivamente discontinuas pueda facilitar el apilamiento del material compuesto curado antes de curar totalmente según la invención, y mejorar su capacidad de conformación.

15 El refuerzo fibroso puede estar en forma de cintas o estopas textiles tejidas, no rizadas, no tejidas, unidireccionales o multiaxiales.

20 La forma tejida se selecciona preferiblemente para un estilo de textura lisa, satinada o de sarga. Las formas no rizada y multiaxial pueden tener una serie de orientaciones de hoja y fibra.

Dichos estilos y formas de refuerzo fibroso son bien conocidos en el campo del refuerzo de material compuesto, y están comercialmente disponibles en una serie de compañías incluyendo Hexcel Reinforcements de Villeurbanne, Francia.

25 Preferiblemente, la resina polimérica del preimpregnado y el componente de resina adicional comprenden ambos independientemente al menos una resina termoestable o termoplástica.

30 El término "resina termoestable" incluye cualquier material adecuado que sea plástico y habitualmente líquido, polvo o maleable antes de curar y esté diseñado para moldearse con una forma final. La resina termoestable puede ser cualquier resina termoestable adecuada. Una vez curada, una resina termoestable no es adecuada para fusión y remoldeo. Los materiales de resina termoestable adecuados para la presente invención incluyen, pero sin limitación, resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (melamina), bismaleimida, resinas epoxídicas, resinas de éster vinílico, resinas de benzoxazina, resinas fenólicas, poliésteres, poliésteres insaturados, resinas de éster cianato o una combinación de dos cualquiera o más de las mismas.

35 La resina termoestable se selecciona preferiblemente de resinas epoxídicas, resinas de éster cianato, bismaleimida, éster vinílico, benzoxazina y resinas fenólicas.

40 El término "resina termoplástica" incluye cualquier material que sea plástico o deformable, se funda hasta un líquido cuando se calienta y se congele hasta un sólido quebradizo y forme un estado vidrioso cuando se enfría suficientemente. Una vez formada y curada, una resina termoplástica es adecuada para fusión y remoldeo. Los polímeros termoplásticos adecuados para uso con la presente invención pueden incluir cualquiera de polietersulfona (PES), polieteretersulfona (PEES), polifenilsulfona, polisulfona, poliéster, macrociclos polimerizables (por ejemplo, tereftalato de butileno cíclico), polímeros de cristal líquido, poliimida, polieterimida, aramida, poliamida, poliéster, policetona, polieteretercetona (PEEK), poliuretano, poliurea, poliariléter, poliarilsulfuros, policarbonatos, poli(óxido de fenileno) (PPO) y PPO modificado, o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos.

45 La resina epoxídica polimérica comprende preferiblemente al menos un bisfenol-A (BPA)-diglicidiléter y bisfenol-F (BPF)-diglicidiléter y derivados de los mismos; un derivado tetraglicidílico de 4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM); un derivado triglicidílico de aminofenoles y otros glicidiléteres y glicidilaminas bien conocidos en la técnica.

50 La resina polimérica se aplica al refuerzo fibroso. El refuerzo fibroso puede estar total o parcialmente impregnado por la resina polimérica. En una realización alternativa, la resina polimérica puede ser una capa separada que está próxima a, y en contacto con, el refuerzo fibroso, pero no impregna sustancialmente dicho refuerzo fibroso.

55 El componente de resina adicional usado para impregnar la capa de fibra de carbono puede ser conductor eléctrico o no conductor y puede comprender al menos una resina termoestable o termoplástica. Las resinas ejemplares incluyen, pero sin limitación, todos los compuestos de resina enumerados anteriormente para la resina polimérica. El componente de resina adicional puede ser o no la misma resina que la resina polimérica. El componente de resina adicional puede contener opcionalmente también partículas conductoras beneficiosas (recubiertas con metal o no metálicas).

60 El material compuesto puede incluir al menos un agente de curado. El agente de curado puede estar sustancialmente presente en la resina polimérica. Se concibe que el término "sustancialmente presente" significa al menos aproximadamente 90 % en peso del agente de curado, típicamente aproximadamente 95 % en peso del

agente de curado.

5 Para resinas epoxídicas, los agentes de curado de la invención son aquellos que facilitan el curado de los compuestos epoxifuncionales de la invención y, particularmente, facilitan la polimerización con apertura de anillo de dichos compuestos epoxídicos. En una realización particularmente preferida, dichos agentes de curado incluyen aquellos compuestos que polimerizan con el compuesto o compuestos epoxifuncionales en la polimerización con apertura de anillo de los mismos. Los agentes de curado incluyen típicamente cianoguanidina, aminas aromáticas y alifáticas, anhídridos ácidos, ácidos de Lewis, ureas sustituidas, imidazoles e hidrazinas.

10 Pueden usarse dos o más de dichos agentes de curado en combinación.

15 Los agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos tales como anhídrido náutico (AN), anhídrido metilnáutico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico o anhídrido trimelítico.

