

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 382**

51 Int. Cl.:

B32B 15/20 (2006.01)

B32B 3/24 (2006.01)

B32B 15/085 (2006.01)

B32B 15/09 (2006.01)

B32B 15/14 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01)

B32B 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2012 PCT/EP2012/068714**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13041712**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2012 E 12762588 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 2758234**

54 Título: **Estructura o laminado compuesto conductor**

30 Prioridad:

23.09.2011 GB 201116472

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

06.04.2018

73 Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)
Ickleton Road, Duxford
Cambridgeshire CB22 4QB, GB**

72 Inventor/es:

**ELLIS, JOHN;
FISSET, EMILIE y
DOSMAN, ELIZABETH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 662 382 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

Estructura o laminado compuesto conductor

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al uso de una capa de soporte durante la división de una estructura o un laminado, particularmente, pero no exclusivamente, a la división de una estructura o laminado con superficie eléctricamente conductora.

10

Antecedentes

15 Los materiales compuestos tienen ventajas ampliamente documentadas con respecto a los materiales de construcción tradicionales, particularmente a la hora de proporcionar propiedades mecánicas excelentes a densidades de material muy bajas. Como resultado, el uso de tales materiales está extendiéndose cada vez más y sus campos de aplicación van desde el "industrial" y el "deportivo y de ocio" hasta componentes aeroespaciales de alto rendimiento.

20 Los preimpregnados, que comprenden una disposición de fibra impregnada con resina, tal como resina epoxi, se usan ampliamente en la generación de tales materiales compuestos. Normalmente varias hojas de tales preimpregnados se "apilan" según se desee y el laminado resultante se cura, normalmente mediante exposición a temperaturas elevadas, para producir un laminado compuesto curado.

25 Los materiales compuestos tienen una conductividad eléctrica reducida en comparación con los metales. Esto es particularmente un problema en las estructuras aeroespaciales en vista de su exposición a impactos de rayos que pueden dañar la estructura de avión compuesta.

30 Para mejorar la conductividad eléctrica de materiales compuestos, pueden usarse aditivos conductores en la resina. Sin embargo, esto solo puede no dar como resultado un rendimiento de conductividad satisfactorio. Además, puede aplicarse metal a las superficies de las estructuras compuestas para mejorar su conductividad. Sin embargo, esto es laborioso y por tanto ineficiente.

35 El documento WO 2009/104040 da a conocer una cinta para su uso en máquinas para el tendido de cinta automatizadas que incluye un sustrato multicapa compuesto de una capa de plástico que incluye al menos una película de plástico que tiene una superficie de película externa y una superficie de película interna. La película de plástico se adhiere a una capa fibrosa, de modo que la superficie interna de la capa fibrosa se une a la superficie de película interna. Una capa de material compuesto sin curar compuesta de un refuerzo fibroso y una matriz de resina sin curar se adhiere de manera desprendible a cualquiera de la superficie de capa de plástico o la superficie de capa de fibra externa para proporcionar una cinta adecuada para su uso en una capa de cinta automática.

40 El documento WO 2012/020109 da a conocer una tira de preimpregnado curable que comprende fibras unidireccionales alineadas con la longitud de la tira, estando las fibras al menos parcialmente impregnadas con resina termoendurecible curable y comprendiendo una lámina polimérica flexible sobre una cara externa de la tira, teniendo la tira una sección transversal sustancialmente rectangular que define una anchura y un grosor de la tira.

45 El documento JP S61 154812 da a conocer un proceso en el que preimpregnado unidireccional se enrolla junto con una película de poliéster desprendible de doble cara, y el rollo obtenido se corta a lo largo de la dirección perpendicular al eje del rollo.

50 El documento JP 2004 342652 da a conocer un preimpregnado en cinta dividido que contiene un haz de fibras de refuerzo orientado en una dirección e impregnado con una composición de resina, y dividido en la dirección de las fibras.

55 La presente invención pretende mitigar o al menos obviar los problemas descritos anteriormente y/o proporcionar ventajas generalmente.

Sumario de la invención

60 Según la invención, se proporciona un uso tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

Opcionalmente, la capa fibrosa puede estar en forma de un material fibroso no tejido de peso ligero de un peso en el intervalo de desde 1 hasta 100 g/m² (gsm), preferiblemente de 1 a 50 g/m² y más preferiblemente de 1 a 20 g/m². La capa fibrosa garantiza buenas calidades superficiales de la pieza compuesta curada ya que este material está completamente empapado mediante la resina tras el curado.

65

Opcionalmente, el laminado o la estructura no están impregnados. La capa fibrosa puede unirse por fusión a la capa conductora para adherirse a la capa fibrosa. La capa fibrosa puede comprender un material termoplástico tal como una poliamida.

- 5 Opcionalmente, la capa fibrosa también puede comprender un material fibroso de refuerzo que puede estar tejido o no tejido y de un peso que supera los 50 g/m².

10 Opcionalmente, la capa conductora y la capa fibrosa pueden estar impregnadas al menos parcialmente con una resina. La capa conductora y la capa fibrosa pueden formar un material de moldeo preimpregnado o preimpregnado. El material de soporte puede estar ubicado sobre la superficie del preimpregnado.

15 Las tiras o cinta divididas se forman haciendo pasar el laminado o la estructura de la invención a través de una unidad de división o de corte para producir una pluralidad de tiras paralelas. La anchura de las tiras producidas se controla muy estrechamente y puede especificarse para que esté dentro de una fracción de un milímetro.

20 Las tiras se arrollan sobre una bobina o carrete. Una bobina de este tipo habitualmente puede contener varios miles de metros de tal material en tira. Las bobinas están adaptadas para su uso con un aparato de apilado automatizado, que desenreda automáticamente la cinta, elimina la lámina de respaldo y tiende las tiras sobre la superficie de un molde. Normalmente, una pluralidad de tiras conductoras se tienden en paralelo entre sí, mediante lo cual las tiras están en contacto entre sí o se solapan para garantizar una conductividad eléctrica óptima por la superficie de la pieza.

25 El apilamiento de las tiras o cintas usando un aparato de tendido de cinta automatizado es un método de apilado del material superficial conductor mucho más eficiente en comparación con el apilamiento manual convencional. Sin embargo, impone restricciones adicionales sobre las dimensiones de la tira, si se desea tender automáticamente el preimpregnado a un nivel de calidad aceptable.

30 Los inventores han encontrado que las tiras conductoras inmediatamente tras la división tienen una variación muy pequeña en su anchura. Los inventores han encontrado ahora que si las tiras contienen una lámina polimérica como su capa de soporte, entonces la capa conductora no se deforma durante la división y la tolerancia de anchura de las tiras sigue siendo pequeña incluso durante la aplicación del material en tira en el molde usando maquinaria automatizada.

35 Adicionalmente, y lo que es más importante, se ha encontrado que la variación en la anchura de las tiras producidas de esta manera se reduce significativamente, proporcionando una tolerancia más estricta y permitiendo un contacto estrecho entre tiras adyacentes.

40 Las tiras producidas son normalmente continuas en su longitud, y pueden tener longitudes de varios miles de metros. Debido a las limitaciones de procesamiento, tales longitudes pueden implicar un empalme, pero esto se considera una continuación de la misma tira. Por tanto, las tiras pueden tener una longitud de al menos 500 m, preferiblemente al menos 1.000 m, más preferiblemente al menos 2.000 m, lo más preferiblemente de menos 4.000 m.

45 La sección transversal sustancialmente rectangular de la tira está normalmente bien definida con una anchura clara y un grosor claro. En vista del hecho de que la lámina polimérica estaba presente durante la división, no hay ninguna diferencia inicial en anchura entre la lámina polimérica y el resto de la tira. La anchura de las tiras está normalmente en el intervalo de desde 2,0 hasta 50 mm, preferiblemente desde 3,0 hasta 25 mm. Sin embargo dependiendo de las aplicaciones, la anchura también puede oscilar entre 10 mm y 3500 mm, o entre 50 mm y 3000 mm, o entre 100 mm y 2000 mm, o entre 150 mm y 2000 mm, o entre 200 mm y 2000 mm. La variación alrededor de estas anchuras debe ser tan pequeña como sea posible para garantizar un apilamiento preciso de la cinta o tira dividida. El grosor está normalmente en el intervalo de desde 0,05 hasta 1,0 mm, dependiendo principalmente de la cantidad de fibras por tira que se desee.

