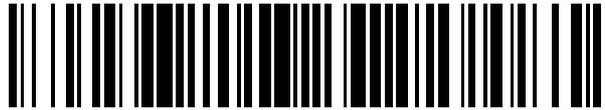


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 305**

51 Int. Cl.:

B32B 5/28 (2006.01)

B32B 27/04 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11811325 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2655055**

54 Título: **Mejoras en materiales compuestos**

30 Prioridad:

21.12.2010 EP 10196345

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

18.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SIMMONS, MARTIN y
ELLIS, JOHN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 560 305 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mejoras en materiales compuestos

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a materiales compuestos que comprenden fibras y una matriz de resina con resistencia mejorada al daño causado por la caída de rayos.

10 Antecedentes

15 Los materiales compuestos tienen ventajas bien documentadas sobre los materiales de construcción tradicionales, particularmente 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 varían de "industrial" y "deportes y ocio" a componentes aeroespaciales de alto rendimiento.

20 Los materiales preimpregnados, que comprenden una disposición de fibras impregnadas con resina tal como resina epoxi, se usan ampliamente en la generación de tales materiales compuestos. Normalmente un número de láminas de tales materiales preimpregnados se "laminan" como se desee y el laminado resultante se cura, normalmente mediante exposición a temperaturas elevadas, para producir un laminado de material compuesto curado.

25 Un material compuesto común se fabrica a partir de un laminado de una pluralidad de capas de fibra de material preimpregnado, por ejemplo fibras de carbono, intercaladas con capas de resina. Aunque las fibras de carbono tienen alguna conductividad eléctrica, la presencia de las capas intercaladas significa que esto predominantemente solo se exhibe en el compuesto en el plano del laminado. La conductividad eléctrica en la dirección ortogonal a la superficie del laminado, la denominada dirección z, es baja.

30 Los profesionales en la técnica tienen una fuerte preferencia por tales laminados intercalados que tienen capas bien definidas de fibra separadas por capas bien definidas de resina para producir un laminado estratificado uniforme. Se cree que dichas capas claramente definidas proporcionan propiedades mecánicas mejoradas, especialmente la resistencia al impacto.

35 La falta de conductividad en la dirección z se acepta generalmente por contribuir a la vulnerabilidad de los laminados de material compuesto a los peligros electromagnéticos tales como la caída de rayos. Una caída de un rayo puede causar daño al material compuesto que puede ser bastante extenso, y podría ser catastrófico si ocurre en una estructura de la aeronave en vuelo. Por lo tanto, este es un problema particular para las estructuras aeroespaciales fabricadas de tales materiales compuestos.

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

45 Una posibilidad es incluir elementos conductores, por ejemplo partículas finas, en la resina para aumentar la conductividad eléctrica de la misma. Sin embargo, esto requiere una etapa de mezclado que puede ser difícil y requiere mucho tiempo.

50 En el documento WO 2008/056123 se han hecho mejoras en la resistencia a la caída de rayos, añadiendo un nivel bajo de partículas conductoras en las capas intercaladas de resina para que puedan entrar en contacto con las capas de fibras adyacentes y crear regiones locales de conductividad eléctrica en la dirección z. Sin embargo, para lograr la resistencia necesaria, el espesor de la capa intermedia debe estar por encima de un cierto valor mínimo. Por lo tanto, las partículas eléctricamente conductoras también deben tener un tamaño comparable a la capa intercalada.

55 El documento WO 2010/150022 divulga un proceso para fabricar materiales compuestos.

El documento WO 2011/027160 divulga mejoras en materiales compuestos.

El documento WO 2011/035021 divulga mejoras en materiales compuestos, y

60 El documento WO2009/118509 divulga materiales compuestos mejorados.

Se ha encontrado que este enfoque requiere partículas de un tamaño tal que presentan otras dificultades de procesamiento, tales como desgaste por abrasión acelerada de la maquinaria del proceso.

65 Por tanto, existe una necesidad en la técnica de un material compuesto conductor que sea ligero, tenga propiedades mecánicas excelentes, y pueda procesarse sin los problemas anteriores.

De acuerdo con la invención se proporciona un material preimpregnado, un material compuesto, un proceso y un laminado de material compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

5 Los presentes inventores han descubierto que los materiales compuestos que tienen capas intercaladas de resina que varían en su espesor pueden proporcionar un buen rendimiento de resistencia mientras que permite a las partículas eléctricamente conductoras más pequeñas crear regiones locales de conductividad eléctrica a través del intercalado.

10 Así, en un primer aspecto, la invención se refiere a un material preimpregnado que comprende una sola capa estructural de fibras unidireccionales eléctricamente conductoras y una primera capa externa de resina curable sustancialmente libre de fibras estructurales, y opcionalmente una segunda capa externa de resina curable sustancialmente libre de fibras estructurales, teniendo la suma de los espesores de la primera y segunda capas externas de resina en un punto dado una media de al menos 10 micrómetros y variando en al menos el intervalo del 50 % al 120 % del valor medio, y en el que la primera capa externa comprende partículas eléctricamente conductoras.

20 Si dos de tales materiales preimpregnados se ponen juntos, la primera capa de resina externa de un material preimpregnado y, si está presente, la segunda capa externa del otro material preimpregnado, forman una capa intercalada de resina entre las dos capas de fibras unidireccionales eléctricamente conductoras.

25 Así, en un segundo aspecto, la invención se refiere a un material compuesto que comprende una primera capa estructural de fibras unidireccionales eléctricamente conductoras, una segunda capa estructural de fibras unidireccionales eléctricamente conductoras, estando la primera y segunda capas separadas mediante una capa intercalada que comprende resina curable que tiene un espesor medio de al menos 10 micrómetros, variando el espesor de la capa intercalada en al menos el intervalo del 50 % al 120 % del espesor medio de la capa intercalada, y en el que la capa intercalada comprende partículas eléctricamente conductoras.

30 Así, la expresión "capa intercalada" como se usa en el presente documento en el contexto de un material compuesto de acuerdo con la invención, puede tomarse igualmente en el sentido de la suma de los espesores de la primera y segunda capas de resina externas en un punto dado de un material preimpregnado de acuerdo con la presente invención. Igualmente, la expresión "espesor medio de la capa intercalada" puede tomarse igualmente en el sentido de la media de la suma de los espesores de la primera y segunda capas de resina externas en un punto dado de un material preimpregnado de acuerdo con la presente invención.

35 Por lo tanto, la capa intercalada (o la suma de los espesores de la primera y segunda capas de resina externas) tiene un espesor de menos del 50 % del espesor medio en esos lugares y un espesor mayor del 120 % del espesor medio en esos lugares. Por ejemplo, si el espesor medio del intercalado es 30 micrómetros, entonces el espesor del intercalado varía en al menos el intervalo de 15 a 36 micrómetros.