20 Son agentes de curado adecuados adicionales aminas, incluyendo aminas aromáticas tales como 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano y poliaminosulfonas tales como 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS) y 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS).

25 Los agentes de curado adecuados pueden incluir también resinas de fenol-formaldehído tales como la resina de fenol-formaldehído que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 550-650, la resina de *p-terc*-butilfenol-formaldehído que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 600-700 y la resina de *p-n*-octilfenol-formaldehído que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1200-1400.

Pueden usarse otras resinas adecuadas adicionales que contienen grupos fenólicos, tales como resinas basadas en resorcinol y resinas formadas por polimerización catiónica tales como copolímeros de dicitlopentadieno-fenol. Son más resinas adecuadas adicionales resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.

30 Pueden usarse diferentes composiciones comercialmente disponibles como agentes de curado en la presente invención. Es una de dichas composiciones AH-154, una formulación de tipo diciandiamida disponible en Ajinomoto USA Inc. Otras que son adecuadas incluyen Ancamide 1284, una mezcla de 4,4'-metilendianilina y 1,3-bencenodiamina, que está disponible en Pacific Anchor Chemical, Performance Chemical Division, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, EE.UU.

35 El agente de curado se selecciona de tal modo que proporcione el curado del componente de resina del material compuesto cuando se combina con el mismo a temperaturas adecuadas. La cantidad de agente de curado requerida para proporcionar un curado adecuado del componente de resina variará dependiendo de una serie de factores, incluyendo el tipo de resina que se está curando, la temperatura de curado deseada y el tiempo de curado. Los agentes de curado incluyen típicamente cianoguanidina, aminas aromáticas y alifáticas, anhídridos ácidos, ácidos de Lewis, ureas sustituidas, imidazoles e hidrazinas. La cantidad particular de agente de curado requerida para cada situación particular puede determinarse mediante experimentación rutinaria bien establecida.

45 Los agentes de curado preferidos ejemplares incluyen 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS) y 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS).

50 El agente de curado, si está presente, puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 45 % a aproximadamente 2 % en peso del material compuesto. Más típicamente, el agente de curado puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 5 % en peso. Lo más típicamente, el agente de curado puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 5 % en peso.

55 Los acelerantes, si están presentes, son típicamente urones. Los acelerantes adecuados, que pueden usarse solos o en combinación, incluyen *N,N*-dimetil-*N*'-3,4-diclorofenilurea (Diuron), *N*'-3-clorofenilurea (Monuron) y preferiblemente *N,N*-(4-metil-*m*-fenilbis[*N*',*N*'-dimetilurea]) (TDI-urón).

60 El material compuesto y/o la capa de fibra de carbono pueden incluir también ingredientes adicionales tales como agentes potenciadores o modificadores del rendimiento. Los agentes potenciadores o modificadores del rendimiento, solo a modo de ejemplo, pueden seleccionarse de flexibilizantes, agentes/partículas endurecedores, acelerantes adicionales, cauchos de núcleo-cubierta, retardantes de llama, agentes humectantes, pigmentos/tintes, retardantes de llama, plastificantes, absorbentes de UV, compuestos antifúngicos, cargas, modificadores de la viscosidad/agentes de control del flujo, fijadores, estabilizantes, inhibidores o cualquier combinación de dos o más de los mismos.

65 Los agentes/partículas endurecedores pueden incluir, solo a modo de ejemplo, cualquiera de los siguientes solo o en combinación: poliamidas, copoliamidas, polimidas, aramidias, policetonas, polietereteretonas, poliarilenéteres, poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, polímeros hidrocarbonados de alto rendimiento, polímeros de cristal líquido,

PTFE, elastómeros y elastómeros segmentados.

5 Los agentes/partículas endurecedores, si están presentes, pueden estar presentes en el intervalo de aproximadamente 45 a aproximadamente 0 % en peso del material compuesto. Más típicamente, pueden estar presentes en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 5 % en peso. Lo más típicamente, pueden estar presentes en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 10 % en peso.

10 Es un agente/partícula endurecedor adecuado, a modo de ejemplo, Sumikaexcel 5003P, que está comercialmente disponible en Sumitomo Chemicals de Tokio, Japón. Son alternativas a 5003P la polisulfona 105P de Solvay y 104P de Solvay, que están comercialmente disponibles en Solvay de Bruselas, Bélgica.

Las cargas adecuadas pueden incluir, solo a modo de ejemplo, cualquiera de las siguientes solas o en combinación: sílices, alúminas, óxidos de titanio, vidrio, carbonato de calcio y óxido de calcio.

15 Los pigmentos adecuados pueden incluir, solo a modo de ejemplo, dióxido de titanio. Este reduce el requisito de imprimación y pintura, mejorado así adicionalmente los beneficios del material compuesto de la invención como material para soportar un rayo con daño mínimo.

20 El material compuesto puede comprender una resina polimérica adicional que es al menos una resina termoestable o termoplástica como se definen anteriormente.