55 Más preferiblemente, la anchura promedio de la cinta puede ser de 1/8", 1/4", 1/2", 1", 3", 6" o 12" que corresponden a 3,2 mm, 6,4 mm, 12,7 mm, 25,4 mm, 76,2 mm, 152,4 mm o 304,8 mm respectivamente. La anchura promedio puede medirse tomando varias mediciones de anchura por longitudes fijas a lo largo de la cinta tal como se describe más adelante y calculando la anchura promedio a partir de estas mediciones. La tolerancia o variación alrededor del promedio es una medida de la variación de la anchura. Dentro del contexto de esta solicitud, la anchura promedio se mide tomando muestras de la anchura a 50 intervalos regulares a lo largo de la longitud de la cinta usando un micrómetro láser de mesa (BenchMike 283), sumando todas las mediciones y dividiendo las mediciones entre 50. Las mediciones se tomaron cada 0,02 m a lo largo de una longitud de 1 m de cinta. A partir de estas mediciones se calcula la desviación estándar de mediciones de anchura para la tira. Además se calcula la variación máxima alrededor de la medición de anchura promedio.

65 Opcionalmente, la lámina de estructura o de laminado comprende una segunda lámina polimérica sobre la otra cara externa del laminado durante la fase de división.

Tal como se comentó anteriormente, las tiras tienen una tolerancia muy estricta en su anchura. Por tanto, la diferencia entre la anchura máxima y la anchura mínima es normalmente de menos de 0,25 mm, o menos de 0,20 mm o incluso menos de 0,125 mm a lo largo de la longitud de la tira.

5 La lámina polimérica puede adoptar una variedad de formas siempre que sea suficientemente flexible. Sin embargo, es preferiblemente una película, que no es porosa y es uniforme a través de la lámina. Además, la lámina polimérica puede ser porosa o estar perforada para mejorar el desprendimiento de la lámina de la tira curable. La lámina polimérica puede comprender agujeros o aberturas.

10 El grosor de la lámina polimérica puede seleccionarse según se desee según la situación particular. Sin embargo, grosores en el intervalo de desde 10 hasta 150 micrómetros, preferiblemente desde 10 hasta 100 micrómetros, es un intervalo adecuado.

15 La lámina polimérica puede comprender una poliolefina, polialfaolefina y/o combinaciones o copolímeros de las mismas. La lámina puede estar hecha de una amplia variedad de materiales, por ejemplo polietileno, poli(tereftalato de etileno), polipropileno, y muchos otros polímeros adecuados y/o combinaciones o copolímeros de los mismos.

20 La capa fibrosa está formada preferiblemente a partir de una tela de peso ligero que proporciona buenas propiedades superficiales. La tela puede estar tejida o no tejida. Preferiblemente, la tela comprende un peso en el intervalo de desde 1 hasta 200 g/m², preferiblemente de 1 a 50 g/m², más preferiblemente de 1 a 20 g/m².

25 La capa fibrosa puede estar hecha de una amplia variedad de materiales tales como carbono, grafito, vidrio, polímeros metalizados, aramida, fibras termoplásticas y mezclas de los mismos. La capa fibrosa tiene preferiblemente un factor de apertura del 30% - 99%, o más preferiblemente del 40% - 70%. El factor de apertura se define como la relación del área no ocupada por el material con respecto al área total sobre la que se aplica la capa fibrosa. La observación puede hacerse usando un microscopio óptico, el método se describe en más detalle en el documento WO 2011/086266.

30 La estructura o el laminado pueden comprender además una capa aislante. La capa aislante puede comprender vidrio E o vidrio S, que tiene un intervalo de peso de desde 10 hasta 1800 g/m², preferiblemente de 20 a 1500 g/m², más preferiblemente de 20 a 150 g/m². La capa aislante reduce el daño estructural provocado por el impacto de rayos ya que aísla eléctricamente la capa superficial impactada con respecto a la estructura compuesta subyacente.

35 Cada una de la capa aislante, la capa conductora eléctrica y/o la capa fibrosa puede estar impregnada al menos parcialmente con una resina. La resina es preferiblemente una resina termoendurecible curable que puede seleccionarse de epoxi, isocianato y anhídrido de ácido, por ejemplo. Preferiblemente, la resina curable es una resina epoxi.

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

45 Las resinas epoxi difuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en diglicidil éter de bisfenol F, bisfenol A (opcionalmente bromado), epoxi-novolacas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldelido, glicidil éteres de dioles alifáticos, diglicidil éter, diglicidil éter de dietilenglicol, resinas epoxi aromáticas, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas, o cualquier combinación de los mismos.

50 Las resinas epoxi difuncionales pueden seleccionarse preferiblemente de diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A, dihidroxinaftaleno de diglicidilo, o cualquier combinación de los mismos.

55 Las resinas epoxi trifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, pueden incluir aquellas basadas en epoxi-novolacas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxi aromáticas, triglicidil éteres alifáticos, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, triglicidilaminofenilos, glicidilaminas aromáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas, o cualquier combinación de los mismos.

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

65 En vista de la longitud de la tira según la invención, la tira se arrolla normalmente sobre una bobina o carrete. Un arrollamiento particularmente adecuado implica que la tira pase por encima y por debajo de la bobina a medida que se arrolla, como hilo sobre un carrete, siendo posibles múltiples arrollamientos antes de que la tira se arrolle encima de los arrollamientos de tira previos. Un método de arrollamiento de este tipo se denomina "arrollamiento cruzado".

Antes de arrollarse sobre la bobina, la tira puede ponerse en contacto con una segunda lámina de respaldo. Normalmente esto solo se requerirá cuando haya solo una lámina polimérica sobre una cara externa de la tira. Esto implica que la cara que no está cubierta en la lámina polimérica entre en contacto con la segunda lámina de respaldo. A diferencia de la lámina polimérica, la segunda lámina de respaldo es preferiblemente más ancha que la resina y las fibras en la tira. Esto ayuda a impedir cualquier adhesión de tiras adyacentes sobre la bobina.

Opcionalmente puede aplicarse una segunda lámina de respaldo sobre la lámina polimérica. Tras desenrollar el carrete o bobina, la segunda lámina de respaldo puede estar ubicada en la superficie externa de la tira que no está cubierta por la lámina polimérica. Esto fomenta el desprendimiento de la lámina de respaldo sin deformación de las fibras.

La lámina de respaldo puede no ser porosa o puede ser porosa para facilitar la retirada de la lámina de respaldo de la tira antes o después de su aplicación en el apilamiento.

El proceso de fabricación de las tiras según el uso de la invención es normalmente un proceso continuo.

En un proceso típico, una o más cuchillas rotatorias se posicionan a medida que el laminado o la estructura se ponen en contacto con la cuchilla o cuchillas. Generalmente es deseable producir tiras de la misma anchura a partir de una única hoja de preimpregnado, por tanto preferiblemente todas las cuchillas están separadas uniformemente.

Antes de la división, la estructura o el laminado pueden fabricarse en un proceso de fabricación de preimpregnado convencional. Tal como se comentó anteriormente, es convencional que se aplique un papel de respaldo durante la fabricación. Si este es el caso, entonces el papel tiene que retirarse antes de que el laminado o la estructura pasen a la fase de división. En esta realización, la lámina polimérica puede añadirse antes de que el laminado o la estructura pasen a la fase de división sin generar un residuo inaceptable como el que se encuentra cuando se usa papel.

Alternativamente, el laminado o la estructura pueden fabricarse con la lámina polimérica como material de respaldo en lugar de usar papel. Como la fase de impregnación con resina de la fabricación puede implicar altas temperaturas, la lámina polimérica tiene que ser tolerante al calor en esta realización.

Independientemente de cómo se fabrique el laminado o la estructura, generalmente es el caso de que la lámina polimérica se habrá presionado sobre la resina y las fibras a alta presión. Esto sirve para formar una unión adhesiva más fuerte entre la lámina polimérica y la resina y las fibras y se cree que contribuye a cómo actúa la lámina polimérica para mantener la anchura uniforme de la tira.