40 Así se proporciona un material preimpregnado con capas de resina externas, y un material compuesto con una capa intercalada, cuyo espesor no es constante si no que varía en un amplio intervalo de espesores comparado con la técnica anterior.

45 Como se ha discutido anteriormente, el material compuesto de acuerdo con la invención está destinado a laminarse con otro material compuesto, para formar una pila de material compuesto curable.

50 Así, el material compuesto de acuerdo con la invención puede incluir capas adicionales de fibras estructurales unidireccionales, normalmente separadas por capas de resina intercaladas. Dicha pila puede comprender de 4 a 200 capas de fibras estructurales unidireccionales con la mayor parte de o todas las capas separadas por una capa intercalada de resina termoestable curable. Se divulgan disposiciones intercaladas adecuadas en el documento EP0274899.

55 Normalmente una pluralidad de las capas intercaladas tiene un espesor variado de acuerdo con la presente invención. En una realización preferida al menos la mitad de las capas intercaladas tienen tal espesor variado. Incluso puede ser deseable para al menos el 75 % de las capas intercaladas tener tal espesor variado o incluso sustancialmente todas las capas intercaladas.

60 Además, normalmente una pluralidad de las capas estructurales serán eléctricamente conductoras, siendo preferentemente al menos la mitad eléctricamente conductoras, más preferentemente siendo al menos el 75 % eléctricamente conductoras, más preferentemente siendo sustancialmente todas ellas eléctricamente conductoras.

65 Se cree que esta variación en el espesor proporciona las propiedades de resistencia al material compuesto comparables a un material compuesto que tiene un espesor más regular de la capa intercalada. Además, se cree que las regiones de espesor bajo permiten partículas conductoras de tamaño más pequeño para formar significativamente o completamente una conexión eléctrica entre las dos capas adyacentes de fibras eléctricamente conductoras.

ES 2 560 305 T3

En una realización preferida la capa intercalada tiene un espesor que varía en al menos el intervalo del 30 % al 150 % del espesor medio, más preferentemente en al menos el intervalo del 15 % al 175 % del espesor medio, más preferentemente en al menos el intervalo del 0 % al 200 % del espesor medio.

- 5 Para evitar dudas, a lo largo de esta memoria descriptiva, cualquier valor más bajo de un intervalo puede combinarse con cualquier valor más alto de un intervalo sin la adición de materia objeto.

Para un material que se considera eléctricamente conductor, debería tener una resistividad volumétrica de menos de $3 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$, más preferentemente menos de $1 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$, más preferentemente menos de $3 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$.

- 10 El espesor medio de la capa intercalada puede obtenerse mediante el análisis de imagen de las secciones a través del material compuesto. Se deben tomar las imágenes de al menos cinco cortes a través del material compuesto y al menos veinte valores del espesor del intercalado hechos a distancias espaciadas uniformemente, para generar una muestra del espesor del intercalado. Después todos los valores se promedian al tomar la media para llegar al espesor medio de la capa intercalada. Pueden tomarse los valores mínimo y máximo muestreados para proporcionar el intervalo en el que el espesor del intercalado varía. Preferentemente se toman seis cortes y se toman 56 medidas cada 300 micrómetros. Puede llevarse a cabo un análisis similar de un material preimpregnado de acuerdo con la presente invención.

- 20 Para los fines de los materiales preimpregnados o materiales compuestos en una aplicación estructural, se ha encontrado que es deseable un espesor medio del intercalado en el intervalo de 15 a 60 micrómetros para proporcionar un excelente rendimiento mecánico. Por ejemplo el espesor medio del intercalado puede estar en el intervalo de 20 a 40 micrómetros.

- 25 Como se ha discutido anteriormente, la variación en el espesor del intercalado permite a las partículas más pequeñas proporcionar regiones locales de conductividad eléctrica. Así, preferentemente las partículas eléctricamente conductoras tienen un tamaño medio de partícula d_{50} del 10 % al 80 % del espesor medio de la capa intercalada, preferentemente del 20 % al 70 % del espesor medio de la capa intercalada.

- 30 Las partículas eléctricamente conductoras pueden tener un tamaño medio de partícula d_{50} de 10 a 50 micrómetros, más preferentemente de 10 a 25 micrómetros, más preferentemente de 10 a 20 micrómetros.

- Como se ha encontrado que las partículas eléctricamente conductoras grandes pueden dar lugar a dificultades de procesamiento, se prefiere que en cualquier distribución las partículas más grandes se mantengan al mínimo. Así, preferentemente las partículas eléctricamente conductoras tienen un d_{90} no mayor de 40 micrómetros, más preferentemente no mayor de 30 micrómetros, más preferentemente no mayor de 25 micrómetros.

- 40 También como se ha discutido anteriormente, debido a que las partículas son capaces de proporcionar conductividad eléctrica al material compuesto al crear regiones locales de conductividad eléctrica en el intercalado, no necesitan estar presentes a niveles tan altos como sería necesario para aumentar la conductividad eléctrica de la totalidad de la capa intercalada. Así, preferentemente las partículas eléctricamente conductoras están presentes a un nivel del 0,2 al 5,0 % en peso basado en la cantidad de matriz de resina en el material preimpregnado o material compuesto. Preferentemente las partículas están presentes en del 0,3 al 2,0 % en peso, más preferentemente del 0,4 al 1,5 % en peso.

- 45 Las partículas eléctricamente conductoras pueden fabricarse a partir de una amplia variedad de materiales conductores y pueden tomar una variedad de formas. Por ejemplo, pueden comprender partículas de metal, partículas recubiertas de metal, polímeros conductores o partículas de carbono. Los metales adecuados incluyen plata, níquel y cobre por ejemplo. Sin embargo, preferentemente, las partículas eléctricamente conductoras comprenden partículas de carbono, ya que se ha encontrado que la introducción de metal en el material compuesto puede ser indeseable debido a la posibilidad de los efectos de corrosión, los riesgos de explosión y las diferencias en el coeficiente de expansión térmica de los materiales.

- 55 El carbono aparece 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 y nanotubos de carbono. Sin embargo, solo las partículas de carbono vítreo (o vítreo) son adecuadas para su uso en la invención. Normalmente el carbono vítreo no se puede transformar en grafito y está hibridado sp^2 al menos un 70 %, preferentemente al menos un 80 %, más preferentemente al menos un 90 % y más preferentemente de manera esencial hibridado sp^2 un 100 %.