25 Aunque es deseable que la mayoría de partículas conductoras eléctricas estén localizadas dentro de la resina polimérica del material compuesto, no es generalmente perjudicial si un pequeño porcentaje de dichas partículas se distribuye por el refuerzo fibroso. Las partículas conductoras pueden dispersarse adecuadamente por la resina polimérica del preimpregnado mediante operaciones de mezclado o combinación convencionales.

30 La resina mezclada que contiene todos los aditivos necesarios y las partículas conductoras puede incorporarse al preimpregnado mediante cualquiera de los métodos conocidos, por ejemplo los denominados proceso de laca, proceso de película de resina, extrusión, pulverización, impresión u otros métodos conocidos.

35 En un proceso de laca, se disuelven o dispersan todos los componentes de resina en un disolvente, se sumerge el refuerzo fibroso en el disolvente y se retira entonces el disolvente con calor. En un proceso de película de resina, se vierte la resina polimérica como película continua, a partir de una laca o resina fundida caliente, sobre un sustrato que se ha tratado con un agente desmoldeante, se pone en contacto entonces la película recubierta con el refuerzo fibroso y, con la ayuda de calor y presión, se funde la película de resina y fluye a las fibras. Puede usarse una pluralidad de películas y pueden impregnarse de este modo uno o ambos lados de la capa de fibra.

40 Si el preimpregnado se prepara mediante un proceso de película o laca, la mayoría de partículas conductoras se "filtrarán" por las fibras reforzantes y por tanto se evitará sustancialmente que entren en el refuerzo fibroso, porque el tamaño de partícula es mayor que la distancia entre las fibras reforzantes. Otros procesos tales como pulverización o impresión posibilitarían colocar directamente las partículas conductoras sobre el refuerzo fibroso con muy baja penetración de dichas partículas entre las fibras.

45 Cuando se usan partículas huecas recubiertas con metal, puede ser necesario utilizar un equipo de mezclado de baja cizalladura para reducir el efecto deformante que puede producir el mezclado sobre las partículas conductoras.

50 El preimpregnado puede estar en forma de cintas continuas, estopas impregnadas, telas, tramas o longitudes cortadas de cintas, estopas impregnadas, telas o tramas. El preimpregnado puede funcionar también como película adhesiva o superficial, y puede tener adicionalmente embebidos portadores en diversas formas, tanto tejidas, reticuladas como no tejidas.

55 Con los preimpregnados formulados según la presente invención, pueden fabricarse componentes finales usando cualquiera de los métodos conocidos, por ejemplo, apilamiento manual, apilamiento automatizado de cintas (ATL), disposición automatizada de fibras, embolsado a vacío, curado en autoclave, curado fuera de autoclave, procesamiento facilitado por fluido, procesos facilitados por presión, procesos de molde coincidente, curado por prensa simple, curado por autoclave a presión o compresión de banda continua.

60 Según una realización de la invención, el material compuesto puede comprender una sola hoja de refuerzo fibroso conductor, que se ha aplicado sobre un lado de una capa de resina polimérica que comprende partículas conductoras eléctricas. El material compuesto puede fabricarse en una realización de una sola hoja y posteriormente conformarse en múltiples capas, proporcionando una estructura interfoliar por apilamiento. La estructura interfoliar se forma por lo tanto durante el apilamiento, en que surge una configuración de fibra-resina-fibra.

65 Por lo tanto, el material compuesto puede comprender un solo preimpregnado. Como alternativa, el material compuesto puede comprender una pluralidad de preimpregnados.

El grosor de la capa de resina polimérica del preimpregnado está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 μm , más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 μm , y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 μm .

5 Pueden usarse múltiples capas de materiales compuestos conductores. Por tanto, a modo de ejemplo, puede prepararse un conjunto usando 12 hojas de materiales compuestos estándares y 4 hojas de materiales compuestos que comprenden partículas conductoras de la presente invención, potenciando por tanto la conductividad del conjunto final. Como ejemplo adicional, podría prepararse un conjunto laminado de 12 hojas de materiales compuestos estándares y de material compuesto que comprende partículas conductoras y sin refuerzo con fibra de carbono. Opcionalmente, cuando se usa un material compuesto de la presente invención, puede disponerse una capa aislante eléctrica entre las hojas de fibra de carbono y la superficie de resina. Por ejemplo, puede usarse una capa fibrosa reforzada con vidrio como capa aislante. Se entiende que hay muchos posibles conjuntos que podrían usarse, y aquellos descritos en la presente memoria lo son solo a modo de ejemplo.

15 Es un beneficio adicional que el material compuesto de la presente invención, antes de curarse talmente, es completamente flexible y adecuado para procesos de apilamiento automatizado de cintas que se usan cada vez más en la fabricación de grandes estructuras de material compuesto en la industria aeroespacial.

20 El material compuesto de la invención puede curarse total o parcialmente usando cualquier condición de temperatura, presión y tiempo conocida en la técnica.

El material compuesto puede curarse usando un método seleccionado de radiación UV-visible, radiación de microondas, radiación electrónica, radiación gamma u otras radiaciones térmicas o no térmicas adecuadas.