Por tanto, preferiblemente la lámina polimérica se ha aplicado bajo una fuerza de compresión antes de alcanzar la fase de división, de al menos 0,1 MPa, más preferiblemente al menos 0,2 MPa, lo más preferiblemente al menos 0,4 MPa. Normalmente, la lámina polimérica se aplica bajo una fuerza de compresión mediante un conjunto de rodillos de compresión. La presión ejercida mediante los rodillos se mide haciendo pasar película sensible a la presión Fujifilm Prescale en combinación con la lámina polimérica a través de los rodillos. Esta película se retira entonces de los rodillos tras la compresión y se analiza usando un sistema de análisis Prescale FPD-8010E Digital para establecer la presión promedio ejercida mediante los rodillos.

Por tanto, como resultado de la anchura uniforme de la tira, es posible tender automáticamente una pluralidad de tiras paralelas en contacto entre sí.

En el presente documento se da a conocer un proceso de tendido de una pluralidad de tiras por medio de un aparato de tendido de tiras automatizado, estando dispuesto el aparato para tender las tiras en paralelo entre sí con un solapamiento de menos de 1,00 mm. Preferiblemente, el solapamiento es de menos de 0,80 mm, más preferiblemente menos de 0,60 mm o incluso menos de 0,40 mm. Las tiras adyacentes también pueden estar en contacto entre sí a lo largo de al menos parte de su longitud.

Opcionalmente, el laminado o la estructura pueden estar en forma de un laminado o una estructurada preimpregnados con resina (preimpregnado). La capa fibrosa y la capa de soporte pueden adherirse a la capa conductora debido a la pegajosidad de la resina.

Alternativamente, el laminado o la estructura pueden estar libres de resina. Un material de este tipo puede infundirse con resina tras el apilamiento del material en el molde. La capa fibrosa puede adherirse a la capa conductora mediante unión por fusión.

Opcionalmente, la capa de soporte puede comprender un adhesivo para adherir la capa de soporte a la capa conductora.

Opcionalmente, la capa fibrosa puede comprender un material fibroso de refuerzo que tiene un peso adecuado para reforzar la estructura de material compuesto al tiempo que también proporciona propiedades superficiales deseables.

5 El laminado o la estructura comprenden una capa conductora que comprende metal para mejorar la conductividad eléctrica de la tira. Esto es particularmente ventajoso con el fin de proporcionar protección frente a los impactos de rayos a la estructura compuesta a la que se aplica la tira. La capa conductora puede estar en forma de una hoja de metal expandida, normalmente una hoja de metal de cobre, aluminio o bronce y/o combinaciones de las mismas. La hoja de metal puede estar opcionalmente anodizada.

10 La capa conductora que comprende metal puede comprender un material curable en forma de un compuesto orgánico curable y una carga. La carga puede estar adaptada para autoensamblarse en trayectorias conductoras tras el curado del compuesto orgánico.

15 La capa conductora que comprende metal puede comprender un aditivo conductor en forma de una carga conductora o partículas conductoras. Las partículas pueden comprender escamas metálicas, partículas metálicas o de carbono o de grafito, nanopartículas o partículas con un recubrimiento superficial de metal o de carbono y/o combinaciones de los mismos. La capa conductora puede estar ubicada sobre la capa fibrosa. La capa conductora también puede comprender fibras metálicas o fibras recubiertas con metal, estas pueden estar en forma de una estera aleatoria o una tela tejida. Las fibras conductoras pueden combinarse con fibras no conductoras.

20 Opcionalmente, el material curable comprende un compuesto orgánico curable y una carga, preferiblemente una carga de plata recubierta, y la carga y el compuesto orgánico presentan una interacción durante el curado del compuesto orgánico, provocando dicha interacción que la carga se autoensamble en las trayectorias conductoras.

25 Se ha descubierto que las capas conductoras mencionadas anteriormente pueden deformarse en mayor o menor medida mediante la división del material. La deformación depende de la selección del material de lámina de respaldo y de las propiedades de la capa conductora.

30 Opcionalmente, la capa conductora comprende un compuesto orgánico reactivo y una carga eléctricamente conductora que durante el curado del compuesto orgánico puede autoensamblarse en una estructura heterogénea compuesta por una red tridimensional continua de metal situada entre dominios ricos en polímeros (continuos o semicontinuos) cuya conductividad eléctrica está dentro de varios órdenes de magnitud de la de los metales en masa. En otra realización de la presente invención, la capa conductora comprende un material curable, cargado, que puede autoensamblarse para formar trayectorias conductoras durante un proceso de curado.

35 Opcionalmente, la composición se cura formando de ese modo trayectorias conductoras a través de la misma, y la conductividad de la composición autoensamblada curada es mayor de 100 veces la conductividad de una composición no autoensamblada curada que tiene una cantidad equivalente de la carga conductora.

40 En una realización preferida de la presente invención, el compuesto orgánico curable comprende diglicidil éter de bisfenol F o de bisfenol A, y el compuesto orgánico curable comprende además un agente de curado, que comprende preferiblemente un aducto de poliamina-anhídrido basado en la reacción entre anhídrido ftálico y dietilinetamina. Otros compuestos orgánicos curables adecuados pueden comprender cualquiera de las resinas y/o sus componentes, ya sea solos o en combinación, tal como se describió anteriormente en el presente documento. La capa conductora funciona como protector frente a los impactos de rayos (LSP, *lightning strike protectant*), proporcionando la composición adicionalmente apantallamiento de radiación electromagnética que tiene una frecuencia de entre 1 MHz y 20 GHz, reduciendo dicho apantallamiento la radiación electromagnética en al menos 20 decibelios.

50 Debido a la estructura heterogénea formada, la composición de LSP puede inducir una red filtrada de partículas conductoras a concentraciones de partículas considerablemente por debajo de la de composiciones tradicionales que presentan estructuras homogéneas compuestas de partículas situadas uniformemente por toda la matriz de polímero. Además, la estructura heterogénea formada durante el curado permite la sinterización de partículas, eliminando de ese modo la resistencia al contacto entre partículas y conduciendo a su vez a mejoras drásticas en la conductividad térmica y eléctrica. Además, la trayectoria continua de metal sinterizado permite transportar cantidades sustanciales de calor y corriente eléctrica que se encuentran durante un evento de impacto de un rayo.

55 La combinación de menor cantidad de carga y el autoensamblaje relacionado de las trayectorias continuas permite materiales de LSP que son de peso más ligero y más fáciles de fabricar y reparar, lo que es deseable por motivos de ahorro de combustible, de capacidad de carga útil, y motivos de construcción y de reparación.

60 Debido a su naturaleza isotrópica, la composición de la capa conductora es conductora en todas las direcciones ortogonales, proporcionando de ese modo una conductividad eléctrica y térmica mejorada significativamente en la dirección z de estructuras compuestas. A su vez, esta mejora permite una reducción considerable en los efectos capacitivos y la acumulación de calor asociados con capas de resinas no conductoras presentes en laminado compuesto así como sistemas de LSP de EMF existentes y similares.

65 En otra realización de la presente invención, debido a la capacidad del componente orgánico para reaccionar y formar enlaces covalentes, puede fácilmente curarse conjuntamente con o curarse sobre sustratos reactivos o no

reactivos (por ejemplo termoplásticos o uno termoestable que se ha hecho reaccionar previamente), respectivamente. Además, la selección apropiada de la química de la resina permite potencialmente el reemplazo de una o más capas que se encuentran normalmente en la parte externa de una aeronave, tal como las capas primera y de acabado usadas para pintar la aeronave. Además, con la selección apropiada de la carga, puede proporcionar

5 rendimiento frente a impactos de rayos y corrosión sin la necesidad de una hoja aislante. Además, debido a su naturaleza isotrópica, altamente conductora, puede usarse como material multifuncional con el propósito de proteger frente a impactos de rayos y, pero sin limitarse a, apantallar frente a campos electromagnéticos, eliminar la acumulación de carga estática, y una conducción de calor para fundir hielo (por ejemplo material de descongelación).

10 Además, la composición de capa conductora sin curar (de fase A o de fase B, pero no de fase C) tiene propiedades de manipulación deseables y pueda adaptarse fácilmente a diversas formas de aplicación. Tales formas incluyen, pero no se limitan a, un adhesivo dispensable, un recubrimiento por pulverización, una película de adhesivo, o como resina para usarse en o junto con una cinta o un preimpregnado de fibra compuesto tal como se describe en el presente documento.

Opcionalmente, la composición de autoensamblaje puede usarse para producir una estructura de laminado de dos o más capas, de modo que la capa superior comprende la composición de autoensamblaje conductora y las capas subyacentes comprenden capas de resina eléctricamente conductoras o no conductoras, de peso más ligero.

