

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 468**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

B32B 5/24 (2006.01)

B32B 5/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2010 E 10752381 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2473557**

54 Título: **Mejoras en materiales compuestos**

30 Prioridad:

04.09.2009 GB 0915366

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

11.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAWSE, JOHN y
SIMMONS, MARTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 535 468 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

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a mejoras en la respuesta electromagnética de materiales compuestos, en particular a proporcionar una resistencia mejorada a los daños causados por la caída de rayos.

Antecedentes

10 Los materiales compuestos tienen ventajas bien documentadas frente a los materiales de construcción tradicionales, en particular en la prestación de excelentes propiedades mecánicas a densidades de material muy bajas. Como resultado, el uso de tales materiales es cada vez más generalizado y sus campos de aplicación abarcan desde "industriales" y "deporte y ocio" hasta componentes aeroespaciales de alto rendimiento.

15 Materiales pre-impregnados, que comprenden una disposición de fibras impregnadas con resina tal como resina epoxídica, son ampliamente utilizados en la generación de materiales compuestos de este tipo. Típicamente, un cierto número de capas de materiales pre-impregnados de este tipo son "depositadas" según se desee y el estratificado resultante se cura, típicamente mediante exposición a temperaturas elevadas, para producir un estratificado de material compuesto curado.

20 Un material compuesto común se compone de un estratificado de una pluralidad de capas de fibras de material pre-impregnado, p. ej., fibras de carbono, intercaladas con capas de resina. Aunque las fibras de carbono tienen cierta conductividad eléctrica, la presencia de las capas intercaladas significa que esto sólo se exhibe en el material compuesto en el plano del estratificado. La conductividad eléctrica en la dirección ortogonal a la superficie del estratificado, la llamada dirección z, es baja.

25 Esta falta de conductividad en la dirección z es generalmente aceptada para contribuir a la vulnerabilidad de los estratificados de material compuesto a los peligros electromagnéticos tales como la caída de rayos. Un rayo puede provocar daños en el material compuesto que pueden ser bastante amplios, y podría ser catastrófico si se produce en una estructura de una aeronave en vuelo. Por lo tanto, este es un problema particular para estructuras aeroespaciales hechas de tales materiales compuestos.

Adicionalmente, materiales compuestos para su uso en aplicaciones aeroespaciales deben cumplir con los estándares más exigentes en las propiedades mecánicas. Por lo tanto, cualquier mejora en la conductividad no debe tener un impacto negativo sobre las propiedades mecánicas.

30 Se ha sugerido en la técnica anterior una amplia gama de técnicas y métodos para proporcionar protección frente a los rayos a este tipo de materiales compuestos, que implican típicamente la adición de elementos conductores a expensas de aumentar el peso del material compuesto.

35 En el documento WO 2008/056 123 se han hecho mejoras significativas en la resistencia a los rayos, sin aumentar significativamente el peso ni afectar a las propiedades mecánicas, mediante la inclusión de partículas metálicas conductoras en las capas intercaladas de la resina, de modo que entren en contacto con las capas de fibras adyacentes y creen una vía eléctrica en la dirección z.

El documento EP 2053078 A1 enseña un material pre-impregnado que comprende partículas conductoras y partículas termoplásticas. Hay una fuerte preferencia por partículas conductoras de metales o recubiertas de metales.

40 Sin embargo, se ha encontrado que la introducción de metal en materiales pre-impregnados es indeseable debido a la posibilidad de efectos de la corrosión, riesgos de explosión y las diferencias en el coeficiente de expansión térmica de los materiales.

Sumario de la Invención

45 De acuerdo con la invención se proporciona un material pre-impregnado, estratificado compuesto curado, estructura de cuerpo de una aeronave o procedimiento para fabricar un material pre-impregnado, según se define en una cualquiera de las reivindicaciones que se acompañan.

La invención se refiere a un material pre-impregnado curable que comprende una capa estructural de fibras conductoras y una primera capa externa de resina termoendurecible, comprendiendo la capa de resina partículas termoplásticas y partículas de carbono vídrioso.

