

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 497**

51 Int. Cl.:

**B32B 5/22** (2006.01)  
**B32B 5/28** (2006.01)  
**B32B 27/04** (2006.01)  
**C08J 5/10** (2006.01)  
**C08J 5/24** (2006.01)  
**B32B 17/02** (2006.01)  
**B29C 70/02** (2006.01)  
**B64C 1/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2008 E 08253912 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2070974**

54 Título: **Materiales compuestos impregnados con metales y sus métodos de preparación**

30 Prioridad:

**10.12.2007 US 953265**

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

**12.03.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GANGULI, RAHUL;  
MEHROTRA, VIVEK y  
COX, BRIAN N.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 447 497 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 impregnados con metales y sus métodos de preparación

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere de forma general a materiales compuestos. Más en particular, la presente invención se refiere a materiales compuestos impregnados con particulados metálicos.

### 10 **Antecedentes**

Existe un creciente interés en los materiales compuestos para una amplia variedad de aplicaciones debido a sus propiedades de peso ligero y alta resistencia comparable a los metales. Los materiales compuestos se pueden diseñar mediante la selección apropiada de los componentes de los materiales compuestos, tales como el componente de refuerzo y el componente de resina, para producir materiales diseñados con las propiedades deseadas. En general, los materiales de refuerzo de los materiales compuestos no son buenos conductores térmicos o eléctricos. Asimismo, los componentes de resina tampoco son buenos conductores eléctricos o térmicos.

Los materiales compuestos ahora encuentran más aplicaciones como "paneles superficiales", por ejemplo, en la aviación o en automóviles, en los que la resistencia y un peso ligero son factores deseables. En la aviación, en particular, la sustitución de materiales compuestos de peso ligero y alta resistencia que cumplan las especificaciones aeronáuticas para metales por lo general produce aeronaves con un peso reducido. Como consecuencia de la reducción del peso, se puede aumentar la carga útil de la aeronave y/o se puede reducir el consumo de combustible. El consumo de combustible y la carga útil son quizás los dos factores más fundamentales en la economía del transporte aéreo.

No obstante, los materiales compuestos tienen algunas limitaciones impuestas por su propia naturaleza. Por ejemplo, los materiales compuestos laminados que comprenden capas de materiales compuestos [denominados "preimpregnados" cuando se impregnan con una resina] consolidadas conjuntamente, se pueden deslaminar. Esto puede hacerse más evidente cuando se considera la Figura 1, que muestra un ejemplo de estratificado para un panel compuesto. Una serie de "preimpregnados" 10, 12, 14, que son láminas de material compuesto impregnadas con un polímero orgánico, se apilan en una prensa para su consolidación con calor y presión. Aunque sólo se muestran tres preimpregnados, evidentemente el número N de preimpregnados se puede modificar. En el ejemplo, la orientación de la dimensión longitudinal del material de refuerzo (que pueden ser fibras) en cada preimpregnado se muestra mediante flechas dobles 20, 22 y 24. La deslaminación ocurre cuando se produce la separación entre las capas del laminado consolidado 30 ilustrado en la Figura 2, tal como entre la capa 10 y 12, por ejemplo, provocando una separación dentro de la estructura laminada. La deslaminación se puede extender con el tiempo para llegar a ser tan grave que el material compuesto deba ser reemplazado. Además, los materiales compuestos, debido a las propiedades de sus componentes de refuerzo y poliméricos, por lo general tienen una mala conductividad térmica. Esto es así en particular en dirección perpendicular a la longitud del componente de refuerzo, es decir, a lo largo de un espesor 32 del material compuesto 30, como se muestra mediante las flechas 35 en la Figura 3. Esta dirección con frecuencia se denomina como "conductividad térmica a través del compuesto", en oposición a la "conductividad térmica a lo largo del compuesto", mostrada por las flechas 38. Además, los materiales compuestos también tienen por lo general una mala conductividad eléctrica a través del compuesto.