20 Además, la estructura de laminado permite una conductividad superficial aumentada al tiempo que mantiene un peso dado en relación con una película monolítica de conductividad superficial menor. Además, el grosor de cada capa puede variarse para aumentar adicionalmente la conductividad superficial al tiempo que mantiene un peso dado. Además, en una realización de la presente invención, la composición conductora sin curar se emplea en combinación con un sistemas de LSP existente para crear una estructura híbrida única, produciendo de ese modo

25 combinaciones atractivas de protección LSP y peso. Los ejemplos incluyen, pero no están restringidos a, el material de autoensamblaje usado como película de fase B para incrustar hojas de metal sólidas, EMF, fibras metalizadas, fibras tejidas metalizadas, no tejidos metalizados (por ejemplo velos) o tejidos conjuntos de metal-fibra de carbono.

Opcionalmente, la capa conductora proporciona adicionalmente una protección secundaria a un sustrato. Por ejemplo, aunque un impacto de un rayo inicial puede crear daño físico en la zona inmediata del impacto, la corriente eléctrica puede acceder a través del sustrato/la estructura y dañar las superficies o los componentes eléctricos distantes. El material conductor de autoensamblaje proporciona un medio para disipar y controlar esta sobretensión eléctrica además de proporcionar protección primaria a la zona inmediata de impacto.

30 Opcionalmente, la capa conductora puede interconectar eléctricamente interfases asociadas con el ensamblaje de diferentes secciones de los materiales de LSP. Adicionalmente, la capa conductora se aplica como recubrimiento por pulverización sin curar, adhesivo de película sin curar (no en fase C), o como película curada flexible que se une usando una resina o adhesivo secundario que está cargado opcionalmente con una carga conductora.

40 Además, la capa conductora hace posible usar un equipo automatizado para aplicar LSP a la estructura o el laminado compuestos antes o después de la división. Los ejemplos incluyen, pero no se restringen a, aplicar el material de autoensamblaje en forma de pulverización usando un equipo de pulverización automatizado de modo que el material pulverizado se aplica a una piel de polímero de refuerzo de fibra sin curar sobre una estructura de molde macho, o a la superficie de una estructura de molde hembra que se ha tratado previamente con un agente de desmoldeo. La capa de composición de autoensamblaje usada como capa conductora externa puede proporcionar

45 protección frente a los impactos de rayos (LSP) y apantallamiento frente a la interferencia electromagnética (EMI) cuando se usa en aplicaciones tales como componentes de aeronaves.

Opcionalmente, la conductividad eléctrica potenciada de las composiciones de autoensamblaje puede conseguirse mediante la combinación de polímeros termoendurecibles con aditivos eléctricamente conductores, tales como escamas de metal y/o nanopartículas conductoras dispersadas de manera sustancialmente uniforme por toda o sobre la película. De manera beneficiosa, estas composiciones pueden reducir sustancialmente la necesidad del uso de rejillas de metal relativamente pesadas para potenciar la conductividad eléctrica de la capa conductora, proporcionando reducciones sustanciales en el peso. Por ejemplo, pueden conseguirse ahorros de peso de aproximadamente el 50 al 80% en comparación con películas de revestimiento conductoras incrustadas con rejillas de metal. La ausencia de tales realizaciones de rejillas de las películas de revestimiento dadas a conocer en el presente documento puede promover adicionalmente la facilidad de fabricación y reducir el coste de componentes compuestos formados con estas películas de revestimiento.

60 En particular, se ha descubierto que realizaciones de la capa conductora que comprende aditivos conductores de escama de plata presentan una conductividad significativamente potenciada. Tal como se comenta más adelante, sin restringirse a la teoría, se cree que, en concentraciones seleccionadas, por ejemplo, mayores de aproximadamente el 35% en peso, la escama de plata adopta una configuración laminar, sustancialmente interconectada, por toda la composición. Esta configuración laminar dota a la capa conductora de autoensamblaje de un camino conductor continuo sustancialmente uniforme y una conductividad relativamente alta/resistividad relativamente baja. Por ejemplo, puede conseguirse una capa conductora que tiene valores de resistividad del orden

de aproximadamente 10 a 50 mΩ/sq en plano. La resistividad de estas capas conductoras de autoensamblaje puede reducirse adicionalmente hasta valores del orden de aproximadamente 0,2 a 15 mΩ/sq mediante la adición de otros aditivos conductores, tales como nanoalambres de plata. Particularmente, estas resistividades son comparables a metales tales como aluminio (por ejemplo, aproximadamente 0,2 mΩ/sq), lo que indica la viabilidad de reemplazar películas de revestimiento películas de revestimiento, que contienen una rejilla, pesadas, formadas a partir de realizaciones de las composiciones conductoras dadas a conocer en el presente documento.

La resistividad se mide mediante una fuente de alimentación (unidad de suministro de energía de 30V/2A programable TTI EL302P, Thurlby Thandar Instruments, Cambridge, R.U.) que puede variar tanto el voltaje como la corriente. Una muestra de material compuesto se pone en contacto con los electrodos (trenzas de cobre estañado) de la fuente de alimentación y se mantiene en su sitio usando una pinza (garantiza que los electrodos no se tocan entre sí ni entran en contacto con otras superficies metálicas, ya que esto dará un resultado falso). La pinza tiene una capa o recubrimiento no conductor para impedir un camino eléctrico desde una trenza hasta la otra. Se aplica una corriente de 1 amperio y se anota el voltaje. Usando la ley de Ohm puede calcularse entonces la resistencia (V/I).

La composición conductora también puede adaptarse para cumplir los requisitos de diversas aplicaciones ajustando el tipo y/o la cantidad de los aditivos conductores. Por ejemplo, puede potenciarse la protección frente a la descarga electrostática (ESD, *electrostatic discharge*) si los aditivos conductores o las cargas se proporcionan en una concentración suficiente para proporcionar la composición con una resistividad superficial dentro del intervalo de aproximadamente 1 Ω/sq a 1x10⁸ Ω/sq. En otro ejemplo, puede potenciarse la protección por apantallamiento de la interferencia electromagnética (EMI) si los aditivos conductores se proporcionan en una concentración suficiente para dotar a la composición de una resistividad superficial dentro del intervalo de aproximadamente 1x10⁻⁶ a 1x10⁴ Ω/sq. En un ejemplo adicional, puede potenciarse la protección frente a los impactos de rayos (LSP) si los aditivos conductores se proporcionan en una concentración suficiente para dotar a la composición de una resistividad superficial dentro del intervalo de aproximadamente 1x10⁻⁶ a 1x10⁻³ Ω/sq.

Pueden emplearse metales y sus aleaciones como cargas o aditivos conductores efectivos, debido a su conductividad eléctrica relativamente alta. Los ejemplos de metales y aleaciones para su uso con realizaciones de la presente divulgación pueden incluir, pero no se limitan a, plata, oro, níquel, cobre, aluminio, y aleaciones y mezclas de los mismos. En determinadas realizaciones, la morfología de los aditivos de metal conductores puede incluir una o más de escamas, polvos, fibras, alambres, microesferas y nanoesferas, individualmente o en combinación.

Opcionalmente, pueden emplearse metales preciosos, tales como oro y plata, debido a su estabilidad (por ejemplo, resistencia a la oxidación) y efectividad. En otras realizaciones, puede emplearse plata frente al oro, debido a su menor coste. Sin embargo, puede entenderse que en sistemas en los que la migración de la plata puede ser problemática, puede emplearse alternativamente oro. De manera beneficiosa, tal como se comenta más adelante, es posible que epoxis cargadas con plata y oro alcancen resistividades superficiales de menos de aproximadamente 20 mΩ/sq.

Opcionalmente, la capa conductora puede comprender cargas o partículas recubiertas con metal. Los ejemplos de partículas recubiertas con metal pueden incluir globos de vidrio recubiertos con metal, grafito recubierto con metal y fibras recubiertas con metal. Los ejemplos de metales que pueden usarse como sustratos o recubrimientos pueden incluir, pero no se limitan a, plata, oro, níquel, cobre, aluminio, y mezclas de los mismos.