50 Los autores de la invención han descubierto que las partículas de carbono vídrioso en la primera capa externa tienen el efecto de que, cuando una pluralidad de tales materiales pre-impregnados se apilan juntos, produciendo una pila de material pre-impregnado que comprende una pluralidad de capas de fibras conductoras separadas por capas intercaladas de resina, se obtiene una alta conductividad en la dirección z al tiempo que también se mantienen las

excelentes propiedades mecánicas proporcionadas por la estructura intercalada. Adicionalmente, ya que las partículas conductoras no son metálicas, se superan los problemas asociados con el uso de metal en la técnica anterior.

5 Se cree que las excelentes propiedades mecánicas proporcionadas por la estructura intercalada se deben a su disposición laminar. Las partículas de carbono vidrioso se encuentran en las capas intercaladas y actúan con el fin de proporcionar una conexión eléctrica entre capas adyacentes de fibras conductoras. Así, preferiblemente al menos 90% en peso de las partículas de carbono vidrioso están situadas en la capa de resina exterior o la capa intercalada de resina si se forma una pila de materiales pre-impregnados de este tipo.

10 Por lo tanto, en otro aspecto, la invención también se refiere a una pila de material pre-impregnado, que comprende una pluralidad de materiales pre-impregnados según se define en esta memoria y, de este modo, comprende una pluralidad de capas estructurales de fibras conductoras y una pluralidad de capas intercaladas de resina formadas por la primera capa externa.

Por ejemplo, una pila de este tipo puede comprender de 4 a 200 capas estructurales con un número correspondiente de capas de resina. Estructuras intercaladas adecuadas se describen en el documento EP 0274899.

15 En una realización preferida, el material pre-impregnado comprende una segunda capa de resina externa, que forma la cara del material pre-impregnado no formado por la primera capa externa. La segunda capa externa será normalmente de la misma composición que la primera capa externa y, preferiblemente, será del mismo espesor que la primera capa externa. En esta realización, una primera y segunda capas externas se combinan para convertirse en la capa intercalada cuando se apilan juntas una pluralidad de materiales pre-impregnados de este tipo.

20 Tales capas intercaladas tienen preferiblemente un espesor medio de 15 a 50 micrómetros. Si el material pre-impregnado comprende sólo una primera capa externa de resina, entonces ésta forma la capa intercalada completa en la pila de material pre-impregnado y, de esta forma, tiene también preferiblemente un espesor medio de 15 a 50 micrómetros. Si el material pre-impregnado tiene tanto una primera como una segunda capa externa de resina, entonces éstas se combinan para formar la capa intercalada y, por lo tanto, el espesor combinado de la primera y
25 segunda capas de resina externa es de 15 a 50 micrómetros.

Una vez formada, una pila de material pre-impregnado es curada por exposición a temperatura elevada y, opcionalmente, presión elevada para producir un estratificado curado. Se pueden emplear métodos conocidos de curado tales como los métodos de bolsa de vacío, autoclave o curado en prensa.

30 Las partículas termoplásticas proporcionan dureza al estratificado resultante y se pueden hacer de una amplia gama de materiales tales como poliamidas, copoliamidas, poliimidas, aramidas, policetonas, polieteretercetonas, éteres de poliarileno, poliésteres, poliuretanos y polisulfonas. Preferiblemente, las partículas termoplásticas comprenden poliamida. Materiales preferidos incluyen poliamida 6, poliamida 6/12 y poliamida 12.

35 Las partículas termoplásticas pueden estar presentes en una amplia gama de niveles, sin embargo, se ha encontrado que se prefiere un nivel de 5 a 20%, basado en la resina total en el material pre-impregnado, preferiblemente de 10 a 20%. Preferiblemente, al menos 90% en peso de las partículas termoplásticas están situadas en la capa externa de resina o capa intercalada de resina si se forma una pila de materiales pre-impregnados de este tipo.

40 Las partículas termoplásticas pueden ser esféricas o no esféricas, porosas o no porosas. Sin embargo, partículas más toscas, porosas o no esféricas, incluso irregulares han demostrado proporcionar buenos resultados, en particular con tenacidad al impacto. Por ejemplo, se prefieren partículas con una esfericidad de 0,5 a 0,9.