Por consiguiente, es deseable proporcionar materiales compuestos con una conductividad térmica a través del compuesto y una conductividad eléctrica a través del compuesto mejoradas. Además, es deseable que estos materiales compuestos tengan una resistencia a la deslaminación mejorada. Además, otras características y rasgos deseables de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones anexas, tomadas junto con los dibujos acompañantes y el campo técnico y antecedentes anteriores.

El documento WO 2008/101731 A1 desvela un método de producción para artículos moldeados fabricados de materiales compuestos de fibra. Materiales de partida con forma de tiras que comprenden fibras de refuerzo y una resina termofijadora o termoplástica se empujan o se impulsan de forma continua.

### 55 **Breve resumen**

Las realizaciones ejemplares proporcionan métodos de preparación de un material compuesto impregnado con metal. Los métodos pueden incluir la selección de estratos constituidos de un material de refuerzo que tiene fibras de refuerzo densamente empaquetadas con espacios inter-fibras discontinuos. El polímero y los particulados metálicos se aplican a los estratos. Los estratos que contienen el polímero y el particulado metálico se someten simultáneamente (1) a un campo magnético orientado para facilitar la inclusión de los particulados metálicos en los estratos y (2) a fuerzas de vibración. A continuación, los estratos que contienen el polímero y el particulado metálico se consolidan con calor y presión.

65

La etapa de aplicación del polímero y los particulados metálicos puede comprender la aplicación de un fluido polimérico cargado con particulados metálicos, en concreto particulados metálicos de tamaño nanométrico. La etapa de aplicación además puede comprender la aplicación de un fluido polimérico cargado con particulados de níquel o de aleaciones de níquel de tamaño nanométrico, y donde la etapa de sometimiento simultáneo a un campo magnético y a fuerzas de vibración comprende el sometimiento simultáneo a un campo magnético que tiene una intensidad en el intervalo de 200 a 30.000 y a fuerzas de vibración mediante un ultrasonificador en un intervalo de potencia aplicada entre 5 W/litro y 750 W/litro.

La etapa de sometimiento simultáneo a un campo magnético y a fuerzas de vibración puede comprender el sometimiento simultáneo a un campo magnético que tiene una intensidad en el intervalo de 20 Gauss a 100.000 Gauss.

La etapa de sometimiento simultáneo a un campo magnético puede comprender el sometimiento simultáneo a un campo magnético que tiene una intensidad en el intervalo de 200 Gauss a 30.000 Gauss, y el ciclo periódico de encendido y apagado del campo magnético, tras lo cual el material compuesto impregnado con metal se puede manipular con máquinas para producir paneles aeronáuticos.

### Breve descripción de los dibujos

Las diversas realizaciones se describirán a continuación junto con las siguientes figuras, donde números análogos denotan elementos análogos en todas las figuras.

La Figura 1 es una ilustración en perspectiva de un estratificado de la técnica anterior para un panel compuesto; La Figura 2 es una ilustración en perspectiva de un panel compuesto de la técnica anterior; La Figura 3 es una vista desde un extremo de parte de una sección transversal a través del panel de la Figura 2; y La Figura 4 es un diagrama de bloques que ilustra las etapas del proceso de acuerdo con una realización ejemplar para la preparación de un material compuesto impregnado con metal.

### Descripción detallada

La siguiente descripción detallada es de naturaleza meramente ilustrativa y no se pretende que limite las realizaciones descritas o la aplicación y usos de las realizaciones descritas. Además, no hay ninguna intención de estar limitado por ninguna teoría expresada o implícita presentada en los anteriores campo técnico, antecedentes, y breve resumen o en la siguiente descripción detallada.

Aunque, en aras de la brevedad, a continuación se describirán principalmente paneles compuestos elaborados de varias capas, la tecnología desvelada y descrita se aplica también a otras estructuras de materiales compuestos.