Opcionalmente, las cargas o aditivos conductores pueden comprender velos conductores. Los ejemplos de tales velos conductores pueden incluir, pero no se limitan a, velos no tejidos recubiertos con metales, rejillas/hojas de metal, estera de carbono o estera de carbono recubierta con metal. Los ejemplos de metales que pueden usarse pueden incluir, pero no se limitan a, plata, oro, níquel, cobre, aluminio, y mezclas de los mismos.

Los no metales adecuados para su uso como cargas o aditivos conductores con realizaciones de la presente divulgación pueden incluir, pero no se limitan a, negro de carbono conductor, grafito, óxido de antimonio, fibra de carbono.

Los nanomateriales adecuados para su uso como cargas o aditivos conductores con realizaciones de la presente divulgación pueden incluir nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanofibras de carbono recubiertas con metal, nanoalambres de metal, nanopartículas de metal, grafito (por ejemplo, nanoplaquitas de grafito) y nanohebras. En determinadas realizaciones, la dimensión media más grande de los nanomateriales puede ser de menos de 100 nm.

Los nanotubos de carbono pueden incluir nanotubos de carbono de pared única (SWNT, *single-walled carbon nanotubes*), nanotubos de carbono de pared doble (DNT, *double-walled carbon nanotubes*) y nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWNT, *multi-walled carbon nanotubes*). Los nanotubos de carbono, opcionalmente, también pueden estar funcionalizados superficialmente. Los ejemplos de grupos funcionales que pueden emplearse para la funcionalización de nanotubos de carbono pueden incluir, pero no se limitan a, grupos funcionales hidroxilo, epoxi y

amina. Los ejemplos adicionales de nanotubos de carbono funcionalizados pueden incluir, Nano-In-Resin de Nanoledge, un concentrado de CNT/epoxi con CNT dispersados previamente en una matriz epoxi.

5 Los ejemplos de nanofibras de carbono adecuadas para su uso como cargas o aditivos conductores con realizaciones de la presente divulgación pueden incluir nanofibras de carbono (CNF, *carbon nanofibers*) desnudas, CNF recubiertas con metal y NanoBlack II (Columbian Chemical, Inc.). Los recubrimientos de metal pueden incluir, pero no se limitan a, cobre, aluminio, plata, níquel, hierro, y aleaciones de los mismos.

10 Los ejemplos de nanoalambres adecuados para su uso como aditivos conductores con realizaciones de la presente divulgación pueden incluir, pero no se limitan a, níquel, hierro, plata, cobre, aluminio y aleaciones de los mismos. La longitud de los nanoalambres puede ser mayor de aproximadamente 1 μm , mayor de aproximadamente 5 μm , mayor de aproximadamente 10 μm , y de aproximadamente 10 a 25 nm. El diámetro de los nanoalambres puede ser mayor de aproximadamente 10 nm, mayor de aproximadamente 40 nm, mayor de aproximadamente 70 nm, mayor de aproximadamente 150 nm, mayor de aproximadamente 300 nm, mayor de aproximadamente 500 nm, mayor de aproximadamente 700 nm y mayor de aproximadamente 900 nm. Los ejemplos de nanoalambres de plata pueden incluir SNW-A60, SNWA-90, SNW-A300 y SNW-A900 de Filigree Nanotech, Inc.

20 Opcionalmente, la carga o el aditivo conductor pueden comprender escamas de plata. Tal como se comenta en detalle más adelante, se ha identificado que el uso de escama de plata, y en particular, escama de plata en combinación con nanoalambre de plata, potencia significativamente la conductividad eléctrica de composiciones termoendurecibles hasta niveles que son aproximadamente iguales a o mayores que el de los metales. Además, las escamas de plata pueden combinarse con otros aditivos conductores tal como se comenta en el presente documento para potenciar adicionalmente la conductividad de la composición termoendurecible. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, nanoalambres (por ejemplo, nanoalambre de plata), nanotubos de carbono, globos de vidrio recubiertos con metal (por ejemplo, balones de vidrio recubiertos con plata).

30 Las partículas conductoras pueden tener un tamaño promedio en el intervalo de desde 0,01 μm hasta 3 mm, preferiblemente de desde 0,05 μm hasta 2 mm, más preferiblemente de desde 0,1 μm hasta 1 mm, e incluso más preferiblemente de desde 0,5 μm hasta 0,1 mm o desde 1 μm hasta 50 μm , y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente. El tamaño medio de partícula se mide usando un instrumento Malvern Mastersizer 3000.

35 Por ejemplo, composiciones que incluyen escama de plata pueden oscilar en la resistividad superficial desde tan solo aproximadamente 0,2 m Ω /sq a aproximadamente el 63% en peso de carga basándose en el peso total de la composición (con adiciones de aproximadamente el 3% en peso de nanoalambres de plata) hasta más de aproximadamente 4500 m Ω /sq a aproximadamente el 18% en peso con escama de plata sola. La capacidad de adaptar la resistividad de la composición dentro de un intervalo tan amplio es significativa, ya que la fracción de carga de aditivos conductores en la composición puede ajustarse para cualquiera de las aplicaciones de ESD, EMI y LSP.

40 Preferiblemente, la capa conductora comprende una escama de plata que comprende una distribución de tamaño de partícula en el intervalo de desde 2 hasta 15 μm (D50), desde 20 hasta 65 (D100), desde 20 hasta 30 (D90), medida usando un instrumento Malvern Mastersizer 3000.

45 Una ventaja totalmente inesperada del uso de la escama de plata novedosa es que pueden conseguirse conductividades eléctricas altas en composiciones que comprenden materiales de resina orgánicos y escama de plata a niveles muy por debajo de los necesarios cuando se ha usado la escama de plata de la técnica anterior. Este resultado sorprendente es atribuible aparentemente a la geometría de la escama.

50 La escama de plata para su uso en la invención tiene preferiblemente menos de 0,2 micras de grosor y lo más ventajosamente tiene aproximadamente 0,1 micras de grosor o menos; escamas individuales pueden aparecer plegadas hacia atrás sobre sí mismas.

55 La densidad aparente de la escama preferida está por debajo de aproximadamente 1,0 gramos por cc. Los productos más preferidos parecen tener densidades aparentes por debajo de 0,85 gramos por cc, especialmente en el intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,5 gramos por cc.

60 Una propiedad destacable de la escama es la eficiencia con la que forma una red eléctricamente conductora en una matriz no conductora. Eso parece ser el resultado de la geometría de la escama y su movimiento consecutivo y colocación última cuando se mezcla en diversos líquidos. También es posible que el proceso de preparación proporcione una superficie particularmente limpia (por ejemplo, una libre de contaminantes tales como óxido) que potencie adicionalmente la eficiencia de conductividad eléctrica del material.

65 Debido a la geometría de la escama, habitualmente no es ni conveniente ni económico usar la escama en aquellas aplicaciones que requieren resistividades de menos de aproximadamente 40 ohmios por metro (1,0 ohmio por

pulgada lineal) de conductor usando, como modelo de definición, un conductor de 1,27 mm (0,050 pulgadas) de anchura que tiene un grosor de 25,4 μm (un mil). Sin embargo, cuando se está interesado en conseguir resistividades de, por ejemplo, en el intervalo de 120 a 800 ohmios por metro (de 3 a 20 ohmios por pulgada), se consiguen ventajas muy grandes. De hecho, tales resistividades pueden conseguirse a cargas de menos del 60% en peso, basado en el peso de recubrimiento final, de escama de plata en recubrimientos conductores delgados (por ejemplo de 25,4 a 127 μm (de 1 a 5 mils) de grosor) del tipo depositado a partir de una composición de recubrimiento a base de disolvente, cuando solo están presentes la escama y la matriz de resina orgánica en el recubrimiento tras eliminar por secado el vehículo líquido.

La carga puede reducirse hasta menos del 50% en peso, al tiempo que todavía se mantiene la conductividad en composiciones de plástico conductoras en masa en oposición a recubrimientos delgados.

Una vez que la ventaja sorprendente de una escama de tal geometría es evidente, se cree que hay muchas maneras de preparar una escama ultradelgada de este tipo. Sin embargo, la mayoría de tales procesos no serán económicos. Un proceso parece ser particularmente deseable, es decir, la formación de la escama en la interfase de una sistema de reacción de 2 fases. Tal formación de la escama es simultánea a la formación del metal, y de ese modo proporciona una escama sin la necesidad de formar en primer lugar el metal de plata y, solo posteriormente, someter el metal formado previamente a procedimientos mecánicos de conformación de escamas. Es ventajoso si la fase dispersada del sistema de reacción es líquida, y es particularmente ventajoso si la fase dispersada es líquida y comprende un agente reductor que, al reaccionar con iones plata en la fase continua, provoca que la plata se deposite en forma de placas sobre la fase dispersada y, entonces, se rompa de manera continua para presentar la nueva interfase de formación de escamas a un nuevo suministro de iones plata.