25 Por tanto, según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un material compuesto curado que comprende las etapas del segundo aspecto, y curar posteriormente el material compuesto.

30 La etapa de curado del cuarto aspecto puede ser usando cualquier método conocido. Se prefieren particularmente los métodos de curado descritos en la presente memoria.

Por tanto, se proporciona un material compuesto curado que comprende un material compuesto según el primer aspecto de la presente invención, en el que el material compuesto se cura.

35 Cuando el material compuesto se cura, el componente de resina adicional en la capa de fibra de carbono recubierta con metal se cura también simultáneamente.

40 Aunque la mayoría de la discusión siguiente se concentra en la protección frente a rayos, se observará fácilmente que hay muchas aplicaciones potenciales para un material compuesto que exhiba una resistividad de volumen reducida y una alta conductividad eléctrica. Por tanto, el nivel de conductividad conseguido por la presente invención hará a los materiales compuestos resultantes adecuados para uso en blindaje electromagnético, protección electrostática, corriente de retorno y otras aplicaciones en que sea necesaria una conductividad eléctrica potenciada.

45 Además, aunque mucha de la discusión se centra en componentes aeroespaciales, también es posible aplicar la presente invención a rayos y otros problemas de gestión eléctrica en turbinas eólicas, edificios, barcos, trenes, automóviles y otros ámbitos de interés.

50 Se concibe que la presente invención, cuando se usa para componentes aeroespaciales, puede usarse para aplicaciones estructurales primarias (concretamente, aquellas partes de la estructura que son críticas para mantener la integridad del aeroplano), así como para aplicaciones estructurales secundarias.

Por tanto, se proporciona un proceso para hacer un artículo aeroespacial formado a partir de un material compuesto curado que comprende las etapas de:

- 55 - hacer un material compuesto curado de acuerdo con el método del cuarto aspecto; y
- usar el material compuesto curado para producir un artículo aeroespacial mediante cualquier método.

60 Según un aspecto adicional de la invención, se proporciona un artículo aeroespacial que comprende el material compuesto curado de la invención.

Todos los rasgos descritos en la presente memoria pueden combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores en cualquier combinación.

65 Para poder entender más fácilmente la presente invención, se hará referencia ahora, solo a modo de ejemplo e ilustración, a la siguiente descripción y los dibujos que se acompañan, en los que:

La figura 1 es una fotografía de la superficie superior de un panel dañado de un sistema interfoliar (ejemplo comparativo 1) después de un rayo simulado.

5 La figura 2 es una fotografía de la superficie inferior de un panel dañado de un sistema interfoliar (ejemplo comparativo 1) después de un rayo simulado.

La figura 3 es una fotografía de la superficie superior de un panel dañado de un sistema interfoliar que contiene esferas de vidrio huecas recubiertas de plata (ejemplo comparativo 2) después de un rayo simulado.

10 La figura 4 es una fotografía de la superficie superior de un panel dañado de un sistema interfoliar que contiene esferas de vidrio huecas recubiertas de plata con velo de carbono recubierto con cobre-níquel de 34 g/m² (ejemplo 3) según la invención después de un rayo simulado.

15 La figura 5 es un barrido C ultrasónico de un panel dañado de un sistema interfoliar después de un rayo simulado (ejemplo comparativo 1); profundidad del daño 1-6 hojas, área de daño 56.000 mm².

La figura 6 es un barrido C ultrasónico del panel dañado de un sistema interfoliar que contiene esferas de vidrio huecas recubiertas con plata (ejemplo comparativo 2); profundidad del daño 1-3 hojas, área de daño 34.000 mm².

20 La figura 7 es un barrido C ultrasónico del panel dañado de un sistema interfoliar que contiene esferas de vidrio huecas recubiertas con plata con velo de carbono recubierto con cobre-níquel (ejemplo 3) según la invención; profundidad del daño 1-2 hojas, área de daño 21.000 mm².

25 La figura 8 muestra un conjunto de preimpregnado que tiene una capa de superficie fibrosa recubierta con metal ligada integralmente con el preimpregnado conductor y que tiene partículas recubiertas con metal. No se muestra otro material particulado (por ejemplo, partículas termoplásticas en la resina preimpregnada).

30 La figura 9 muestra un conjunto preimpregnado que tiene una pluralidad de capas de preimpregnado conductor y una capa superficial que comprende la capa fibrosa recubierta con metal. La resina I puede ser igual que la resina II o diferente.

35 En la figura 8 puede observarse un conjunto preimpregnado 2 que tiene una capa de superficie de resina 4 que comprende fibras recubiertas con metal 6 ligada integralmente al preimpregnado conductor y que tiene partículas conductoras recubiertas con metal 8. No se muestra en la figura otro material particulado, tal como partículas termoplásticas, en la resina preimpregnada.