- 60 Las partículas de carbono vítreo son muy duras y no se desintegran durante las operaciones de mezclado con la resina. Las partículas de carbono vítreo tienen una porosidad muy baja o nula y son sólidas completamente y no son huecas. Las partículas huecas, aunque más ligeras, pueden comprometer las propiedades mecánicas del material compuesto al introducir huecos.

- 65 Preferentemente, el material preimpregnado o material compuesto también comprende partículas endurecedoras termoplásticas.

Las partículas termoplásticas proporcionan dureza al laminado resultante y pueden fabricarse a partir de una amplia gama de materiales tales como poliamidas, copoliamidas, poliimidas, aramidas, policetonas, polieteretercetonas, éteres de poliarileno, poliésteres, poliuretanos, polisulfonas. Los materiales preferidos incluyen poliamida 6, poliamida 6/12, poliamida 11 y poliamida 12.

5 Las partículas termoplásticas pueden estar presentes en un amplio intervalo de niveles, sin embargo se ha encontrado que se prefiere un nivel del 5 al 20 % basado en la resina total en el material compuesto, preferentemente del 10 al 20 %.

10 Preferentemente, las partículas termoplásticas tienen un tamaño medio de partícula de 5 a 50 micrómetros, preferentemente de 10 a 30 micrómetros.

15 El material preimpregnado y compuesto de la presente invención está compuesto predominantemente de resina y fibras estructurales. Normalmente comprende del 25 al 50 % en peso de resina curable. Además normalmente comprende del 45 al 75 % en peso de fibras estructurales.

20 Normalmente, la orientación de las fibras unidireccionales variará a lo largo del material compuesto, por ejemplo mediante la disposición de fibras unidireccionales en las capas vecinas para ser ortogonales entre sí en una disposición denominada 0/90, que significa los ángulos entre las capas de fibra vecinas. Otras disposiciones tales como 0+45/-45/90, son por supuesto posibles, entre otras muchas disposiciones.

Las fibras estructurales pueden comprender fisuras (es decir, roturas por estiramiento), selectivamente fibras discontinuas o continuas.

25 Las fibras estructurales pueden fabricarse a partir de una amplia variedad de materiales, tales como carbono, grafito, polímeros metalizados, fibras recubiertas de metal y mezclas de los mismos. Se prefieren las fibras de carbono.

30 Normalmente, las fibras en la capa estructural tendrán generalmente una sección transversal circular o casi circular con un diámetro en el intervalo de 2 a 20 μm , preferentemente de 3 a 12 μm .

La resina curable puede seleccionarse de epoxi, isocianato y anhídrido de ácido, ésteres cianato, ésteres de vinilo y benzoxazinas por ejemplo. Preferentemente, la resina curable es una resina epoxi.

35 Las resinas epoxi adecuadas pueden comprender resinas epoxi monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y/o tetrafuncionales.

40 Las resinas epoxi difuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen las basadas en; éter diglicidílico de bisfenol F, éter diglicidílico de bisfenol A (opcionalmente bromado), novolacs de epoxi fenol y cresol, éteres glicidílicos de aductos fenol-aldehído, éteres glicidílicos de dioles alifáticos, éter diglicidílico, éter diglicidílico de dietilenglicol, resinas epoxi aromáticas, éteres poliglicidílicos alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, aminas glicidílicas aromáticas, imidinas y aminas glicidílicas heterocíclicas, éteres glicidílicos, resinas epoxi fluoradas, éteres glicidílicos o cualquier combinación de las mismas.

45 Las resinas epoxi difuncionales pueden seleccionarse preferentemente de éter diglicidílico de bisfenol F, éter diglicidílico de bisfenol A, diglicidil dihidroxi naftaleno, o cualquier combinación de las mismas.

50 Las resinas epoxi trifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, pueden incluir las basadas en novolacs de epoxi fenol y cresol, éteres glicidílicos de aductos fenol-aldehído, resinas epoxi aromáticas, éteres triglicidílicos alifáticos, éteres triglicidílicos dialifáticos, éteres poliglicidílicos alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, aminofenilos triglicidílicos, aminas glicidílicas aromáticas, imidinas y aminas glicidílicas heterocíclicas, éteres glicidílicos, resinas epoxi fluoradas, o cualquier combinación de las mismas.

55 Las resinas epoxi tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilenodiamina (disponible en el mercado de Mitsubishi Gas Chemical Company con el nombre de Tetrad-X, y como Erisys GA-240 de CVC Chemicals), y N,N,N',N'-tetraglicidilmetilenodianilina (por ejemplo MY721 de Huntsman Advanced Materials).

60 La resina curable también puede comprender uno o más agentes de curado. Los agentes de curado adecuados incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos; aminas, particularmente aminas aromáticas, por ejemplo 1,3-diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano, y particularmente las sulfonas y metilen-bisanilinas, por ejemplo 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4' DDS), y 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3' DDS), 4,4'-metilen-bis (2-metil-6-isopropilanilina) (M-MIPA), 4,4'-metilenbis (3-cloro-2,6-dietilenanilina) (M-CDEA), 4,4'-metilenbis (2,6 dietilenanilina) (M-DEA) y las resinas de fenol-formaldehído. Los agentes de curado preferidos son las bisanilinas de metileno y las aminosulfonas, particularmente la 4,4' DDS y la 3,3' DDS.

65 Los materiales compuestos de acuerdo con la invención, como se ha discutido anteriormente, normalmente se fabrican mediante la formación de un laminado de una pluralidad de capas de fibra de material preimpregnado. Cada

material preimpregnado comprende una capa estructurada de fibras eléctricamente conductoras impregnadas con una matriz de resina curable.

5 Por lo tanto, se deben tomar medidas en la fabricación de los materiales preimpregnados para garantizar que, cuando se laminan juntos, se obtiene como resultado un material compuesto de acuerdo con la invención.

10 Se ha encontrado que una manera efectiva de lograr la variación en el espesor del intercalado es mediante el empleo de un método de fabricación de material preimpregnado donde la resina y las partículas eléctricamente conductoras se impregnan en las fibras estructurales al mismo tiempo, en condiciones diseñadas para dar lugar a la interrupción controlada de las fibras estructurales unidireccionales.

15 Por lo tanto, en otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para la fabricación de un material preimpregnado o material compuesto como se define en el presente documento que comprende alimentar continuamente una capa de fibras conductoras unidireccionales, poner en contacto con una primera cara de las fibras una primera capa de resina que comprende resina curable y partículas eléctricamente conductoras, y comprimir la resina, las partículas conductoras y las fibras juntas lo suficiente para que la resina entre en los intersticios de las fibras y que la resina esté en una cantidad suficiente para que la resina deje una primera capa externa de resina esencialmente libre de fibras conductoras unidireccionales, comprendiendo la primera capa externa las partículas eléctricamente conductoras.