Como se ha explicado anteriormente, los materiales compuestos por lo general tienen una mala conductividad térmica en una dirección "a través del material compuesto" como se ilustra mediante las flechas 35 en la Figura 3. Cuando dicho material compuesto se expone a temperaturas superiores en una cara 40 que en la cara opuesta 42, y la transferencia de calor a través del material compuesto es lenta e ineficiente, la cara 40 tendrá una mayor temperatura que la cara 42. En consecuencia, la expansión inducida por el calor provocará unos mayores cambios dimensionales sobre y cerca de la cara 40 que sobre o cerca de la cara 42. Al contrario, si la cara 40 se expone posteriormente a condiciones frías, la contracción inducida por la temperatura sobre y cerca de la cara 40 será superior que sobre o cerca de la cara 42. Existe la teoría, sin estar limitados por ella, que el efecto de la expansión diferencial puede contribuir a la deslaminación del material compuesto estratificado. Por consiguiente, cabría esperar que la mejora en el coeficiente de conductividad térmica a través del material compuesto reduzca la tendencia de un material compuesto a deslaminarse.

De acuerdo con una realización ejemplar, se introducen particulados metálicos finos en materiales compuestos durante el proceso de fabricación para producir un material compuesto que tiene un coeficiente de conductividad térmica a través del compuesto mejorado. En general, el coeficiente de conductividad térmica a través del material compuesto mejora significativamente, en un orden de magnitud o superior. La mejora en el coeficiente de conductividad térmica depende de diversos factores, que incluyen la fracción volumétrica de las fibras y el tipo de fibras. Por consiguiente, el grado de mejora puede variar ampliamente de un material compuesto a otro tipo de material compuesto. No obstante, asumiendo que un material compuesto con una fracción volumétrica de fibras del 45-55%, y una fibra de carbono típica a base de resina no grafitica, y sin la inclusión de partículas metálicas, el material compuesto puede tener un coeficiente de conductividad térmica de 0,1-0,2 W/mK aproximadamente. Con la inclusión de partículas metálicas, cabría esperar que el coeficiente de conductividad térmica esté en el intervalo de 0,5 aproximadamente a 1,0 W/mK aproximadamente.

En estratos de materiales compuestos las fibras de refuerzo se pueden seleccionar entre una variedad de materiales de fibras de refuerzo disponibles en el mercado, tales como fibra de carbono, fibra de vidrio, y similares, sin limitación. En general, estas fibras de refuerzo están densamente empaquetadas juntas de forma que las fibras

adyacentes están en contacto entre sí a lo largo de grandes fracciones de sus respectivas longitudes de fibra. A pesar de que un estrato puede tener un porcentaje en volumen de fibra del 60%, que refleja un 40% de espacio vacío, los espacios inter-fibras entre las fibras de refuerzo son, no obstante, pequeños y discontinuos a lo largo del espesor del estrato.

5 Normalmente, durante la consolidación del material compuesto, el componente polimérico penetra entre las fibras en el estrato al fluidificar por el calor y la presión que se aplica para consolidar los múltiples estratos en una estructura laminada de material compuesto. La inserción de sólidos finos en el espacio intersticial entre las fibras es mucho más difícil que la inserción de un fluido, como un polímero fundido, debido a que los particulados finos no fluyen igual que un polímero fundido bajo presión. Los intentos por añadir particulados finos al polímero u otros intentos de usar flujos poliméricos para transportar particulados hacia los espacios intersticiales no han demostrado ser útiles. La mayoría de las veces, los particulados permanecen como residuo sobre o cerca de la superficie del material compuesto consolidado.

15 Los polímeros orgánicos se pueden seleccionar entre una amplia variedad que proporcionen al material compuesto las propiedades deseadas y que sean compatibles con el material de refuerzo. Los polímeros orgánicos usados habitualmente incluyen polímeros fenólicos, polímeros epoxi, y similares, sin limitación.

20 De acuerdo con una realización ejemplar, se aplican fuerzas externas durante la fabricación del material compuesto para incluir o arrastrar los particulados metálicos hacia los espacios entre los estratos. Estas fuerzas incluyen una combinación de fuerzas magnéticas y fuerzas físicas de vibración aplicadas simultáneamente al sustrato al cual se le han añadido los particulados metálicos. En esta realización, los particulados metálicos se pueden seleccionar entre cualquier metal que sea tanto susceptible al magnetismo como que tenga un coeficiente de conductividad térmica adecuado para conseguir la conductividad térmica a través del compuesto deseada en el material compuesto a la cantidad de partículas metálicas. Puesto que muchos metales susceptibles al magnetismo tienden a ser conductores eléctricos, al menos mucho más que los materiales compuestos, la adición de particulados metálicos también mejora significativamente la conductividad eléctrica a través del material compuesto del propio material compuesto.