40 La figura 9 muestra otro conjunto preimpregnado 10 que tiene una pluralidad de capas de preimpregnado conductor con una resina polimérica 12 (resina I) y refuerzos de fibra de carbono conductores 14, y una capa de superficie 1 que comprende una resina 4 (resina II) y la capa fibrosa recubierta con metal 6. La resina I puede ser igual que la resina II o pueden ser resinas diferentes.

Parte Experimental

45 En los siguientes ejemplos, "material compuesto de carbono" hace referencia a la resina de matriz básica, en presencia de fibras de carbono reforzantes, usada para fabricar el preimpregnado. HexPly M21 es un material de preimpregnado de resina epoxídica entrelazada disponible en Hexcel Composites, Duxford, Cambridge, Reino Unido.

50 Ejemplo comparativo 1 (material compuesto de carbono)

Se produjo la resina M21 usando un mezclador Winkworth (mezclador de hoja en Z) y se formó entonces una película sobre papel adherente de silicona. Se impregnó entonces esta película de resina sobre fibra de carbono de módulo intermedio unidireccional usando un preimpregnado UD a escala piloto, que produjo un preimpregnado con un peso superficial de 190 g/m² a 35% en peso de resina. Se produjeron dos preimpregnados de 6 hojas (apilamiento 0/90) que eran de aproximadamente 60 cm por 60 cm y se curaron estos en una mesa de vacío a una presión de 700 kPa y 177 °C durante 2 horas.

60 Se ensayaron los paneles en la zona 1A; las superficies del aeroplano para las que hay una alta probabilidad de conexión inicial del relámpago (entrada o salida) con baja probabilidad de persistencia del relámpago, tales como radomos y bordes protuberantes. La zona 1A incluye también las áreas de conexión de protuberancias barridas. El ensayo de zona 1A tiene tres componentes de forma de onda, el componente A de alta corriente (2x10⁶ A, <500 μs), el componente B de corriente intermedia (media de 2 kA, <5 ms) y el componente C de corriente continua (200 C, <1 s). Ambas superficies de los paneles se desgastaron alrededor de los bordes para asegurar una buena conexión con el marco exterior. La zona 1A hace referencia a todas las zonas de la superficie del aeroplano en que se prevé un primer choque de retorno durante la conexión del circuito del rayo con una baja probabilidad de persistencia del

relámpago.

Se conectó el electrodo al panel mediante un alambre de cobre fino. Se alambre de cobre proporciona un paso para la corriente y se vaporiza en el ensayo. Es necesario, ya que el voltaje generado no es suficiente para descomponer el aire.

Como puede observarse en la tabla 1 y las figuras 1, 2 y 5, un sistema interfoliar que no está protegido contra rayos se daña considerablemente por un rayo simulado en la zona 1A. El daño es por todo el sistema, lo que sería catastrófico si esto ocurriera durante un rayo real.

Ejemplo comparativo 2 (material compuesto de carbono)

Se produjo resina M21 modificada con esferas de vidrio recubiertas con plata (2 % en vol., 3,5 % en peso de resina) usando un mezclador Winkworth (mezclador de hoja en Z) y se formó entonces una película sobre papel adherente de silicona. Se impregnó entonces esta película de resina sobre fibra de carbono de módulo intermedio unidireccional usando un preimpregnado UD a escala piloto, que produjo un preimpregnado con un peso superficial de 190 g/m² a 35 % en peso de resina. Se produjeron dos preimpregnados de 6 hojas (apilamiento 0/90) que eran de aproximadamente 60 cm por 60 cm y se curaron estos sobre una mesa de vacío a una presión de 700 kPa a 177 °C durante 2 horas.

Se ensayaron los paneles de la zona 1A como para el ejemplo comparativo 1.

La adición de partículas conductoras eléctricas a un sistema interfoliar redujo drásticamente el área de daño de un rayo en la zona 1A. La tabla 1 y las figuras 3 y 6 muestran que la profundidad del daño se reduce a la mitad a las tres hojas superiores y el área de daño se reduce un 39 %, lo que indica la ventaja de añadir partículas conductoras que atraviesen el interfoliado rico en resina.

Ejemplo 3 (material compuesto de carbono)

Se produjo resina M21 modificada con esferas de vidrio recubiertas con plata (2 % en vol., 3,5 % en peso de resina) usando un mezclador Winkworth (mezclador de hoja en Z) y se formó entonces una película sobre papel adherente de silicona. Se impregnó entonces esta película de resina sobre fibra de carbono de módulo intermedio unidireccional usando un preimpregnado UD a escala piloto, que produjo un preimpregnado con un peso superficial de 190 g/m² a 35 % en peso de resina. Se produjeron dos preimpregnados de 6 hojas (apilamiento 0/90) que eran de aproximadamente 60 cm por 60 cm. Se añadió a la hoja externa del apilamiento velo de Cu-Ni-C (34 g/m²) suministrado por Technical Fibre Products, que se impregnó con una película de resina M21 (25 g/m²). Se curaron los paneles sobre una mesa de vacío a una presión de 700 kPa a 177 °C durante 2 horas.