20 Después el material preimpregnado resultante puede colocarse en contacto con otro material preimpregnado para producir el material compuesto de acuerdo con la invención.

25 Preferentemente, una segunda capa de resina que comprende resina curable se pone en contacto con una segunda cara de las fibras, normalmente al mismo tiempo que la primera capa, comprimiendo la primera y segunda capas de resina juntas con las fibras de modo que la resina entre en los intersticios de las fibras. En este caso la segunda capa de resina puede o no comprender partículas eléctricamente conductoras, como se desee. Sin embargo, preferentemente la segunda capa de resina comprende partículas eléctricamente conductoras. Tal proceso se considera que es un proceso de una sola etapa debido a que aunque cada cara de las fibras se pone en contacto con una capa de resina, toda la resina en el material preimpregnado eventual se impregna en una etapa. Como se emplean las dos capas de resina, esto a veces se refiere como un proceso de 2 películas.

35 Tras la compresión la resina se fuerza en los intersticios y se produce la filtración de las partículas eléctricamente conductoras con las fuerzas de compresión de modo que se altera parcialmente la capa de fibras estructurales.

40 Los materiales preimpregnados intercalados conocidos se producen normalmente en un proceso de dos etapas. La primera etapa pone en contacto las fibras con la resina que entra en los intersticios, seguido por la puesta en contacto con otra resina que comprende material en forma de partículas, normalmente partículas endurecedoras. Esta segunda etapa se destina simplemente a extender la resina incluyendo el material en forma de partículas para producir un material preimpregnado en capas uniformes. Este proceso en dos etapas se considera deseable en la técnica anterior porque puede producir laminados bien ordenados con capas bien definidas de fibra y resina. A menudo la resina se dispone en dos capas en cada etapa, resultando en cuatro películas de resina en total. Por lo tanto este proceso se denomina a veces como un proceso de 4 películas.

45 Se ha encontrado que se pueden obtener mejores resultados si la impregnación de la resina se lleva a cabo haciendo pasar la resina y las fibras sobre uno o más rodillos de impregnación en los que la presión ejercida sobre las fibras conductoras y la resina no excede de 40 kg por centímetro del ancho de la capa de fibra conductora.

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

55 La impregnación de la resina normalmente implica pasar la resina y las fibras sobre rodillos, que pueden estar dispuestos en una variedad de formas. Dos disposiciones principales son la "línea de tangencia" simple y las disposiciones "envolventes en S".

60 Una etapa envolvente en S es en la que la resina y las fibras, ambas en forma de lámina pasan alrededor de dos rodillos de rotación separados en la forma de la letra "S", conocidos como rodillos envolventes en S. Las disposiciones alternativas de rodillos incluyen la ampliamente usada "línea de tangencia" en el que la fibra y la resina se pinzan, o pellizcan, juntas a medida que pasan entre el punto de estrechamiento máximo entre dos rodillos de rotación adyacentes.

65 Se entiende que el envolvente en S proporciona condiciones ideales para la impregnación fiable y reproducible de la resina entre los intersticios de las fibras mientras que también proporciona suficiente interrupción.

Sin embargo, también son posibles las etapas de línea de tangencia, siempre y cuando las presiones se mantengan bajas, por ejemplo, mediante el control sobre la brecha entre los rodillos adyacentes.

5 Se ha encontrado que a pesar de las grandes presiones en teoría proporcionan una excelente impregnación de la resina, que puede ser perjudicial para el resultado del material preimpregnado en el proceso de una etapa de acuerdo con la invención. Se ha encontrado que la impregnación de la resina puede ser poco fiable, y estar fuera de las tolerancias requeridas.

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

15 Después de la impregnación de la resina en las fibras, a menudo hay una etapa de enfriamiento y etapas de tratamiento adicionales tales como laminación, corte y separación.

20 Para facilitar la impregnación de la resina en las fibras es convencional para esto llevarse a cabo a una temperatura elevada, por ejemplo de 60 a 150 °C preferentemente de 100 a 130 °C, de modo que la viscosidad de la resina se reduce. Esto se logra más convenientemente mediante el calentamiento de la resina y las fibras, antes de la impregnación, a la temperatura deseada, por ejemplo, al pasarlo a través de un calentador de infrarrojos. Como se ha mencionado anteriormente, después de la impregnación existe normalmente una etapa de enfriamiento, para reducir la adherencia del material preimpregnado formado. Esta etapa de enfriamiento puede usarse para identificar el final de la etapa de impregnación.

25 Los rodillos de impregnación pueden rotar en una variedad de formas. Pueden rotarse o conducirse libremente.

Los rodillos de impregnación pueden fabricarse a partir de una amplia variedad de materiales, aunque normalmente tienen un exterior de metal. Se ha encontrado que son preferibles los rodillos terminados en cromo.

30 Para mejorar el manejo de la resina es convencional que se soporte en un material de soporte, tal como papel. Después se alimenta la resina, normalmente a partir de un rollo, de tal manera que entra en contacto con las fibras, el material de soporte permanece en el lugar del exterior de la región de contacto de la fibra y resina. Durante el proceso de impregnación posterior el material de soporte proporciona un material exterior útil al que aplicar presión, con el fin de lograr una impregnación uniforme de la resina.

35 Se ha encontrado que cuando el material de soporte es compresible se reducen las fuerzas producidas para el proceso de impregnación en la capa de fibra. Esto se cree que es porque el papel compresible inicialmente se volverá comprimido durante la impregnación y solo entonces se transformarán las fuerzas para el proceso de impregnación a las fibras. Por lo tanto, se prefiere el papel no compresible porque aumenta las fuerzas que actúan en la resina y las fibras durante la impregnación, creando así una mayor interrupción de las fibras y una mejor impregnación de la resina. Una medida adecuada de la compresibilidad es la relación del espesor del papel a su densidad del material, llamado el índice de compresibilidad. Se ha encontrado que se prefiere el papel de soporte con un índice de compresibilidad de menos de $0,001 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

45 Por ejemplo, un papel antiadherente revestido de silicona diferencial calandrado o súper-calandrado basado en papel glassine que tiene un factor de compresibilidad de 0,00083 funciona bien comparado con otro papel que no está calandrado o súper-calandrado con un factor de compresibilidad de 0,00127. Los papeles súper-calandrados basados en papel glassine están disponibles en el mercado de muchas fuentes tales como Mondi and Laufenberg.

50 Una vez formados, pueden ponerse juntos una pluralidad de tales materiales preimpregnados para formar un material compuesto de acuerdo con la presente invención.

55 Después el material compuesto de acuerdo con la invención normalmente se cura mediante la exposición a temperaturas elevadas y opcionalmente presión elevada para formar un laminado de material compuesto curado. Por ejemplo, el curado puede llevarse a cabo en un proceso en autoclave de técnica con bolsa a vacío.