La esfericidad es una medida de cómo es una partícula. Es la superficie específica de una esfera que tiene el mismo volumen que la partícula, dividido por la superficie específica de la partícula. Por lo tanto, para partículas esféricas, la esfericidad es 1. Se puede mostrar que viene dada por $\psi = (6V_p)^{2/3} \pi^{1/3} / A_p$, en que V_p es el volumen de la partícula y A_p es la superficie específica de la partícula.

45 Otra medida conveniente de la forma de las partículas es la relación de aspecto. Ésta se define en esta memoria como la relación del mayor diámetro en sección transversal al menor diámetro en sección transversal. Por lo tanto, una partícula esférica tendrá una relación de aspecto de 1:1. Las partículas termoplásticas tienen preferiblemente una relación de aspecto de 3:1 a 1,2:1.

50 Preferiblemente, las partículas termoplásticas tienen un tamaño medio de partícula d_{50} de 5 a 50 micrómetros, preferiblemente de 10 a 30 micrómetros.

55 El carbono se presenta en muchas formas tales como copos de grafito, polvos de grafito, partículas de grafito, láminas de grafeno, fullerenos, negro de carbono y nanofibras de carbono. Sin embargo, sólo las partículas de carbono vidrioso (o vítreo) son adecuadas para uso en la invención. El carbono vidrioso no se puede transformar típicamente en grafito y está hibridado sp^2 al menos un 70%, preferiblemente al menos 80%, más preferiblemente al menos 90% y más preferiblemente, en esencia, está hibridado sp^2 un 100%.

Partículas de carbono vidrioso son muy duras y no se desintegran durante las operaciones de mezclado con la resina. Las partículas de carbono vidrioso tienen una porosidad muy baja o nula y son macizas en su totalidad y no son huecas. Partículas huecas, aunque son más ligeras, pueden comprometer las propiedades mecánicas del material compuesto al introducir huecos.

5 Las partículas de carbono vidrioso están destinadas a puentearse entre capas adyacentes de capas de fibras. Sin embargo, demasiadas partículas de este tipo pueden impactar negativamente sobre las propiedades mecánicas del estratificado resultante. Así, las partículas de carbono vidrioso están presentes a un nivel de 0,3 a 2,0% en peso basado en la resina total en el material pre-impregnado, preferiblemente de 0,5 a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 1,0% en peso.

10 Preferiblemente, las partículas de carbono vidrioso tienen un tamaño medio de partícula d_{50} de 10 a 50 micrómetros, más preferiblemente de 20 a 40 micrómetros.

Se ha encontrado que es particularmente ventajosa una distribución de tamaño de partícula particularmente estrecha y, por lo tanto, preferiblemente al menos 50% en peso de las partículas de carbono vidrioso se encuentran dentro de 5 micrómetros de tamaño medio de partícula.

15 Las partículas de carbono vidrioso pueden ser esféricas o no esféricas. Se han encontrado, sin embargo, que partículas de carbono vidrioso esféricas proporcionan una excelente conductividad y una buena resistencia de las partículas. Por ejemplo, se prefieren partículas con una esfericidad de al menos 0,95. En otros términos, las partículas de carbono vidrioso tienen preferiblemente una relación de aspecto menor que 1,1:1.

20 Con el fin de que las partículas de carbono vidrioso proporcionen una función de puenteo, la relación del tamaño medio de partícula de las partículas de carbono al grosor medio de la capa intermedia es de 0,9:1 a 1,5:1, más preferiblemente de 1:1 a 1,3:1.

25 Se ha encontrado que la relación entre las cantidades de partículas termoplásticas y partículas de carbono vidrioso es importante para lograr tanto una buena conductividad como una buena tenacidad. Por lo tanto, preferiblemente la relación en peso de partículas termoplásticas a partículas de carbono vidrioso es preferiblemente de 3:1 a 50:1, más preferiblemente de 3:1 a 40:1, lo más preferiblemente de 5:1 a 30:1, aún más preferiblemente de 8:1 a 20:1.