Se ensayaron los paneles de la zona 1A como para el ejemplo comparativo 1.

La tabla 1 y las figuras 4 y 7 muestran que la adición de una hoja de Cu-Ni-C junto con perlas de vidrio hueco recubiertas con plata reducía en gran medida el área dañada y la profundidad del daño a las dos hojas superiores después de un rayo simulado en la zona 1A.

Tabla 1

Panel	Ensayo	Componente A		Componente B + C	Daño superficial
		Corriente máxima (kA)	Integral de la acción (x10 ⁶ A ² s)	Transferencia de carga total (culombios)	
Ejemplo comparativo 1		191,7	2,04	31,3	Parte frontal: separada, punzonada y deslaminada en 310 x 300 mm Parte trasera: Deslaminación en 420 x 180 mm, orificio a través del panel
Ejemplo comparativo 1		191,7	2,04	31,3	Parte frontal: separada, punzonada y deslaminada en 330 x 250 mm Parte trasera: Deslaminación en 420 x 230 mm, orificio a través del panel

ES 2 446 946 T3

Ejemplo comparativo 2	1	205,7	2,32	24,4	Parte frontal: separada, punzonada y deslaminada en 400 x 200 mm Parte trasera: sin daño visible
Ejemplo comparativo 2	2	205,7	2,32	24,4	Parte frontal: separada, punzonada y deslaminada en 400 x 200 mm Parte trasera: sin daño visible
Ejemplo 3	3	200,3	2,12	28,0	Parte frontal: separada, punzonada y deslaminada en 190 x 140 mm Parte trasera: sin daño visible
Ejemplo 3	4	199,0	2,11	27,8	Parte frontal: separada, punzonada y deslaminada en 190 x 140 mm Parte trasera: sin daño visible

Todos los ensayos y propiedades físicas se han determinado a presión atmosférica y temperatura ambiente (concretamente 20 °C), a menos que se afirme otra cosa en la presente memoria, o a menos que se afirme otra cosa en los procedimientos y métodos de ensayo referidos.

- 5 La resistividad de superficie es una medida de la resistividad de películas finas que tienen grosor uniforme. La resistividad de superficie se mide en ohmios/cuadrado (Ω^2) y es equivalente a la resistividad para sistemas bidimensionales. Por lo tanto, el término es una medida de la resistividad para una corriente que pasa por la superficie, en lugar de a través del material, que se expresa como resistividad de volumen. Se hace referencia
- 10 también a la resistividad de superficie como resistencia laminar.

Ha de entenderse que la invención no va a estar limitada a los detalle de las realizaciones anteriores que se describen solo a modo de ejemplo. Son posibles muchas variaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto que comprende:
- 5 i) un preimpregnado que comprende al menos una resina polimérica termoestable curable y al menos un refuerzo fibroso conductor;
- ii) partículas conductoras eléctricas dispersadas en la resina polimérica; y
- 10 iii) una capa superior de fibra de carbono recubierta con metal que comprende un componente de resina adicional, en la que el metal comprende uno o más metales seleccionados de níquel, cobre, oro, platino, paladio, indio y plata.
2. Un material compuesto según la reivindicación 1, en el que la fibra de carbono se recubre con níquel en combinación con uno o más metales seleccionados de cobre, oro, platino, paladio, indio y plata.
- 15 3. Un material compuesto según la reivindicación 2, en el que la fibra de carbono se recubre con níquel en combinación con cobre.
4. Un material compuesto según cualquier reivindicación precedente, en el que la fibra de carbono comprende una fibra de carbono no tejida.
- 20 5. Un material compuesto según cualquier reivindicación precedente, en el que las partículas conductoras eléctricas comprenden partículas conductoras recubiertas con metal o partículas conductoras no metálicas.
- 25 6. Un material compuesto según la reivindicación 5, en el que las partículas conductoras recubiertas con metal comprenden partículas nucleares que están sustancialmente cubiertas por el metal.
7. Un material compuesto según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que los metales adecuados para recubrir las partículas nucleares comprenden plata, oro, níquel, cobre, estaño, aluminio, platino o paladio, o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos.
- 30 8. Un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la resistividad eléctrica del recubrimiento metálico es menor de $3 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$.
- 35 9. Un material compuesto según la reivindicación 5, en el que se seleccionan las partículas conductoras no metálicas de escamas de grafito, polvos de grafito, partículas de grafito, láminas de grafeno, fullerenos, negro de carbón, polímeros intrínsecamente conductores, complejos de transferencia de carga o cualquier combinación de los mismos.
- 40 10. Un material compuesto según cualquier reivindicación precedente, en el que las partículas conductoras eléctricas están presentes en el intervalo de 0,4 % a 15 % en vol. del material compuesto.
11. Un método de preparación de un material compuesto que comprende:
- 45 i) proporcionar un preimpregnado que comprende al menos una resina polimérica y al menos un refuerzo fibroso conductor;
- ii) dispersar partículas conductoras eléctricas en la resina polimérica; y
- 50 iii) añadir una capa superior de fibra de carbono recubierta con metal que comprende un componente de resina adicional, en la que el metal comprende uno o más metales seleccionados de níquel, cobre, oro, platino, paladio, indio y plata.
12. Un método de preparación de un material compuesto curado que comprende las etapas (i) a (iii) de la reivindicación 11 y la curación posterior del material compuesto.
- 55 13. Un material compuesto curado que comprende un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el material compuesto se cura.
- 60 14. Un artículo aeroespacial que comprende el material compuesto curado de la reivindicación 13.
15. Un proceso para la preparación de un artículo aeroespacial formado a partir de un material compuesto curado, que comprende las etapas de preparar un material compuesto curado de acuerdo con el método de la reivindicación 12 y usar el material compuesto curado para producir un artículo aeroespacial.