Tal laminado de material compuesto curado es ideal para las aplicaciones que requieren un buen rendimiento mecánico así como conductividad eléctrica, tal como en la industria aeroespacial. En particular son ideales para su uso como elemento estructural primario o secundario de un avión, cohete o cubiertas para satélites etc.

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

La Figura 1 es una imagen de una sección a través de un laminado curado intercalado de la técnica anterior.

65 La Figura 2 es una imagen de una sección a través de un laminado curado de acuerdo con la presente invención.

La Figura 3 es una imagen de una sección a través de otro laminado curado de acuerdo con la invención.

Ejemplos

5 Se fabricaron materiales preimpregnados (10 m x 0,3 m) con diferentes cantidades de microesferas de carbono alimentando una capa continua de fibras de carbono unidireccionales y al poner en contacto con dos capas de resina curable que contenían las partículas eléctricamente conductoras y partículas endurecedoras termoplásticas (Orgasol de Arkema) en un proceso denominado de 2 películas.

10 Las microesferas de carbono (CMS) las fabrica HTW de Alemania y se llaman Sigradur G. Las perlas de vidrio huecas recubiertas de plata (Perlas de Ag) las suministraron Ecka Granules de los Países Bajos. Las formulaciones de resina son como las usadas en los lotes 1349 y 1351 del documento WO 2008/040963 aparte de la adición de las partículas conductoras que se produce al mismo tiempo que la adición de Orgasol.

15 El material preimpregnado se fabricó usando fibra de carbono IMA a un peso por superficie de 268 g/m². Para los paneles de resistencia se produjeron 12 laminados de capas usando un laminado 0/90 y se curaron a 180 °C durante 2 horas en un autoclave a una presión de 3 bar. Debido a la interrupción inducida controlada por la impregnación de resina en el diámetro del anillo, los espesores de los intercalados tenían un valor medio de aproximadamente 25 micrómetros y variaron de 0 a 60 micrómetros. Las imágenes de la muestra de las secciones transversales a través de dichos laminados se muestran en las figuras 2 y 3.

20 Para comparación, también se prepararon materiales preimpregnados fabricados por un proceso de 4 películas. En este caso, los espesores de los intercalados uniformes se obtuvieron con un espesor medio de aproximadamente 40 micrómetros y variaron de 35 a 45 micrómetros. Una imagen de la muestra de una sección transversal a través de dicho laminado se muestra en la figura 1.

25 Método de ensayo de resistencia de laminados de material compuesto

30 Se prepara un panel por curado en autoclave que tiene un tamaño de 300 mm x 300 mm x 3 mm. El laminado del panel es 0/90. Después se cortan del panel muestras para el ensayo (normalmente de cuatro a ocho) que son 40 mm x 40 mm. Las caras cuadradas de las muestras deben lijarse (por ejemplo en una máquina Linisher) para exponer las fibras de carbono. Esto no es necesario si se usa una capa de pelado durante el curado. Se debe evitar el exceso de lijado, ya que esto penetrará más allá de la primera capa. Después las caras cuadradas se recubren con un metal eléctricamente conductor, normalmente una capa delgada de oro a través de un aparato de pulverización catódica. Cualquier oro o metal en los lados de las muestras debe retirarse mediante lijado antes del ensayo. Se requiere el recubrimiento de metal para asegurar una resistencia de contacto baja.

35 Se usa una fuente de alimentación (unidad de fuente de alimentación TTí EL302P programable 30V/2A, de Thurlby Thandar Instruments, Cambridge, Reino Unido) que es capaz de variar tanto la tensión como la corriente para determinar la resistencia. La muestra se pone en contacto con los electrodos (trenzas de cobre estañado) de la fuente de alimentación y se mantiene en su lugar usando una abrazadera (asegura que los electrodos no se tocan entre sí o entran en contacto con otras superficies metálicas, ya que esto dará un resultado falso). Asegurar que la abrazadera tiene una cubierta o capa no conductora para prevenir un trayecto eléctrico de una trenza a la otra. Se aplica una corriente de un amperio y se anota la tensión. Después, usando la ley de Ohm, puede calcularse la resistencia (V/I). El ensayo se lleva a cabo en cada una de las muestras cortadas para proporcionar un intervalo de valores. Para asegurar la confianza en el ensayo cada muestra se ensaya dos veces.

45 La Tabla 1 a continuación muestra los resultados de resistencia del material compuesto que comprende partículas conductoras de carbono y plata a diferentes cargas (como un % basado en el contenido de resina total en el material compuesto).

50

Tabla 1

Descripción del panel	Resistencia a través del espesor (ohmios)
4 películas	5-50
2 películas	1-3
4 películas + CMS (0,5 %, 10-20 mm)	4,30
2 películas + CMS (0,5 %, 10-20 mm)	0,25-0,40
2 películas + CMS (1,0 %, 10-20 mm)	0,21-0,26
2 películas + CMS (1,5 %, 10-20 mm)	0,27
2 películas + CMS (2,0 %, 10-20 mm)	0,25
2 películas + CMS (3,0 %, 10-20 mm)	0,23
2 películas + CMS (0,5 %, 20-50 mm)	0,35-0,56
2 películas + Perlas de Ag (0,5 %, 10-40 mm)	0,25
2 películas + Perlas de Ag (1,5 %, 10-40 mm)	0,14

ES 2 560 305 T3

Cabe señalar que la adición de partículas conductoras de 10-20 micrómetros no tiene un impacto significativo de la conductividad eléctrica del material preimpregnado de 4 películas donde el espesor del intercalado es de 35 a 45 micrómetros.

5 Sin embargo, la adición de 10-20 micrómetros de partículas conductoras aumenta significativamente la conductividad eléctrica del material preimpregnado de 2 películas donde el espesor del intercalado es de 0 a 60 micrómetros.

10 Todos los aditivos conductores disminuyen los valores de resistencia de las 2 películas con los mejores resultados alcanzándose para las perlas de vidrio huecas recubiertas de plata al 1,5 % en peso. Los resultados aceptables todavía se consiguen con las CMS (10-20 μm) pero la carga con más del 1 % en peso no disminuye la resistencia adicional.

15 Además, este efecto se observa a niveles muy bajos de partícula conductora, llegando a tan bajo como al 0,5 % en peso basado en la cantidad de resina.