30 Los particulados metálicos se pueden seleccionar entre los metales susceptibles al magnetismo tales como níquel, aleaciones de níquel, hierro y aleaciones de hierro (aceros), cobalto, aleaciones de cobalto, y similares sin limitación. Las partículas también pueden ser materiales compuestos más conductores térmicamente, comprendidos por ejemplo de partículas que tienen una capa metálica sobre una partícula inorgánica, y similares, sin limitación. Además, de manera deseable los particulados metálicos son finos para facilitar la infiltración en los espacios inter-fibras en los estratos. En una realización, cuando los estratos son de fibra de carbono, los particulados metálicos pueden ser de níquel, con un tamaño en el intervalo de 1 nm aproximadamente a 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Las partículas con una utilidad especial tienen una relación de aspecto elevada, tales como nanofilamentos de níquel. Los nanofilamentos de níquel típicos tienen un diámetro de 25-250 nm y una longitud de 10-100  $\mu\text{m}$ . Una relación de aspecto elevada permite un gran incremento en la conducción térmica para una fracción volumétrica pequeña de las partículas. Por ejemplo, un volumen del 20% de partículas de níquel con un diámetro de 3  $\mu\text{m}$  en la fase polimérica produce el mismo incremento en la conductividad térmica que un volumen del 2% de nanofilamentos de níquel. Naturalmente, dependiendo de la distribución específica del tamaño de los espacios inter-fibras, también son útiles otros tamaños de particulados metálicos que quepan dentro de los espacios inter-fibras. Para facilitar la infiltración en los espacios inter-fibras y la distribución de particulados metálicos por todo el material compuesto consolidado, los particulados metálicos pueden estar en el rango de tamaños nanométricos, pero también pueden ser útiles tamaños más grandes. Estos tamaños oscilan entre 1 nm aproximadamente y 1  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Un ejemplo comercial de dicho polvo metálico de tamaño nanométrico es el de las nanoplaquetas de níquel HTA-1™ fabricadas por Inconel Inc, que es níquel de tamaño nanométrico.

50 La intensidad del campo magnético aplicada para arrastrar los particulados metálicos hacia los espacios inter-fibras variará dependiendo de la susceptibilidad del metal al magnetismo. Por ejemplo, para particulados de níquel de tamaño nanométrico, la intensidad de campo puede estar en el intervalo de 20 Gauss aproximadamente a 100.000 Gauss aproximadamente, más habitualmente entre 200 Gauss aproximadamente y 300.000 Gauss aproximadamente. La intensidad de campo se puede ajustar según las necesidades para tomar en cuenta el metal particular, la densidad del estrato, el tamaño del espacio inter-fibras, y la viscosidad del polímero fundido durante el procesamiento de consolidación, y otros factores que influyen en la movilidad de las partículas hacia el estratificado pre-consolidado.

60 Existe la teoría, sin estar limitados por ella, de que aunque el campo magnético proporciona una fuerza de empuje sobre los particulados metálicos arrastrándolos hacia los espacios inter-fibras, las fuerzas de vibración aplicadas de forma simultánea provocan la movilidad de las partículas que facilitan la entrada en los espacios inter-fibras. Normalmente la vibración se aplica utilizando un baño ultrasónico o sondas ultrasónicas. La amplitud de esta vibración se puede especificar por la potencia de entrada de volumen específico del ultrasonificador. Normalmente la potencia aplicada está en el intervalo de 5 W/litro aproximadamente a 750 W/litro aproximadamente.