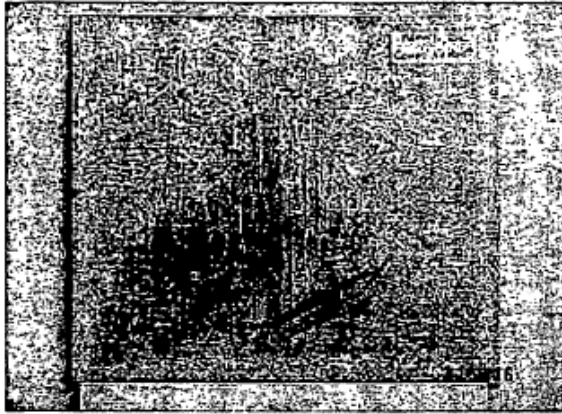


Fig. 1

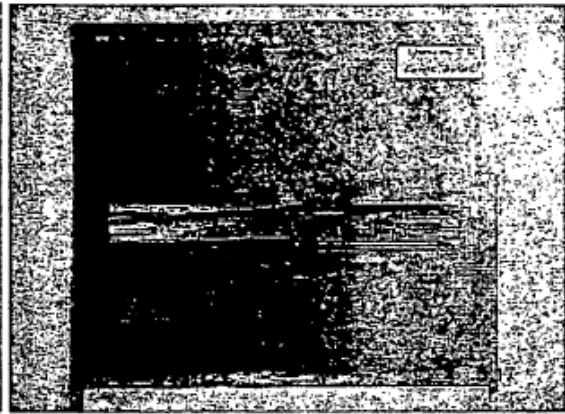


Fig. 2

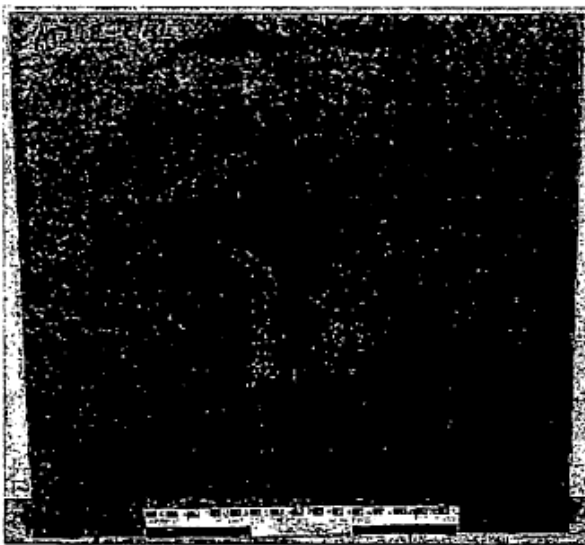


Fig. 3

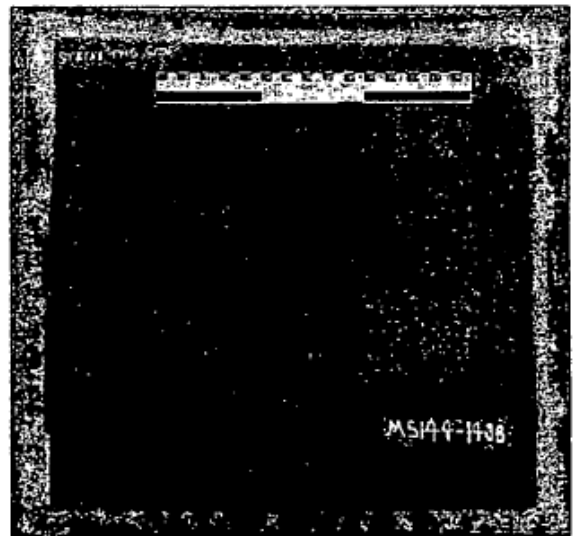