Rendimiento mecánico

20 Se fabricó en la línea de producción unos 100 metros adicionales de material preimpregnado con 0,5 % de CMS, de 10-20 μm y 20-50 μm y se determinó la resistencia y las características mecánicas. Las características mecánicas eran comparables a los laminados convencionales sin las partículas conductoras. Se asumió un espesor de capa curada de 0,25 mm para las fibras con peso superficial de fibra (psf) de 268 g/m^2 . Se asumió un espesor de capa curada de 0,184 mm para las fibras con peso superficial de fibra (psf) de 194 g/m^2 .

Tabla 2

Ensayo	2 películas CMS (10-20) 268 g/m^2 de psf	2 películas CMS (20-50) 268 g/m^2 de psf	2 películas de 268 g/m^2 de psf
0°-resistencia a la tracción MPa (ASTM D3039)	2690	2797	3041
0°-módulo de elasticidad GPa (ASTM D3039)	187,2	190,4	184
Resistencia OHT (dirigida 40/40/20) MPa (ASTM D5766)	749	761,2	788
CAI -impacto 30J MPa (ASTM D7137)	265,5	269	269
Resistencia IPS MPa (ASTM D3518)	99	93	74
Módulo IPS GPa (ASTM D3518)	5,3	5,4	5,5

25

Tabla 3

Ensayo	2 películas CMS (10-20) 194 g/m^2 de psf	2 películas CMS (20-50) 194 g/m^2 de psf	4 películas 194 g/m^2 de psf
0°-resistencia a la tracción MPa (ASTM D3039)	2850	2729	3312
0°-módulo de elasticidad GPa (ASTM D3039)	183,6	179,6	183,5
Resistencia OHT (dirigida 40/40/20) MPa (ASTM D5766)	972,6	954	971
CAI -impacto 30J MPa (ASTM D7137)	258	259	241-299
Resistencia IPS MPa (ASTM D3518)	115	117	115,9
Módulo IPS GPa (ASTM D3518)	5,5	5,3	5,5

30 Puede observarse que el espesor variable en el espesor del intercalado no afecta negativamente a las propiedades mecánicas. Además la presencia de las partículas de carbono eléctricamente conductoras tampoco tiene efecto en el rendimiento mecánico.

Cálculo del espesor del intercalado

35 Se cortaron seis muestras de un panel curado obtenido de los ejemplos anteriores y se midió el espesor del intercalado (en micrómetros) para cada muestra cada 300 micrómetros. Las medidas de cada muestra se tomaron a lo largo de un intercalado. En la tabla a continuación se enumera el espesor medido de la capa intercalada individual.

ES 2 560 305 T3

Tabla 4

nº de muestra	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
1	67,7	8,9	32,8	7,2	34,9	17,4
2	31,9	30,2	28,9	29,8	45,5	22,1
3	30,6	13,2	23	5,1	32,8	28,9
4	25,1	10,2	22,1	6,8	30,6	32,3
5	14,9	17,4	28,9	6,4	28,1	18,3
6	9,8	8,1	21,3	8,9	10,6	23,4
7	14	11,1	20,4	0	33,6	11,1
8	27,6	23,8	53,6	37	34	17
9	37,4	59,5	58,7	29,3	19,6	57,8
10	5,1	30,2	53,6	37	6,8	54,4
11	3	28,1	51	35,7	9,4	31
12	1	29,3	44,2	25,9	16,2	26,4
13	0	39,5	31,5	29,3	10,6	27,6
14	9,8	48,5	21,7	25,5	37,8	23,8
15	14,5	40,4	15,4	17,4	19,6	29,8
16	9,4	27,2	12,3	20,8	19,1	40,8
17	0	20	15,3	40,4	27,6	36,6
18	5,1	14	4,7	15,3	25,5	43,8
19	22,6	28,5	11,1	30,6	28,9	19,1
20	16,2	25,1	29,3	30,2	14,9	11,1
21	36,6	43,8	30,6	31	29,3	34,4
22	25,5	17,4	12,8	8,1	43,4	22,5
23	41,2	26,8	14	17,9	38,7	21,7
24	20,4	20,2	11,5	30,6	16,2	13,6
25	20,8	10,7	18,3	19,1	19,6	12,8
26	21,3	14,9	4,7	11,5	19,6	7,7
27	20,4	18,3	13,6	22,1	50,6	16,6
28	9	18,7	16,6	37	43,8	34
29	31,6	40,8	21,3	21,7	32,3	9,8
30	28,1	17,4	25,1	21,7	28,1	6
31	28,1	24,2	16,2	29,4	32,8	5,1
32	43,8	28,1	35,8	16,6	48,9	30,6
33	46,3	22,5	32,3	17	37,8	24,7
34	32,7	23	7,2	13,2	25,5	37,4
35	34,9	0	24,2	33,2	21,7	28,5
36	34	17,9	43	0	37	40
37	33,2	23,8	37	0	28,1	13,2
38	23,4	21,3	15,7	59,5	26,8	24,2
39	32,3	6	12,8	31,5	20,4	28,5
40	38,7	12,8	4,3	23	30,2	29,3
41	26,2	23,8	20,4	15,3	35,3	11,9
42	28,9	25,9	14	25,1	18,7	6
43	18,3	21,7	8,1	25,9	11,9	10,2
44	21,7	22,5	31	13,2	58,7	6,8
45	57,8	24,2	28,5	17,4	45,1	9,8
46	22,5	8,9	16,6	31	38,7	32,7
47	31,9	17,4	34,9	24,9	38,3	37,8
48	24,2	22,1	34	25,5	42,5	28,1
49	15,3	23	32,3	11,1	27,6	18,7
50	11,5	17,9	62,5	36,1	0	26,8
51	45,1	20,4	29,8	32,3	21,7	65,5
52	21,7	13,6	31,5	41,7	15,3	35,3
53	-	30,2	17,9	17,9	11,5	37,5
54	-	21,3	17,9	17,9	27,3	29,8
55	-	7,2	26,8	35,7	7,2	18,7
56	-	24,2	18,3	28,5	17,4	14,5