30 Las fibras en las capas de fibras estructurales pueden ser unidireccionales, en forma de tejido o multi-axiales. Preferiblemente, las fibras son unidireccionales y su orientación variará a lo largo de la pila de material pre-impregnado y/o estratificado, por ejemplo mediante la disposición de las fibras en capas vecinas de modo que sean ortogonales entre sí en una denominada disposición 0/90, significando los ángulos entre capas de fibras vecinas. Por supuesto, son posibles otras disposiciones tales como 0/+ 45/- 45/90, entre muchas otras disposiciones.

Las fibras pueden comprender fibras agrietadas (es decir, rotas al estiramiento), selectivamente discontinuas o continuas.

Las fibras conductoras pueden estar hechas de una amplia diversidad de materiales tales como vidrio metalizado, carbono, grafito, polímeros metalizados y mezclas de los mismos. Se prefieren las fibras de carbono.

35 La resina termoendurecible se puede seleccionar de las convencionalmente conocidas en la técnica tales como resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído, 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (melamina), bismaleimida, resinas epoxídicas, resinas de éster vinílico, resinas de benzoxazina, poliésteres, poliésteres insaturados, resinas de éster de cianato, o mezclas de las mismas.

40 Particularmente preferidas son resinas epoxídicas, por ejemplo resinas epoxídicas monofuncionales, difuncionales o trifuncionales o tetrafuncionales. Resinas epoxídicas difuncionales preferidas incluyen diglicidil-éter de bisfenol F (p. ej., Araldite GY 281), diglicidil-éter de bisfenol A, diglicidil-dihidroxi-naftaleno y mezclas de los mismos. Una resina epoxídica muy preferida es una resina epoxídica trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su cadena principal, p. ej., Araldite MY 0600. Una resina epoxídica tetrafuncional preferida es tetraglicidil-diaminodifenilmetano (p. ej., Araldite MY721). También se prefiere mucho una mezcla de resinas epoxídicas difuncionales y trifuncionales.

45 La resina termoendurecible puede comprender también uno o más agente de curado. Agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos; aminas, particularmente aminas aromáticas, p. ej., 1,3-diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano y, en particular, las sulfonas, p. ej., 4,4'-diaminodifenil-sulfona (4,4' DDS) y 3,3'-diaminodifenil-sulfona (3,3' DDS) y las resinas de fenol-formaldehído. Agentes de curado preferidos son las aminosulfonas, en particular 4,4' DDS y 3,3' DDS.

Otros ejemplos del tipo y diseño de la resina y las fibras se pueden encontrar en el documento WO 2008/056123.

Los materiales pre-impregnados de acuerdo con la invención se fabrican típicamente poniendo en contacto una capa de fibras estructurales con una o más capas de resina, típicamente a una temperatura elevada de modo que la resina fluya en los intersticios entre las fibras y los impregne.

5 En una realización, se prepara una mezcla de resina y de las partículas termoplásticas y partículas de carbono vidrioso. Esta mezcla se transforma a continuación en una lámina y se pone en contacto con una o las dos caras de las fibras estructurales. Debido al tamaño de las partículas, que no impregnan las fibras con la resina y, en su lugar, se filtran para permanecer en una capa de resina externa. Dado que esto implica únicamente una etapa de aplicación de la resina, este proceso se denomina un proceso de una etapa.

10 En otra realización, la resina sin las partículas se transforma en una lámina y se pone en contacto con una o las dos caras de las fibras estructurales. Esta resina impregna las fibras y deja poco o nada en las caras externas. Subsiguientemente, la resina que contiene las partículas termoplásticas y partículas de carbono vidrioso se pone en contacto con una o las dos caras de las fibras estructurales impregnadas. Esta mezcla se mantiene en la cara exterior y no impregnan adicionalmente a las fibras. Como están implicadas dos etapas de aplicación de resina, este proceso se denomina un proceso de dos etapas.

Se prefiere el proceso de dos etapas ya que éste tiende a proporcionar un estratificado mejor ordenado debido a que las partículas no perturban las fibras. Esto puede resultar en propiedades mecánicas superiores.

