

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 929**

51 Int. Cl.:

<b>C08K 3/04</b>	(2006.01)
<b>C08K 7/24</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/24</b>	(2006.01)
<b>B32B 5/28</b>	(2006.01)
<b>B32B 5/26</b>	(2006.01)
<b>B32B 5/12</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2013 PCT/EP2013/062447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2013 WO13186389**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2013 E 13729031 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2861657**

54 Título: **Mejoras en materiales compuestos**

30 Prioridad:

**14.06.2012 GB 201210602**  
**14.06.2012 GB 201210601**  
**01.05.2013 GB 201307898**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.04.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SIMMONS, MARTIN;**  
**BLAIR, DANA y**  
**TILBROOK, DAVID**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 710 929 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 La presente invención se refiere a materiales preimpregnados y materiales compuestos, y en particular al aumento de la conductividad eléctrica de materiales compuestos reforzados con fibra. Además se dan a conocer formulaciones de resina útiles en la producción de los materiales preimpregnados.
- 10 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 se está extendiendo cada vez más y sus campos de aplicación van desde el "industrial" hasta componentes aeroespaciales de alto rendimiento, incluyendo fuselajes de aeronaves.
- 15 Los materiales preimpregnados, que comprenden una disposición de fibras impregnada con resina, tal como resina epoxi, se usan ampliamente en la generación de tales materiales compuestos. Normalmente se "apilan" varias láminas de tales materiales preimpregnados según se desee y se cura el laminado resultante, normalmente mediante la exposición a temperaturas elevadas, para producir un laminado compuesto curado. El término material preimpregnado se usa para describir fibras y un material textil impregnado con una resina en el estado no curado o
- 20 parcialmente curado y lista para el curado. Las fibras pueden estar en forma de estopas o materiales textiles y una estopa comprende generalmente una pluralidad de fibras delgadas, los materiales fibrosos pueden ser de fibra de carbono, vidrio o aramida, esta invención se refiere particularmente a fibra de carbono. La composición química de las resinas empleadas en los materiales preimpregnados dependerá de las propiedades requeridas del material reforzado con fibra curado y también del uso que debe darse al material curado. Los materiales preimpregnados se preparan normalmente mediante la deposición de una composición de resina líquida sobre una capa móvil de
- 25 material fibroso y comprimiendo la resina líquida en el material fibroso mientras que, al mismo tiempo, se forma una capa de la resina sobre la superficie del material fibroso. La composición de resina puede aplicarse a uno o ambos lados de la capa de material fibroso. El término "capa intermedia" se usa en el presente documento para describir una capa de resina entre dos capas fibrosas.
- 30 Materiales compuestos es el término usado para describir materiales preimpregnados curados, es decir, en los que la resina se ha curado y los materiales compuestos se constituyen a menudo a partir de un laminado de una pluralidad de capas de material preimpregnado apiladas unas encima de otras. Esto da como resultado una estructura laminada de disposiciones de fibras separadas mediante capas intercaladas de resina o capas
- 35 intermedias de resina. Las capas intermedias comprenden normalmente resinas epoxi curadas que son malas conductoras de la electricidad. Aunque las fibras, particularmente las fibras de carbono, tienen algo de conductividad eléctrica, la presencia de las capas intermedias intercaladas significa que la conductividad se muestra solo en el plano del laminado. La conductividad eléctrica en la dirección ortogonal a la superficie del laminado, la denominada dirección "Z", es baja.
- 40 Esta ausencia de conductividad en la dirección "Z" contribuye a la vulnerabilidad de laminados compuestos a peligros electromagnéticos tales como relámpagos. Un relámpago puede provocar un daño en el material compuesto que puede ser bastante extenso, y podría ser catastrófico si se produce en la estructura de la estructura de una aeronave en vuelo. Por tanto, este un problema particular para estructuras aeroespaciales, particularmente
- 45 estructuras de aeronaves fabricadas a partir de tales materiales compuestos.
- Adicionalmente, los materiales compuestos para su uso en aplicaciones aeroespaciales tienen que cumplir normas exactas en cuanto a las propiedades mecánicas. Por tanto, cualquier mejora en la conductividad no debe afectar negativamente a las propiedades mecánicas requeridas.
- 50 Se han sugerido una amplia gama de técnicas y métodos para proporcionar protección frente a relámpagos a tales materiales compuestos. Ha habido muchas sugerencias que implican la adición de elementos conductores a costa de aumentar el peso del material compuesto.
- 55 Ha habido muchas propuestas para usar partículas eléctricamente conductoras, incluyendo partículas de carbono, para aumentar la conductividad eléctrica de materiales compuestos reforzados con fibra. Por ejemplo, los documentos WO2011/027160; WO2011/114140 y WO2010/150022 se refieren todos al aumento de la conductividad eléctrica de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono, tales como resinas epoxi reforzadas con fibra de carbono. Se refieren en particular al aumento de la conductividad eléctrica en la dirección "Z" y dan a conocer que
- 60 partículas conductoras tales como partículas de carbono pueden incluirse en la resina termoendurecible para aumentar la conductividad. Aun adicionalmente, se sugiere que la resina puede incluir partículas de materiales termoplásticos que son insolubles en la resina termoendurecible, tal como poliamidas, con el fin de mejorar la resistencia al impacto del material compuesto que comprende el material preimpregnado curado. Estas referencias incluyen también una resina termoplástica que es soluble en la resina termoendurecible para mejorar el flujo de la
- 65 resina durante el procesamiento. Los ejemplos de resinas termoplásticas solubles que pueden usarse incluyen polietersulfonas y poliamidoimidias.