65 En referencia a la Figura 4, un ejemplo de realización del proceso de preparación de materiales compuestos laminados impregnados con metal comienza en el bloque 100, con la selección de los materiales apropiados. Estos

- incluyen los estratos, el polímero, y los particulados metálicos que se usarán. Los estratos se ensamblan en un estratificado en la etapa 110. En el estratificado, la orientación de las fibras de un estrato puede diferir de la de los estratos adyacentes, según el diseño de ingeniería adecuado. Además, los estratos se pueden pre-impregnar con polímero o pueden estar libres de polímero. Si los estratos están libres de polímero, entonces en la etapa 120, la
- 5 mezcla polimérica cargada de particulados metálicos se aplica a los estratos. La aplicación puede ser mediante cualquiera de diversos medios que incluyen pintar los estratos con la mezcla, pulverizar los estratos con la mezcla, o sumergir los estratos en la mezcla. De forma alternativa, el polímero se puede aplicar como una primera etapa, y los particulados metálicos se pueden distribuir de manera uniforme sobre los estratos humedecidos con el polímero.
- 10 Después de la aplicación del polímero y los particulados, en la etapa 130 se aplica un campo magnético y fuerzas de vibración. Cuando se han aplicado fuerzas magnéticas y de vibración durante un tiempo suficiente para distribuir los particulados metálicos sustancialmente por todo el estratificado, el estratificado se consolida con calor y presión en la etapa 140. En general, el campo magnético y las fuerzas de vibración de la etapa 130 se aplican durante 5 minutos aproximadamente a 4 horas aproximadamente para conseguir una buena distribución de los particulados
- 15 metálicos. La etapa de consolidación 140 no es significativamente diferente de la consolidación de un material compuesto sin la impregnación de particulados metálicos. La infiltración más rápida de los particulados se consigue apagando periódicamente el campo magnético, y manteniendo encendida la sonicación de forma continua. El campo magnético puede provocar la agregación de las partículas magnéticas además de forzar las partículas hacia los estratos. En la medida en que el campo magnético provoque la agregación de las partículas, estos agregados no se infiltran fácilmente en los estratos debido al tamaño. Al apagar el campo magnético mientras se mantiene la sonicación, permite que las partículas agregadas se dispersen, y las partículas dispersadas se infiltran en el siguiente ciclo cuando el campo magnético se vuelva encender. Normalmente el campo magnético se mantiene encendido durante 5 minutos y se apaga durante 5 minutos.
- 20 Después de la consolidación, el proceso termina en la etapa 150 con el material compuesto consolidado que se somete a los procesos de post-consolidación habituales tales como la eliminación de brillo, la inspección para defectos en la superficie, y otros conocidos en la técnica.
- 25 Los materiales compuestos impregnados de particulados metálicos se pueden manipular mecánicamente de forma muy similar a otros materiales compuestos que carecen de particulados metálicos. Los particulados metálicos en general no producirán un incremento significativo en el desgaste de las herramientas.
- 30 Aunque se ha presentado al menos una realización ejemplar en la descripción detallada anterior, se debe apreciar que existen un gran número de variaciones. También se debe apreciar que la realización ejemplar o realizaciones ejemplares son sólo ejemplos, y no se pretende que limiten de ninguna forma el alcance, la aplicabilidad, o configuración de las realizaciones descritas. Más bien, la descripción detallada anterior proporcionará una hoja de ruta conveniente a aquellos expertos en la materia para implementar la realización ejemplar o realizaciones ejemplares. Se debe entender que se pueden introducir diversos cambios en la función y disposición de los elementos sin apartarse del alcance expuesto en las reivindicaciones anexas y sus equivalentes legales.
- 35
- 40

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de preparación de un material compuesto impregnado con metal, el método que comprende:

5       seleccionar estratos comprendidos de un material de refuerzo, el material de refuerzo que tiene fibras de refuerzo densamente empaquetadas con espacios inter-fibras discontinuos;  
aplicar un polímero y particulados metálicos a los estratos;  
someter simultáneamente al polímero y a los estratos que contienen el particulado metálico a un campo magnético orientado para facilitar la inclusión de los particulados metálicos en los estratos y a fuerzas de  
10       vibración; y  
consolidar el polímero y los estratos que contienen el particulado metálico con calor y presión.

2. El método de la reivindicación 1, donde la aplicación del polímero y los particulados metálicos comprende la aplicación de un fluido polimérico cargado con particulados metálicos.