15 Se prefiere además que el proceso de dos etapas se aplique a un material pre-impregnado tanto con la primera como la segunda capas externas de resina. En esta realización, dos capas de resina se ponen en contacto con las dos caras de las fibras estructurales. La resina impregna las fibras y deja poco o nada en las caras externas. Subsiguientemente, la resina que contiene las partículas termoplásticas y partículas de carbono vidrioso se pone en contacto con las dos caras de las fibras estructurales impregnadas. Este proceso se conoce como un proceso de cuatro películas, ya que se aplican cuatro películas de resina.

20 La presente invención es particularmente adecuada para aplicaciones en la industria aeroespacial, en particular en la formación de paneles del cuerpo de la aeronave.

Además de la resistencia a los rayos, también es deseable reducir o evitar un fenómeno conocido como "resplandor borde" a continuación de la caída de un rayo. Este fenómeno es causado por una acumulación de carga eléctrica en los extremos de una estructura compuesta y puede convertirse en una fuente de ignición.

25 Se ha encontrado que los materiales compuestos para su uso en estructuras del cuerpo de aeronaves pueden sufrir de problemas de resplandor borde de este tipo. Este es un problema particularmente peligroso si los materiales compuestos están destinados a formar parte de una estructura del depósito de combustible.

Por lo tanto, la invención es adecuada de manera ideal para proporcionar un componente de material compuesto estratificado curado de una estructura de tanque de combustible de aeronaves.

30 La invención se ilustrará ahora a modo de ejemplo y con referencia a las siguientes figuras, en las que la Figura 1 es una imagen de una sección transversal a través de un estratificado de material compuesto curado de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 es una imagen de una sección transversal a través de otro estratificado de material compuesto curado de acuerdo con la presente invención.

35 La Figura 3 es una imagen de una sección transversal a través de un estratificado de material compuesto curado adicional de acuerdo con la invención.

Ejemplos

Se fabricaron rodillos de material pre-impregnado (10 m x 0,3 m) con diferentes cantidades y tipos de partículas de carbono. Para fines comparativos se incluyó un material pre-impregnado sin carbono vidrioso.

40 Se produjeron siete paneles de resistencia en forma de estratificados de 12 capas utilizando una estratificación 0/90 y se curaron a 180 °C durante 2 horas en un autoclave a una presión de 3 bar. La Tabla 1 que figura a continuación muestra los resultados de resistencia de material pre-impregnado que contienen las microesferas de carbono, y uno que contiene cero microesferas para fines comparativos. La resistencia se midió cortando muestras cuadradas del panel (35 mm x 35 mm) y revistiendo cada una de las caras cuadradas con oro. Los electrodos se colocaron sobre las muestras revestidas y luego, utilizando una fuente de energía para proporcionar una corriente (A), se determinó la tensión. La resistencia se calculó utilizando la ley de Ohm ($R = V/I$).

Tabla 1

Material (% en peso)	1	2	3	4	5	6	7	8
Araldite MY0600 (resina epoxídica trifuncional)	27,96	27,92	27,85	27,71	27,85	27,71	27,85	27,00

ES 2 535 468 T3

Araldite GY281 (resina epoxídica difuncional)	24,78	24,74	24,68	24,56	24,68	24,56	24,68	24,80
PES 5003P (endurecedor)	15,00	14,97	14,93	14,85	14,93	14,85	14,93	15,01
Orgasol DNat1 1002D (partículas de endurecedor)	13,48	13,46	13,43	13,36	13,43	13,36	13,43	13,50
4,4'-diaminodifenilsulfona (agente de curado aromático)	18,68	18,66	18,61	18,52	18,61	18,52	18,61	18,70
Primer tipo de partículas de carbono	0,10	0,25	0,50	1,00	-	-	-	-
Segundo tipo de partículas de carbono	-	-	-	-	0,50	1,00	-	-
Tercer tipo de partículas de carbono	-	-	-	-	-	-	0,50	-
Resistencia Ω	1,30	0,63	0,35	0,28	1,36	1,11	0,40	7,5

Araldite MY 0600 y GY 281 están disponibles de Huntsman, Reino Unido. PES 5003P está disponible de Sumitomo. Organosol DNat1 1002D está disponible de Arkema. 4,4' DDS está disponible de Huntsman, Reino Unido.