Preferiblemente la escama se recubre, por ejemplo con un ácido esteárico.

Aunque se prefieren metales y aleaciones de metales para su uso en varias realizaciones de la presente invención, la carga conductora puede comprender un material no metálico sinterizable conductor. En una realización alternativa de la presente invención la carga puede comprender una partícula híbrida, en la que un tipo de carga, por ejemplo una carga no conductora, se recubre con un material sinterizable conductor, tal como plata. De esta manera, la cantidad global de plata usada puede reducirse, al tiempo que se mantiene la capacidad de sinterización de las partículas de carga y la conductividad del material sinterizado.

En una realización de la presente invención, el componente de carga tiene que poder interactuar con el compuesto orgánico para conferir una estructura heterogénea en el material acabado. En una realización preferida de la presente invención tal como se comentó anteriormente, esto se lleva a cabo a través de la interacción de un compuesto orgánico polar con una carga no polar. Para materiales de carga preferidos, tales como metales, la carga se recubre con un material que comprende el grado de polaridad deseado. En una realización preferida de la presente invención, el recubrimiento de carga comprende un recubrimiento de ácido graso no polar, tal como ácidos esteárico, oleico, linoleico y palmítico. En una realización todavía adicional de la presente invención, el recubrimiento de carga comprende al menos uno de varios materiales no polares, tales como un alcano, parafina, ácido graso saturado o insaturado, alqueno, ésteres grasos, recubrimientos cerosos u oligómeros y copolímeros. En realizaciones adicionales de la presente invención, los recubrimientos no polares comprenden organotitanatos con colas hidrófobas o recubrimientos a base de silicio tales como silanos que contienen colas hidrófobas o siliconas funcionales. En una realización adicional de la presente invención, el recubrimiento (o tensioactivo, agente de acoplamiento, modificador superficial, etc.) se aplica a la partícula de carga antes de la incorporación de las partículas a la composición curable. Los ejemplos de métodos de recubrimiento son, pero no se limitan a, deposición del recubrimiento desde un alcohol acuoso, deposición desde una disolución acuosa, deposición a granel sobre una carga sin tratar (por ejemplo usando una disolución de pulverización y mezclador cónico, mezclando el recubrimiento y la carga en un molino o Attritor) y deposición en fase de vapor. En una realización aún adicional, el recubrimiento se añade a la composición para tratar la carga antes de la reacción entre los componentes orgánicos (concretamente la resina y el agente de curado).

En una realización alternativa de la presente invención, la polaridad de la carga/recubrimiento y el polímero se invierten, comprendiendo la carga/el recubrimiento un resto polar y comprendiendo el compuesto orgánico un polímero no polar. De manera similar, en una realización de la presente invención, en la que se emplea un efecto de repulsión distinto a la polaridad para impulsar el autoensamblaje, pueden intercambiarse las propiedades activas de la carga y los componentes orgánicos.

En una realización preferida de la presente invención el compuesto orgánico comprende una resina epoxi y un agente de curado. En esta realización, el compuesto orgánico comprende desde aproximadamente el 60 hasta aproximadamente el 100 por ciento en volumen de la composición total. En esta realización, el compuesto orgánico comprende aproximadamente desde el 70 hasta el 85 por ciento en peso de un diglicidil éter de un compuesto de bisfenol, tal como bisfenol F, y del 15 al 30 por ciento en peso de un agente de curado, tal como un aducto de poliamina-anhídrido basado en la reacción entre anhídrido ftálico y dietilentriamina.

En realizaciones adicionales de la presente invención, los compuestos orgánicos adecuados comprenden monómeros, oligómeros reactivos, o polímeros reactivos del siguiente tipo: siloxanos, fenólicos, novolaca, acrilatos (o acrílicos), uretanos, ureas, imidas, ésteres vinílicos, poliésteres, resinas de maleimida, ésteres de cianato, poliimidadas, poliureas, cianoacrilatos, benzoxazinas, polímeros de dieno insaturados, y combinaciones de los mismos.

5 La química de curado dependerá del polímero o la resina utilizados en el compuesto orgánico. Por ejemplo, una matriz de siloxano puede comprender una matriz curable de reacción por adición, una matriz curable de reacción por condensación, una matriz curable de reacción por peróxido, o una combinación de las mismas. La selección del agente de curado depende de la selección de componente de carga y las condiciones de procesamiento resumidas en el presente documento para proporcionar el autoensamblaje deseado de partículas de carga en trayectorias conductoras.

15 La composición protectora frente al impacto de rayos de autoensamblaje comprende resina de diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF) o resina de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (o una mezcla de DGEBF con diglicidil éter de dipropilenglicol), un agente de curado de aducto de amina basado en la reacción con dietilentamina y anhídrido ftálico, y escama de plata recubierta con ácido esteárico (área superficial de aproximadamente 0,8 m²/g, y pérdida de peso en aire a 538°C de aproximadamente el 0,3%), y opcionalmente un disolvente a base de una mezcla de tolueno, metil etil cetona, acetato de etilo, y ligroína (el 35%, el 32%, el 22%, el 11% en peso, respectivamente). Estos recubrimientos se convierten en varias formas de aplicación diferentes, aplicadas y curadas conjuntamente con una estructura de laminado compuesto (panel de prueba), y se someten a prueba para determinar el rendimiento frente a los impactos de rayos. Estos materiales y métodos de LSP proporcionan en última instancia protección frente a los impactos de rayos debido a su capacidad para formar trayectorias eléctricas continuas, altamente conductoras, en todas las direcciones ortogonales. En otras palabras, los componentes del material se autoensamblan para formar una malla tridimensional conductora durante el curado del material. Además, estos materiales posibilitan una protección directa e indirecta a un peso sustancialmente reducido en relación con los sistemas de protección de hoja de metal expandida del estado de la técnica. En última instancia, los materiales de LSP de autoensamblaje de las realizaciones de la presente invención tienen el potencial de superar muchas de las cuestiones que se encuentran en los materiales del estado de la técnica, tales como cuestiones de manipulación, procesamiento, automatización, reparación, entre otras cuestiones mencionadas anteriormente.

30 El compuesto orgánico de la capa conductora de autoensamblaje puede comprender resinas termoendurecibles, que pueden incluir, pero no se limitan a, resinas tales como las comentadas anteriormente. En realizaciones preferidas, las resinas termoendurecibles pueden incluir una o más de epoxis, bismaleimidadas (BMI), ésteres de cianato, fenólicos, benzoxazinas, y poliamidas. En otras realizaciones, la resina termoendurecible puede incluir diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de tetrabromobisfenol A, y tetraglicidil éter de metilendianilina, 4-glicidiloxi-N,N'-diglicidil-anilina, y combinaciones de los mismos. Las resinas termoendurecibles pueden incluir además agentes de extensión de cadena y endurecedores. En una realización, las resinas termoendurecibles pueden estar presentes en una concentración que oscila entre aproximadamente el 5 y el 95% en peso, basándose en el peso total de la composición. En otras realizaciones, las resinas termoendurecibles pueden estar presentes en una concentración que oscila entre aproximadamente el 20 y el 70% en peso,

40 También pueden añadirse resinas termoendurecibles adicionales para ajustar la pegajosidad y la cobertura de la composición. Las realizaciones de tales resinas pueden incluir, pero no se limitan a, resinas epoxi multifuncionales. Los ejemplos de resinas epoxi di- y multifuncionales pueden incluir, pero no se limitan a, resinas disponibles comercialmente tales como las vendidas con los nombres comerciales MY 0510, MY 9655, Tactix 721, Epalloy 5000, MX 120, MX 156. Las resinas epoxi adicionales pueden estar presentes en una cantidad que oscila entre aproximadamente el 0 y el 20% en peso, basándose en el peso total de la composición.