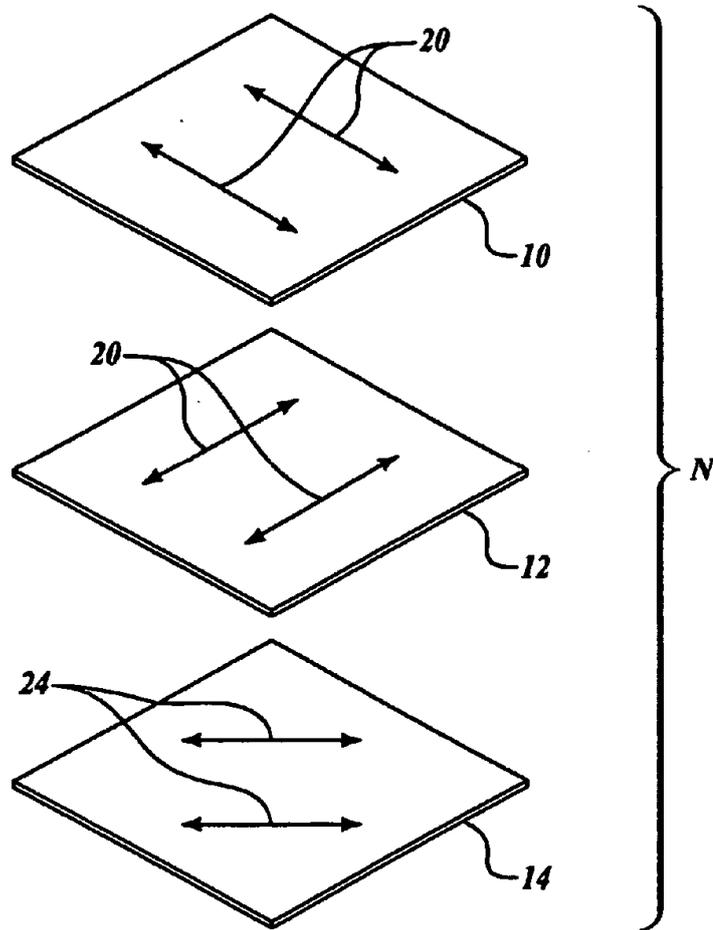
3. El método de la reivindicación 2, donde la aplicación comprende la aplicación de un fluido polimérico cargado con particulados metálicos de tamaño nanométrico.

4. El método de la reivindicación 1, donde la etapa de sometimiento simultáneo a un campo magnético y a fuerzas de vibración comprende el sometimiento simultáneo a un campo magnético que tiene una intensidad en el intervalo de 20 Gauss a 100.000 Gauss.

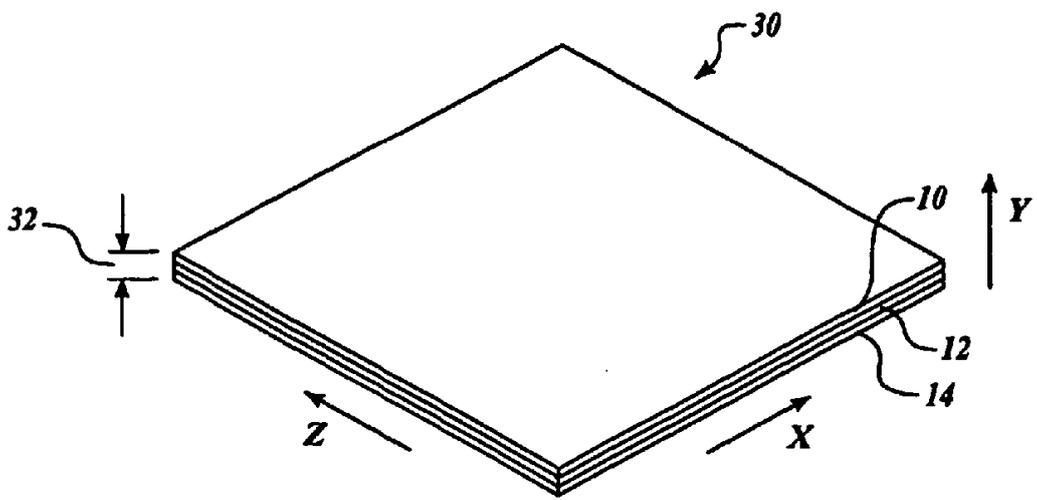
5. El método de la reivindicación 3, donde la aplicación comprende la aplicación de un fluido polimérico cargado con particulados de níquel o de aleación de níquel de tamaño nanométrico, y en donde la etapa de sometimiento simultáneo a un campo magnético y a fuerzas de vibración comprende el sometimiento simultáneo a un campo magnético que tiene una intensidad en el intervalo de 200 a 30.000 y a fuerzas de vibración a través de un ultrasonificador en un intervalo de potencia aplicada entre 5 W/litro y 750 W/litro.