5 El primer tipo de partículas de carbono son de Tipo I de 20 a 50 μm de Alfa Aesar (EE.UU.) y son muy esféricas, con una esfericidad mayor que 0,99 y un tamaño medio de partícula d_{50} de 30,1 μm . El segundo tipo de partículas de carbono son de 20 a 50 μm Sigradur G de HTW Hochtemperatur-Workstoffe GmbH y son irregulares, con una esfericidad de aproximadamente 0,65 y un tamaño medio de partícula d_{50} de 29,3 μm . El tercer tipo de partículas de carbono son también de 20 a 50 μm de HTW y son muy esféricas, con una esfericidad mayor que 0,99 y un tamaño medio de partícula d_{50} de 30,5 μm . El tamaño de las partículas se midió utilizando un dispositivo Mastersizer de Malvern Instruments, utilizando un intervalo de lentes de 300 mm y una longitud del haz de 2,40 mm.

10 Se puede observar que los estratificados que comprenden las partículas de carbono vidrioso muestran una caída significativa en la resistencia eléctrica. También se puede apreciar que la caída en la resistencia es más importante para las partículas esféricas que para las partículas irregulares. Se piensa que esto es debido a un menor número de contactos realizados entre capas estructurales adyacentes con las partículas irregulares.

15 Las Figuras 1, 2 y 3 muestran una sección transversal a través del estratificado curado de acuerdo con los ejemplos 4, 3 y 6, respectivamente.

20 Las imágenes muestran capas de fibras de carbono unidireccionales alineadas en la página 10 y fibras de carbono unidireccionales alineadas a lo largo de la página 12. La separación de las capas de fibra de carbono y de las capas intermedias de resina 14. Dispersadas con las capas intermedias de resina 14 se encuentran partículas más toscas irregulares. También dispersadas dentro de la capa intermedia se encuentran partículas de carbono vidrioso muy esféricas 16.

Se llevaron a cabo una diversidad de ensayos mecánicos en lotes fabricados de acuerdo con los ejemplos 3 y 7 y el ejemplo comparativo 8. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Propiedad Mecánica	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo 3	Ejemplo 7
Temperatura de transición vítrea Log E' (°C) (ASTM D7028)	182,0	178,9	183,7
Compresión de agujeros abiertos QI (MPa) (ASTM D6484/D6484M)	296	300	291
Tensión de agujeros abiertos dirigida (MPa) (ASTM D5766)	794	845	816
Resistencia a la tracción (MPa) (ASTM D3039)	3227	3234	3014
Módulo de tracción (GPa) (ASTM D3039)	181,2	186,4	185,6
Glc (Jm ⁻²) (ASTM D5528)	301,0	302,5	449
GIIc (Jm ⁻²)	2023	2608	1440
Resistencia a la cizalla interlaminar (MPa) (ASTM D2344)	104	106	92,5*
Compresión tras el impacto después de 30J (MPa) (ASTM D7137)	285,4	310,4	276