Fig. 4

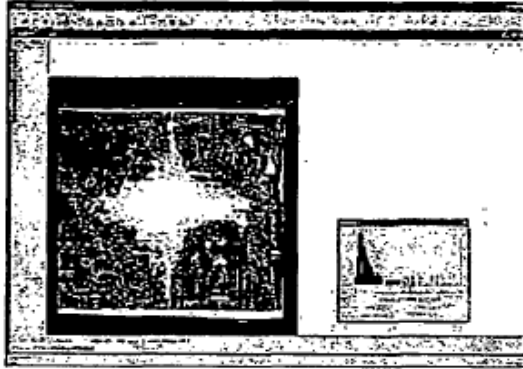


Fig. 5



Fig. 6



Fig. 7

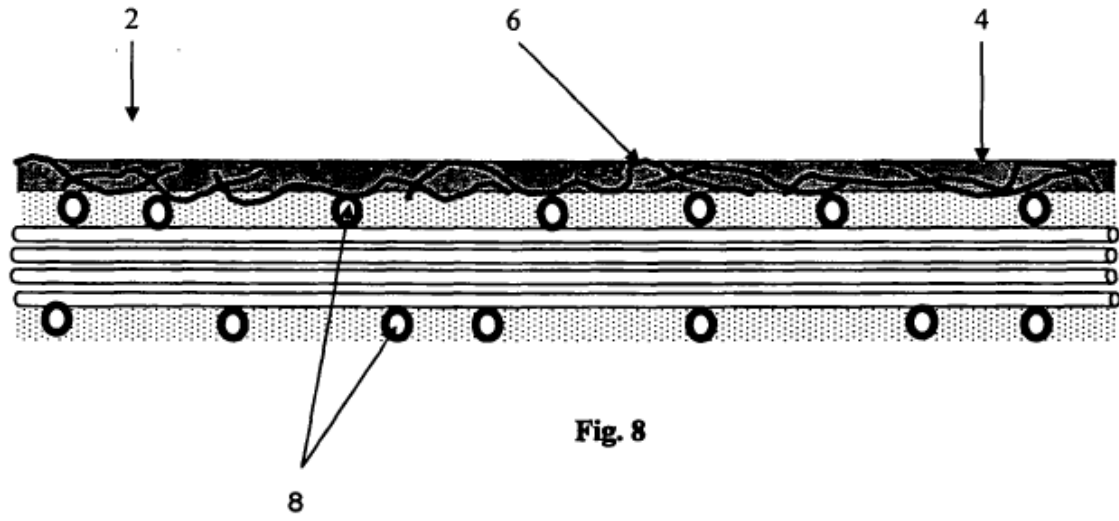


Fig. 8

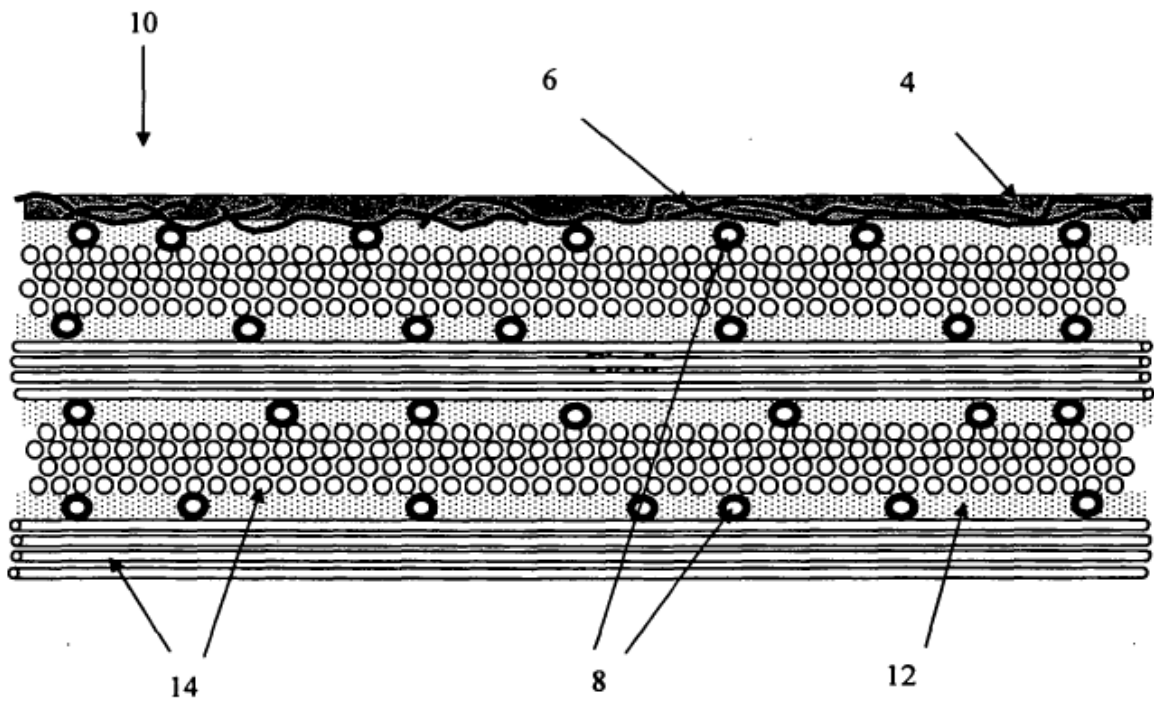


Fig. 9