ES 2 560 305 T3

Por lo tanto el material compuesto tiene un espesor medio de la capa intercalada de 24,5 micrómetros, variando el espesor en el intervalo de 0 a 67,7 micrómetros, es decir del 0 % al 276 % del espesor medio de la capa intercalada.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material preimpregnado que comprende una única capa estructural de fibras unidireccionales eléctricamente conductoras y una primera capa externa de resina curable sustancialmente libre de fibras estructurales, y opcionalmente una segunda capa externa de resina curable sustancialmente libre de fibras estructurales, teniendo la suma de los espesores de la primera y segunda capas de resina externas en un punto dado una media de al menos 10 micrómetros y variando en al menos el intervalo del 50 % al 120 % del valor medio, y en el que la primera capa externa comprende partículas eléctricamente conductoras; obteniéndose el espesor medio mediante análisis de imagen de las secciones a través del material preimpregnado, tomando imágenes de 6 cortes a través del material preimpregnado y tomando 56 valores de espesor cada 300 μm (micrómetros), y después promediando dichos valores para llegar al espesor medio, proporcionando los valores mínimo y máximo muestreados el intervalo en el que varía el espesor.
- 15 2. Un material compuesto que comprende una primera capa estructural de fibras unidireccionales eléctricamente conductoras, una segunda capa estructural de fibras unidireccionales eléctricamente conductoras, estando la primera y segunda capas separadas mediante una capa intercalada que comprende una resina curable que tiene un espesor medio de al menos 10 micrómetros, variando el espesor de la capa intercalada en al menos el intervalo del 50 % al 120 % del espesor medio de la capa intercalada, y en el que la capa intercalada comprende partículas eléctricamente conductoras; obteniéndose el espesor medio del intercalado mediante análisis de imagen de las secciones a través del material preimpregnado, tomando imágenes de 6 cortes a través del material preimpregnado y tomando 56 valores de espesor cada 300 μm (micrómetros), y después promediando dichos valores para llegar al espesor medio, proporcionando los valores mínimo y máximo muestreados el intervalo en el que varía el espesor del intercalado.
- 25 3. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende capas adicionales de fibras estructurales unidireccionales y capas de resina intercaladas en el que una pluralidad de las capas intercaladas, preferentemente al menos la mitad, más preferentemente al menos el 75 %, lo más preferentemente de manera sustancial todas las capas intercaladas son como se definen en la reivindicación 2.
- 30 4. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en el que una pluralidad de las capas estructurales unidireccionales, preferentemente al menos la mitad, más preferentemente al menos el 75 %, lo más preferentemente siendo de manera sustancial todas ellas eléctricamente conductoras.
- 35 5. Un material preimpregnado o compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la suma de los espesores de la primera y segunda capas de resina externas en un punto dado como se define en la reivindicación 1 o la capa intercalada como se define en la reivindicación 2 tiene un espesor que varía en al menos el intervalo del 30 % al 150 % del espesor medio, preferentemente en al menos el intervalo del 15 % al 175 % del espesor medio, más preferentemente en al menos el intervalo del 0 % al 200 % del espesor medio.
- 40 6. Un material preimpregnado o compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la media de la suma de los espesores de la primera y segunda capas de resina externas en un punto dado como se define en la reivindicación 1, o el espesor medio del intercalado de la capa intercalada de acuerdo con la reivindicación 2, está en el intervalo de 15 a 60 micrómetros, preferentemente en el intervalo de 20 a 40 micrómetros.
- 45 7. Un material preimpregnado o compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas conductoras tienen un tamaño medio de partícula d_{50} del 10 % al 80 % de la media de la suma de los espesores de la primera y segunda capas de resina externas en un punto dado o del espesor medio de la capa intercalada, preferentemente del 20 % al 70 %.
- 50 8. Un material preimpregnado o compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas eléctricamente conductoras pueden tener un tamaño medio de partícula d_{50} de 10 a 30 micrómetros, preferentemente de 10 a 25 micrómetros, más preferentemente de 10 a 20 micrómetros.
- 55 9. Un material preimpregnado o compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas eléctricamente conductoras tienen un d_{90} no mayor de 40 micrómetros, más preferentemente no mayor de 30 micrómetros.
- 60 10. Un material preimpregnado o compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas eléctricamente conductoras están presentes a un nivel del 0,2 al 5,0 % en peso basado en la cantidad de matriz de resina en el material preimpregnado o compuesto, preferentemente las partículas están presentes del 0,3 al 2,0 % en peso, más preferentemente del 0,4 al 1,5 % en peso.
- 65 11. Un material preimpregnado o compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas eléctricamente conductoras comprenden partículas de carbono.

- 5 12. Un proceso para la fabricación de un material preimpregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 11, que comprende alimentar continuamente una capa de fibras conductoras unidireccionales, poner en contacto con una primera cara de las fibras una primera capa de resina que comprende resina curable y partículas eléctricamente conductoras, y comprimir la resina, las partículas conductoras y las fibras juntas lo suficiente para que la resina entre en los intersticios de las fibras y estando la resina en cantidad suficiente para que la resina deje una primera capa externa de resina esencialmente libre de fibras conductoras unidireccionales, comprendiendo la primera capa externa las partículas eléctricamente conductoras.
- 10 13. Un proceso para la fabricación de un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, el proceso comprende el proceso de la reivindicación 12 seguido de la puesta en contacto del material preimpregnado con otro material preimpregnado para producir el material compuesto.
- 15 14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que una segunda capa de la resina que comprende una resina curable se pone en contacto con una segunda cara de las fibras, al mismo tiempo que la primera capa, comprimiendo la primera y segunda capas de resina junto con las fibras de modo que la resina entre en los intersticios de las fibras.
- 20 15. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la impregnación de la resina se lleva a cabo haciendo pasar la resina y las fibras sobre uno o más rodillos de impregnación, en el que la presión ejercida sobre las fibras conductoras y la resina no excede de 40 kg por centímetro del ancho de la capa de fibra conductora.
- 25 16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que los rodillos de impregnación comprenden al menos una disposición "envolvente en S".
- 30 17. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en el que la resina se transporta en un papel de soporte con un índice de compresibilidad de menos de $0,001 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-2}$.
- 35 18. Un material compuesto curado obtenible mediante el proceso de curado de un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11 u obtenible mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, por exposición a temperaturas elevadas y opcionalmente presión elevada.
19. Un laminado de material compuesto curado de acuerdo con la reivindicación 18, destinado a un uso como un elemento estructural aeroespacial.