50 Tras la adición de las resinas termoendurecibles o polímeros a un recipiente de mezclado, puede permitirse que la mezcla se mezcle usando un mezclador de cizallamiento de alta velocidad. El mezclado puede realizarse hasta que las resinas termoendurecibles estén mezcladas de manera sustancialmente uniforme. Por ejemplo, en una realización, el mezclado puede realizarse durante aproximadamente de 50 a 70 minutos a una velocidad de aproximadamente 1000 a 5000 rpm.

55 En otras realizaciones, también pueden añadirse agentes endurecedores a la composición para ajustar la rigidez de la película y la dureza superficial de la película de revestimiento. En determinadas realizaciones, los agentes endurecedores pueden ser de carácter polimérico u oligomérico, tener temperaturas de transición vítrea inferiores a 20°C (más preferiblemente inferiores a 0°C o inferiores a -30°C o inferiores a -50°C) y/o tener grupos funcionales tales como grupos epoxi, grupos ácido carboxílico, grupos amino y/o grupos hidroxilo que pueden reaccionar con los otros componentes de las composiciones de la presente invención cuando la composición se cura mediante calentamiento. En cierta realización, los agentes endurecedores pueden comprender agentes endurecedores elastoméricos. En otras realizaciones, los agentes endurecedores pueden comprender partículas de caucho de núcleo-vaina o cauchos líquidos. Pueden encontrarse ejemplos de agentes endurecedores en la patente estadounidense n.º 4.980.234, la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2008/0188609 y la publicación e patente internacional n.º WO 2008/087467. La concentración de los agentes endurecedores puede oscilar entre aproximadamente el 5 y el 40% en peso basándose en el peso total de la composición. La concentración del agente endurecedor puede oscilar adicionalmente entre aproximadamente el 1 y el 30% en peso.

Los ejemplos adicionales de agentes endurecedores elastoméricos pueden incluir, pero no se limitan a, nitrilos carboxilados (por ejemplo, Nipol 1472, Zeon Chemical), butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN), polibutadieno terminado en carboxilo (CTB), polietersulfona (por ejemplo, KM 180 PES-Cytec), PEEK, termoplástico PEKK y partículas de caucho de núcleo/vaina (por ejemplo MX 120, MX 156 de Kaneka y otras resinas MX con nanopartículas de caucho de núcleo/vaina dispersadas previamente).

Las realizaciones de los aditivos conductores pueden incluir, pero no se limitan a, metales y aleaciones de metales, partículas recubiertas con metal, metales funcionalizados en superficie, velos conductores, no metales, polímeros y materiales de escala nanométrica. La morfología de los aditivos conductores puede incluir uno o más de escamas, polvos, partículas, fibras y similares. En una realización, la concentración total de todos los aditivos conductores puede oscilar entre aproximadamente el 0,1 y el 80% en peso, basándose en el peso total de la composición. En realizaciones alternativas, la concentración de todos los aditivos conductores puede oscilar entre aproximadamente el 0,5 y el 70% en peso.

La tira puede aplicarse mediante una máquina de tendido de cinta automatizada (ATL, *Automated Tape Laying*). La velocidad de deposición del ATL es más rápida que un proceso de apilamiento manual estándar y la tensión aplicada al producto es mayor. La lámina o sustrato polimérico flexible permite la absorción de al menos parte de la tensión en la tira durante su aplicación en el ATL. Esto impide a su vez que la capa de metal se deforme y posibilita una división o corte precisos del laminado o la estructura para formar la tira tal como se describió anteriormente en el presente documento.

En el presente documento se da a conocer una tira de preimpregnado curable que comprende fibras unidireccionales alineadas con la longitud de la tira, estando las fibras impregnadas al menos parcialmente con resina termoendurecible curable y que comprende una lámina polimérica flexible en una cara externa de la tira, comprendiendo además la tira una capa conductora. La capa conductora puede estar en forma de una capa de metal.

En el presente documento se da a conocer un laminado o una estructura que comprende una capa de material de refuerzo fibroso, un material de resina y una capa conductora.

El material de resina puede comprender una capa o película de resina. El material de resina puede impregnar al menos parcialmente la capa de refuerzo. La capa conductora puede comprender una capa de material de metal.

El laminado o la estructura pueden comprender además el material de soporte o sustrato mencionado anteriormente en forma de una lámina polimérica flexible. El laminado o la estructura pueden dividirse o cortarse para formar la tira de la invención.

En una realización preferida, la lámina polimérica flexible puede comprender un material de lámina de polietileno de baja densidad (LDPE), un material de lámina de polietileno de alta densidad (HDPE) o un material de lámina de poli(tereftalato de etileno) (PET).

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

la Figura 1 es una representación esquemática de una sección transversal de un laminado o una estructura según la presente invención.

La figura muestra un laminado o una estructura 10 que comprende una capa conductora 14, una capa fibrosa 16 y una capa de soporte 12 que se adhiere a una cara externa del laminado o estructura, impidiendo la capa de soporte la deformación de la capa conductora durante la división del laminado o la estructura para formar una tira conductora. El material de soporte 12 se adhiere a la superficie de la capa conductora 14. La estructura 10 incluye además una resina, impregnando la resina al menos parcialmente la capa fibrosa y/o la capa conductora. La pegajosidad de la resina posibilita que el material de soporte 12 se adhiera a la superficie de la capa conductora 14.

El material de soporte 12 comprende una lámina polimérica flexible en forma de un material de polímero de polietileno. La capa fibrosa está en forma de una tela no tejida de peso ligero de 1 a 100 gsm (g/m^2), preferiblemente de 1 a 50 gsm y más preferiblemente de 1 a 20 gsm. La resina es una resina termoestable tal como se describió anteriormente en el presente documento. La capa conductora 14 está formada a partir de una hoja de metal expandida. Pueden adquirirse capas de metal adecuadas de Dexmet Corporation con el nombre comercial Microgrid. Normalmente estos metales están en forma de una hoja calandrada para formar una malla de metal. El peso por unidad de área de estos materiales está normalmente en el intervalo de desde 25 hasta 200 gsm (g/m^2) y la resistividad oscila entre 0,1 y 1 ohmios/ m^2 . El grosor del material de metal puede oscilar entre 0,02 y 0,14 mm. Metales preferidos son cobre, plata, bronce u oro.

Ejemplo 1

Se produjeron laminados combinando una capa fibrosa en forma de un velo de poliamida de peso ligero no tejido V12 de peso 12 g/m^2 (gsm) tal como se suministró por Protechnic, con una hoja de cobre expandida de 195 g/m^2 tal como se suministró por Dexmet y el 42% en peso de una resina epoxi M21 tal como se suministró por Hexcel. El material se soportó sobre una capa de soporte o bien de PET o bien de LDPE tal como se suministró por Huhtamaki y se presionó en el laminado con una presión de 1 MPa.

Se llevó a cabo un ejemplo comparativo tal como anteriormente con una capa de respaldo de papel recubierta con silicio convencional en lugar de la capa de soporte de PET o LDPE. La capa de respaldo de papel recubierta con silicio era una capa desprendible de papel #50 tal como se suministró por Papertec Inc.

La división de los laminados se realizó haciendo pasar los laminados a través de una serie de dispositivos de división paralelos, que se disponen de manera precisa para dividir el preimpregnado en cintas divididas de una anchura especificada con una tolerancia de $\pm 0,125 \text{ mm}$ a lo largo de la longitud de las tiras o cintas.

Se tomaron muestras de la anchura a intervalos regulares a lo largo de su longitud de cada cinta usando un micrómetro láser de mesa (BenchMike 283). Se tomaron mediciones cada $0,02 \text{ m}$ a lo largo de una longitud de 1 m de cinta, y de nuevo cuando se apiló sobre una superficie de molde. Se calculó la desviación estándar de las mediciones de anchura para cada tira y se usó para comparar el control con respecto al grosor de corte proporcionado por cada realización.

Se encontró que la variación de la anchura alrededor de la anchura promedio de la cinta era mayor para la capa de respaldo de papel con un margen de más del 10% en comparación con los materiales de respaldo de PET o LDPE. Un margen de este tipo es significativo en el apilamiento de precisión de cintas divididas para aplicaciones aeroespaciales.

Ejemplo 2

Se prepararon laminados curables adicionales combinando el mismo velo de poliamida impregnado con resina epoxi descrito anteriormente en el ejemplo 1 en combinación con una capa conductora en forma de una resina de diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF), un agente de curado de aducto de amina basado en la reacción con dietilentamina y anhídrido ftálico, y escama de plata recubierta con ácido esteárico (área superficial de la escama $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$, y pérdida de peso en el aire a 538°C de aproximadamente el 0,3%).