* medida utilizando una máquina de ensayo diferente

Se puede observar que la adición de partículas de carbono vídrioso de acuerdo con la invención no tiene un impacto apreciable sobre las propiedades mecánicas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material pre-impregnado curable que comprende una capa estructural de fibras conductoras y una primera capa externa de resina termoendurecible, comprendiendo la capa de resina partículas termoplásticas y partículas de carbono vidrioso, en donde las partículas de carbono vidrioso están presentes a un nivel de 0,3 a 2,0% en peso, basado en la resina total en el material pre-impregnado, y en donde una pila de capas de dicho material pre-impregnado comprende una pluralidad de capas de dichas fibras conductoras separadas por dichas capas intermedias de resina, en donde la relación de tamaño de partícula medio de partículas de carbono vidrioso al grosor medio de la capa intermedia es de 0,9:1 a 1,5:1.
- 10 2. Un material pre-impregnado de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una segunda capa de resina externa que forma la cara del material pre-impregnado no formada por la primera capa externa.
3. Un material pre-impregnado de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el espesor total de la primera y, si está presente, de la segunda capa de resina externa es de 15 a 50 micrómetros.
- 15 4. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas termoplásticas comprenden poliamida.
5. Un material pre-impregnado de acuerdo con la reivindicación 4, en donde las partículas termoplásticas comprende poliamida 6, poliamida 6/12, poliamida 12 o mezclas de las mismas.
- 20 6. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas termoplásticas están presentes a un nivel de 5 a 20%, basado en la resina total en el material pre-impregnado, preferiblemente de 10 a 20%.
7. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas termoplásticas tienen una esfericidad de 0,5 a 0,9.
- 25 8. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas termoplásticas tienen un tamaño medio de partícula d_{50} de 5 a 50 micrómetros, preferiblemente de 10 a 30 micrómetros.
9. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de carbono vidrioso están presentes a un nivel de 0,5 a 1,5% en peso, basado en la resina total en el material pre-impregnado, preferiblemente de 0,5 a 1,0% en peso.
- 30 10. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de carbono vidrioso tienen un tamaño medio de partícula d_{50} de 10 a 50 micrómetros, preferiblemente de 20 a 40 micrómetros.
11. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos 50% en peso de las partículas de carbono vidrioso están dentro de 5 micrómetros del tamaño medio de partícula.
- 35 12. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de carbono vidrioso tienen una esfericidad de al menos 0,95.
13. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de carbono vidrioso no se pueden transformar en grafito.
- 40 14. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación en peso de partículas termoplásticas a partículas de carbono vidrioso es de 3:1 a 50:1, preferiblemente de 3:1 a 40:1, más preferiblemente de 5:1 a 30:1, aún más preferiblemente de 8:1 a 20:1.
15. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina comprende una resina epoxídica difuncional o una resina epoxídica trifuncional que tiene al menos un anillo fenilo meta-sustituido en su cadena principal.
- 45 16. Un material pre-impregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina comprende un agente de curado de amino-sulfona.