Fig 1

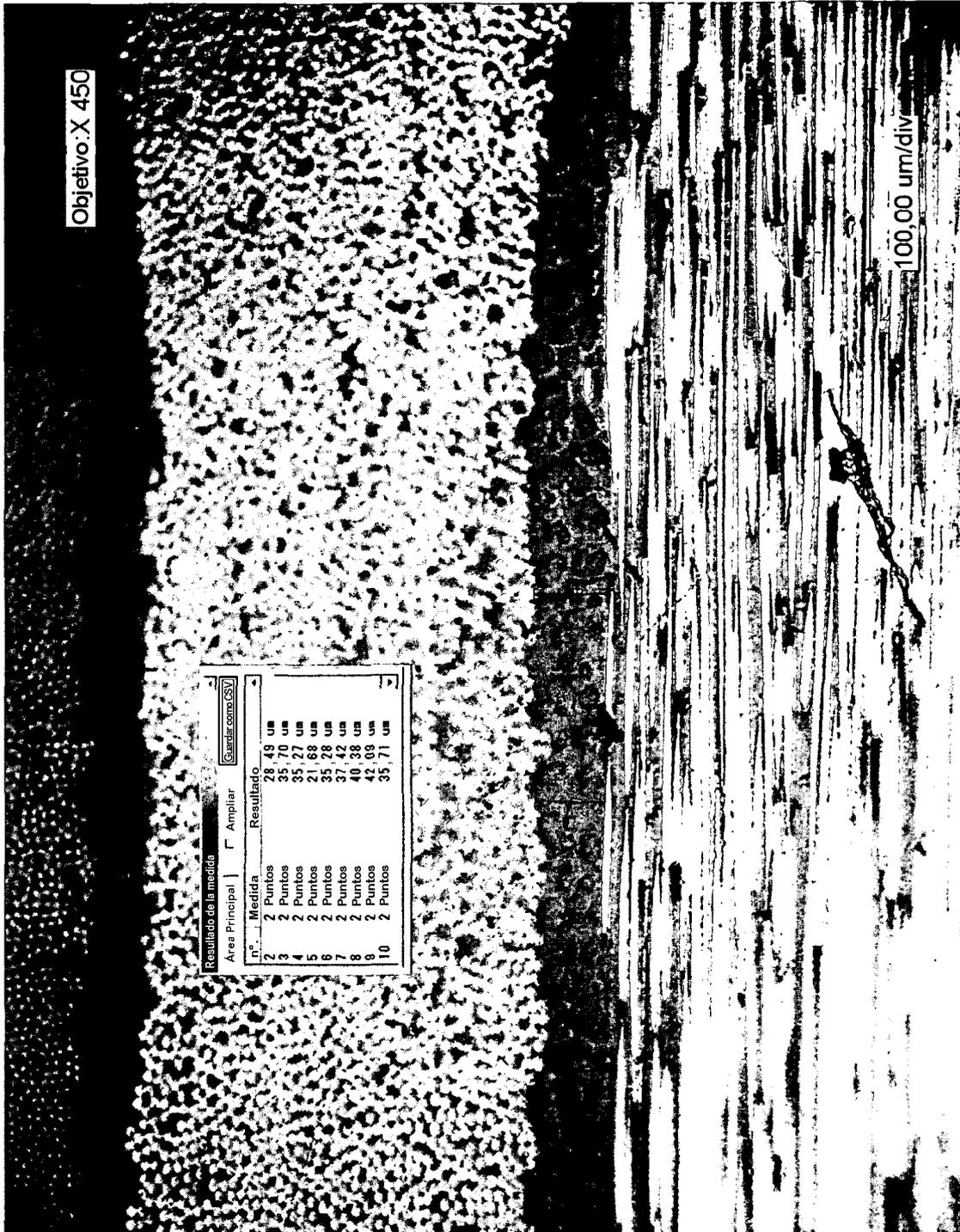


Fig 2

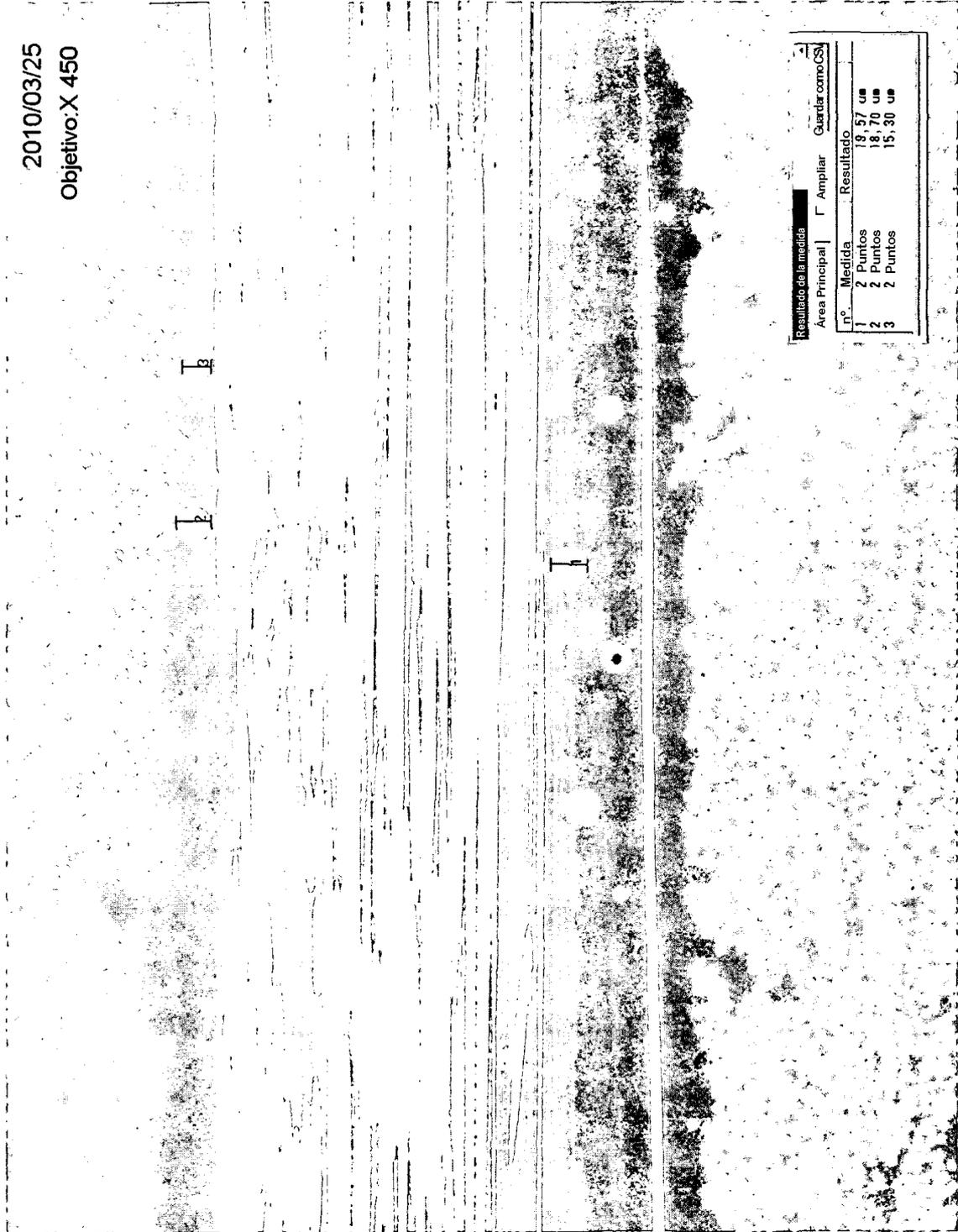


Fig 3