6. El método de la reivindicación 1, donde la etapa de sometimiento simultáneo a un campo magnético comprende el sometimiento simultáneo a un campo magnético que tiene una intensidad en el intervalo de 200 Gauss a 30.000 Gauss, y el ciclo periódico de encendido y apagado del campo magnético.

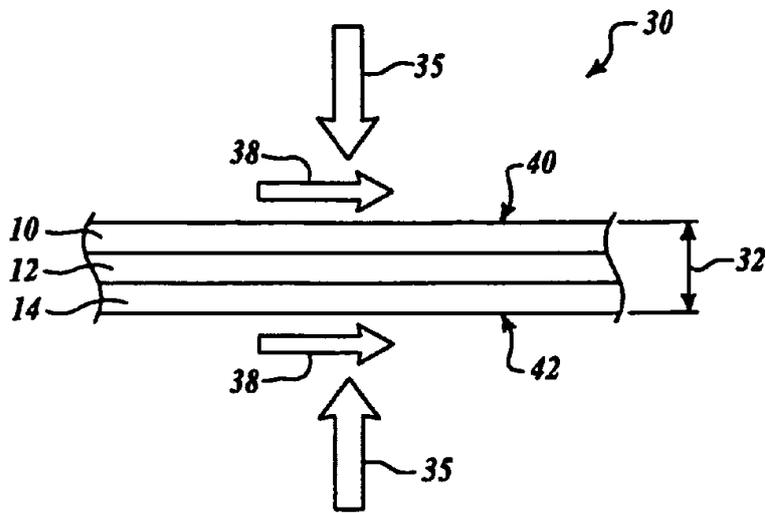
7. El método de la reivindicación 6, que después de la etapa de consolidación comprende además el tratamiento mecánico para producir paneles aeronáuticos.



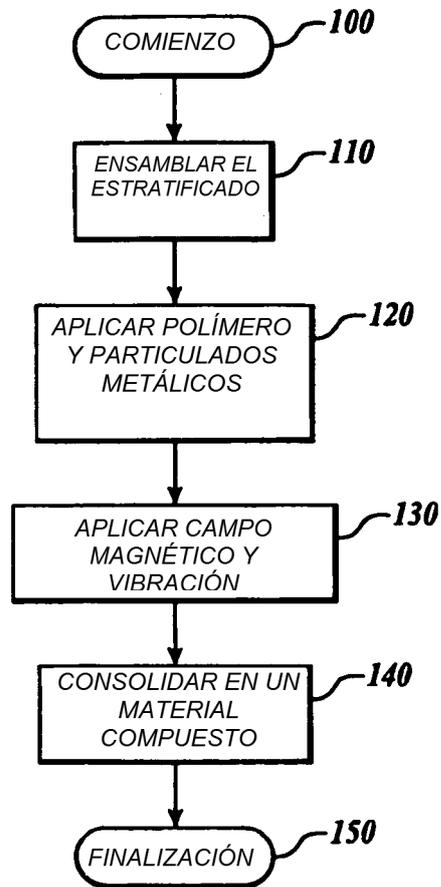
**FIG.1** (TÉCNICA ANTERIOR)



**FIG.2** (TÉCNICA ANTERIOR)



**FIG.3** (TÉCNICA ANTERIOR)



**FIG.4**