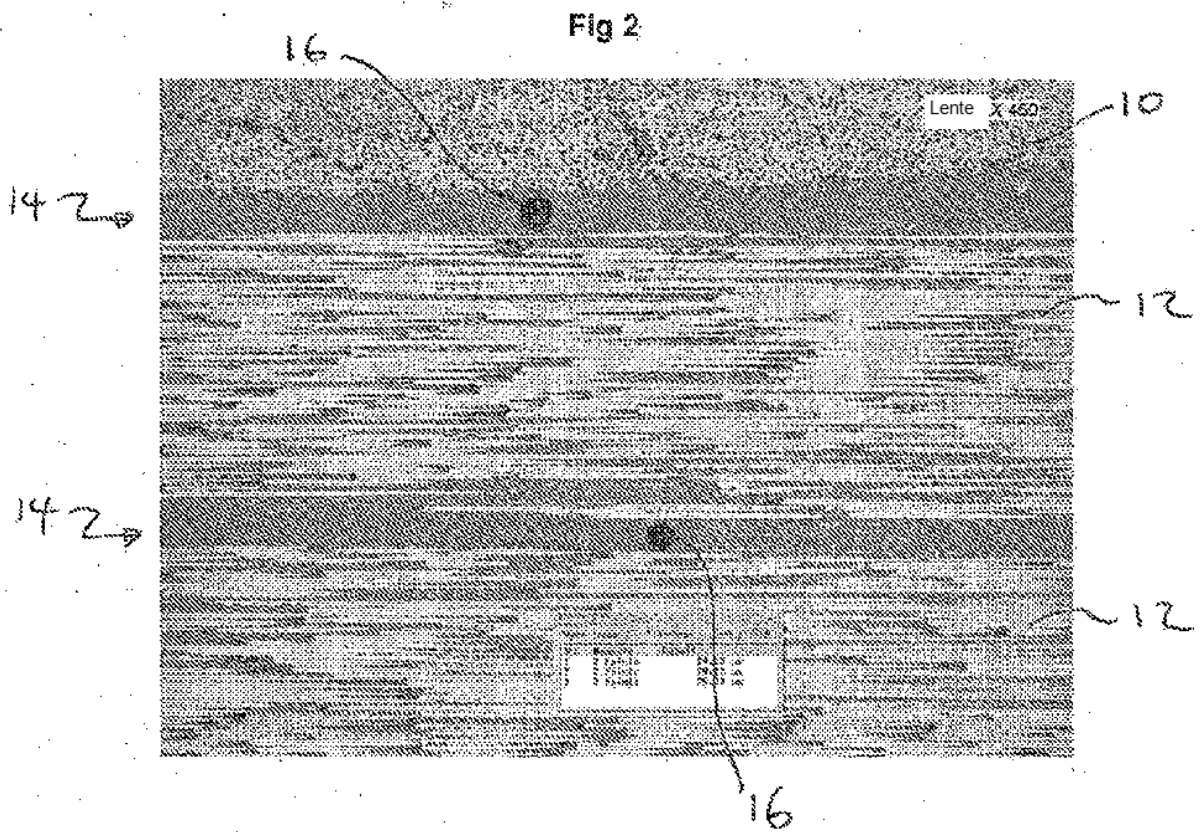
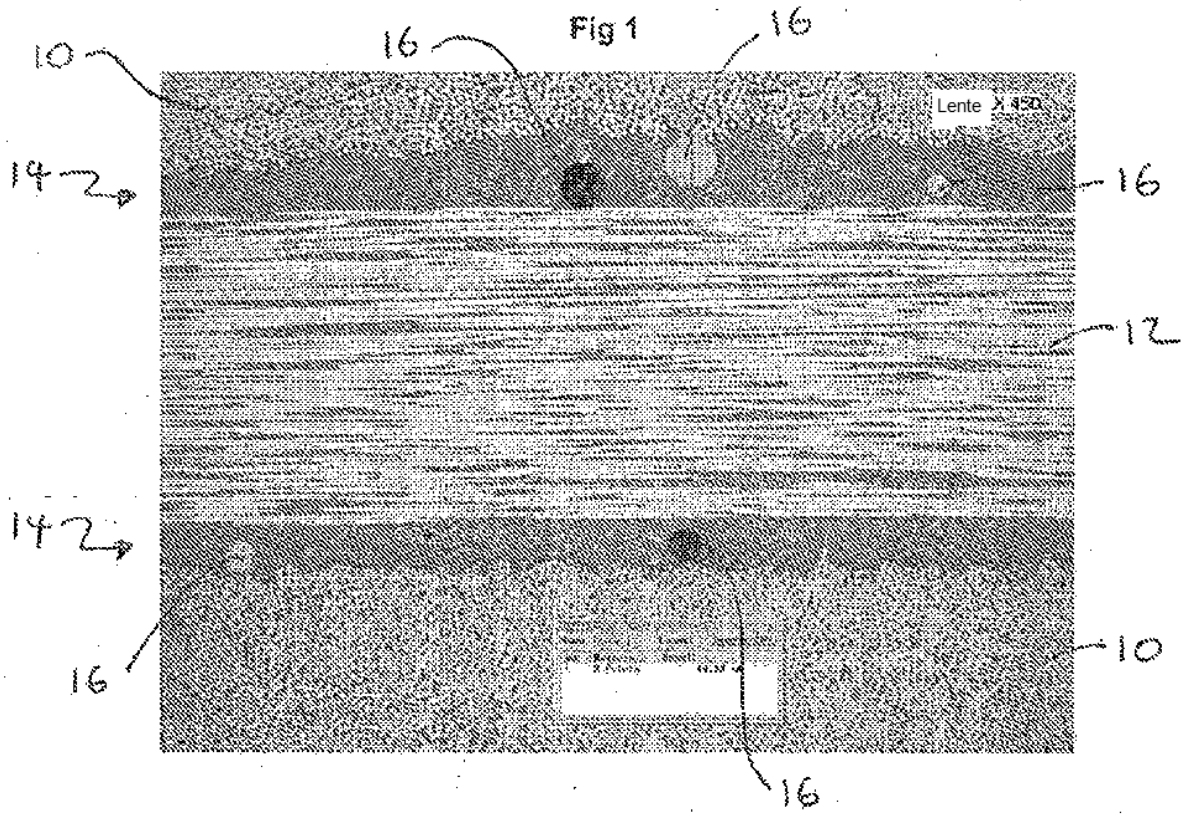


Fig 3