Se prepararon más laminados curables combinando el mismo velo de poliamida que en el ejemplo 1 impregnado con resina epoxi tal como se describió anteriormente con una capa conductora.

Esta capa conductora se preparó mediante la adición de los siguientes componentes a un recipiente de mezclado y mezclado los componentes usando un mezclador de laboratorio de cizallamiento de alta velocidad. Se añadieron aproximadamente 100 partes en peso de la resina epoxi, incluyendo una razón de aproximadamente 60:40:10 de diglicidil éter de bisfenol A (DER 331-Dow Chemical) con respecto a tetraglicidil éter de metilendianilina (MY9655-Huntsman) con respecto a diglicidil éter de tetrabromobisfenol A (DER 542-Dow Chemical), al recipiente de mezclado y se agitó durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 1000 rpm. Se añadieron una bisurea (CA 150), hidroxitolueno butilado y DICY, se añadió MEK como disolvente con las resinas epoxi para ajustar la reología y el contenido en sólidos de la composición, según era necesario. Se emplearon diferentes escamas de plata en la composición tal como se expone más adelante.

Se empleó una escama de plata (por ejemplo AB 0022 de Metalor Technologies) como aditivo conductor en la composición de la capa conductora. La distribución del tamaño de partícula de la escama de plata AB 0022 es: aproximadamente $13,4 \mu\text{m}$ (D50), aproximadamente $28,5$ (D90) y aproximadamente $64,5$ (D100). Se encontró que la película de revestimiento conductora preparada a partir de la composición presentaba una resistividad de aproximadamente $12,5 \text{ m}\Omega/\text{sq}$.

En un segundo ensayo se empleó una escama de plata (por ejemplo EA 0295-Metalor Technologies) como aditivo conductor alternativo en la misma composición. La distribución del tamaño de partícula de la escama de plata EA 0295 es: aproximadamente $5,2 \mu\text{m}$ (D50), aproximadamente $13,34$ (D90) y aproximadamente $32,5$ (D100), que es aproximadamente la mitad del tamaño de la escama de plata AB 0022. Se encontró que la película de revestimiento conductora preparada a partir de la composición presentaba una resistividad de aproximadamente $152 \text{ m}\Omega/\text{sq}$.

Se soportaron muestras de los materiales con las diferentes composiciones de capa conductora o bien sobre PET o bien sobre LDPE tal como se suministró por Huhtamaki y se presionaron en el laminado con una presión de 1 MPa.

De nuevo se llevó a cabo un ejemplo comparativo tal como anteriormente con una capa de respaldo de papel recubierta con silicio convencional en lugar de la capa de soporte de PET o LDPE. La capa de respaldo de papel recubierta con silicio era una capa desprendible de papel #50 tal como se suministró por Papertec Inc.

La división de los laminados se realizó haciendo pasar los laminados a través de una serie de dispositivos de división paralelos, que se disponen de mantear precisa para dividir el preimpregnado en cintas divididas de una anchura especificada con una tolerancia de +/- 0,125 mm a lo largo de la longitud de las tiras o cintas.

5 De nuevo se tomaron muestras de la anchura a intervalos regulares a lo largo de su longitud de cada cinta usando un micrómetro láser de mesa (BenchMike 283). Se tomaron mediciones cada 0,02 m a lo largo de una longitud de 1 m de cinta, y de nuevo cuando se apiló sobre una superficie de molde. Se calculó la desviación estándar de mediciones de anchura para cada tira y se usó para comparar el control con respecto al grosor de corte proporcionado por cada realización.

10 Se encontró que la variación de la anchura alrededor de la anchura promedio de la cinta era mayor para la capa de respaldo de papel con un margen de más del 8% en comparación con los materiales de respaldo de PET o LDPE. Un margen de este tipo es significativo en el apilamiento de precisión de cintas divididas para aplicaciones aeroespaciales.

15 Se ha descubierto que en ausencia de una capa de respaldo adecuada, las capas conductoras que contienen la resina mencionada anteriormente con partículas conductoras se deforman con la división. Se ha encontrado que ambos materiales de soporte proporcionaron buenas tolerancias de anchura cuando se dividieron. Sin embargo, el PET también proporcionó una resistencia al estiramiento y a la deformación mejorada durante el uso de las tiras divididas en una máquina de tendido automatizada. La selección ventajosa de una capa de respaldo de PET o polietileno da como resultado una deformación sustancialmente reducida.

20 Por tanto se da a conocer un laminado o una estructura y una tira de material de moldeo tal como se describió anteriormente en el presente documento. La tira puede comprender una capa conductora en forma de una capa de metal para mejorar la conductividad de la tira. Esto es particularmente ventajoso con el fin de proporcionar protección frente a los impactos de rayos a la estructura compuesta que se fabrica a partir de la tira. La capa de metal puede estar en forma de una hoja de metal expandida, normalmente una hoja de metal de cobre o bronce.

25 La tira puede aplicarse mediante una máquina de tendido de cinta automatizada (ATL). La lámina o el sustrato polimérico flexible permiten la absorción de al menos parte de la tensión en la tira durante su aplicación en el ATL. Esto impide a su vez que se deforme la capa de metal y posibilita una división o corte exacto para formar la tira tal como se describió anteriormente en el presente documento. La lámina polimérica flexible puede comprender un material de lámina de polietileno de baja densidad (LDPE), un material de lámina de polietileno de alta densidad (HDPE), o un material de lámina de poli(tereftalato de etileno) (PET).

35

REIVINDICACIONES

- 5 1.- El uso de una capa de soporte durante la división de un laminado o una estructura para dar una tira para reducir la variación en la anchura de la tira dividida, comprendiendo el laminado o la estructura una capa conductora que comprende metal y una capa fibrosa; en el que la capa de soporte se adhiere a una cara externa del laminado o la estructura y está en contacto con la capa conductora; y además en el que la capa de soporte comprende una lámina polimérica flexible que comprende una polialfaolefina, un copolímero de polialfaolefina o un material de lámina de poli(tereftalato de etileno).
- 10 2.- El uso según la reivindicación 1, en el que la capa fibrosa se adhiere a la capa conductora.
- 3.- El uso según la reivindicación 1 o 2, en el que el laminado o la estructura incluyen además una resina, impregnando la resina al menos parcialmente la capa fibrosa y/o la capa conductora.
- 15 4.- El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el laminado o la estructura comprenden una capa aislante.
- 5.- El uso según la reivindicación 1, en el que el metal está en forma de una malla de metal o una hoja de metal calandrada.
- 20 6.- El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la lámina polimérica flexible es una lámina de polietileno o de poli(tereftalato de etileno).
- 25 7.- El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la lámina polimérica flexible es porosa.

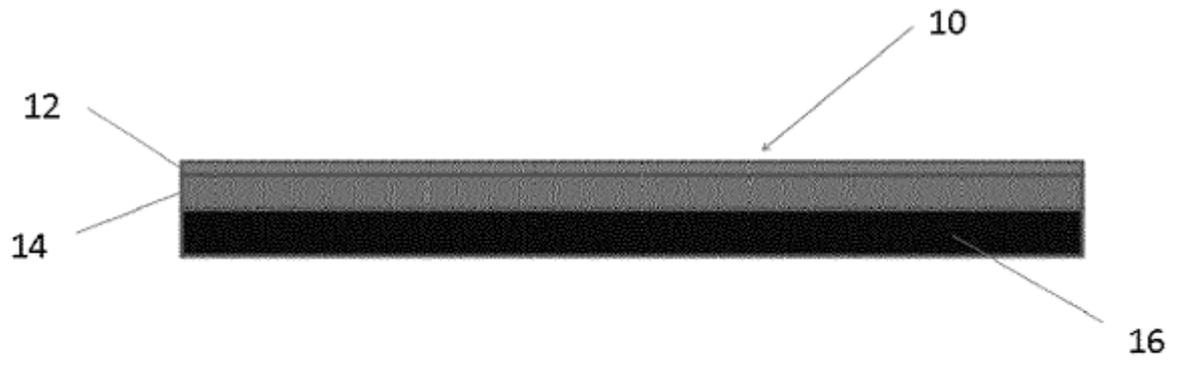


Figura 1