- Se ha sugerido que pueden incluirse partículas conductoras en una capa de resina intercalada, tal como se describe en la patente rusa 2263581 que usa partículas de carbono de fullerita duras en la capa intercalada para proporcionar protección frente a relámpagos de partes de aeronaves expuestas. Los documentos WO 2008/056123 y
- 5 WO2011/027160 también proporcionan partículas conductoras en las capas intercaladas para mejorar la conductividad en la dirección "Z". El documento WO2008/056123 emplea partículas metálicas y el documento WO2011/027160 emplea partículas de carbono vítreas duras a un nivel de desde el 0,3 hasta el 2,0% en peso basado en la resina total en el material preimpregnado.
- 10 La patente estadounidense 7931958 B2 emplea tanto partículas conductoras como partículas de resina termoplásticas en una capa intercalada en un material compuesto a base de material preimpregnado. Las partículas conductoras se usan para aumentar la conductividad en la dirección "Z" y las partículas de resina termoplásticas realizan la función ampliamente conocida de endurecer el material compuesto curado. Estas partículas conductoras conocidas son materiales costosos y altamente especializados. Pueden ser partículas o fibras que tienen un núcleo
- 15 termoplástico recubierto con una sustancia conductora o una partícula conductora tal como una partícula de carbono, tal como Bellpearl C-600, C-800, C-2000, derivadas de resinas fenólicas, o Nicabeads ICB, PC y MC (producidas por Nippon Carbon Co Ltd) que son partículas de carbono duras producidas mediante carbonización y la adición de un recubrimiento superficial de resina. Además, comúnmente se han usado para este propósito partículas conductoras de metal o recubiertas con metal. Sin embargo, se ha encontrado que introducir metal en materiales preimpregnados es indeseable debido a la posibilidad de efectos de corrosión, peligros de explosión y diferencias en el coeficiente de expansión térmica de los materiales.
- 20 Según la patente estadounidense 7931958 B2 la cantidad total del material termoplástico y de las partículas conductoras debería ser del 20% en peso o menos con respecto al material preimpregnado y la razón del peso de partícula termoplástica con respecto a la partícula conductora es de desde 1 hasta 1000. Las partículas son preferiblemente de un tamaño de como máximo 150  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 5 hasta 30  $\mu\text{m}$ . Cuando los ejemplos usan partículas de carbono, se usan 0,4 partes de Bellpearl C-2000 junto con 19,6 partes de una partícula de nailon modificada con epoxi en 100 partes del sistema de resina epoxi termoendurecible, una razón de 49,0 para proporcionar una resistividad de volumen en la dirección "Z" de  $28 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ .
- 25 Un método alternativo para aumentar la conductividad de materiales compuestos a base de materiales preimpregnados curados en la dirección "Z" se describe en las publicaciones PCT WO2010/150022 y WO2011/114140, en las que la superficie de las fibras de carbono se rompe durante el proceso de fabricación de material preimpregnado. Por ejemplo, antes de la impregnación con la resina, la estopa de fibra puede hacerse pasar por encima de rodillos con una superficie abrasiva. Esto forma protuberancias o fibrillas rotas en la superficie
- 30 de las estopas de fibras que se extenderán al interior de la capa intermedia intercalada cuando se aplica la resina a las fibras y pueden entrar en contacto con protuberancias formadas en la siguiente capa fibrosa. Esto permite proporcionar una vía eléctricamente conductora a través de la capa intermedia y por tanto mejora la conductividad eléctrica en la dirección "Z".
- 35 El documento JP 2012 015273 da a conocer una lámina termoconductora que contiene un compuesto de polímero orgánico que tiene una temperatura de transición vítrea de  $0^\circ\text{C}$  o menos, resina epoxi, un agente de endurecimiento para la resina epoxi, un acelerador de endurecimiento y partículas de grafito y/o partículas de nitruro de boro cristalinas hexagonales que tienen forma de escama, forma de bolas esféricas o forma de barra, y una superficie de anillo de seis miembros.
- 40 El documento JP S62 207313 da a conocer materiales de moldeo de resina termoendurecible que consisten en una resina termoendurecible, una carga inorgánica y grafito o carbono globular.
- 45 Sigue existiendo una necesidad de aumentar adicionalmente la conductividad eléctrica en la dirección "Z" de materiales compuestos derivados de materiales preimpregnados al tiempo que se conservan o potencian las propiedades mecánicas del material compuesto. Según la invención, se proporciona un material preimpregnado, el uso de un material preimpregnado, un material compuesto y el uso de un material compuesto tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.
- 50 Se ha encontrado que el grafito en forma de patata (PSG) es particularmente útil para aumentar la conductividad eléctrica de material compuesto reforzado con fibra, particularmente material compuesto reforzado con fibra de carbono.
- 55 El término "grafito de patata" se usará en el presente documento para describir grafito procesado para aumentar la porosidad o esfericidad del grafito. El proceso puede ponerse en práctica sobre grafito natural (por ejemplo, grafito vena) o artificial (por ejemplo, grafito sintético altamente cristalino). Antes del procesamiento, el grafito es comúnmente grafito escamoso (por ejemplo, similar a placas) o en copos que tiene un grado relativamente alto de cristalinidad. El grafito se procesa moliendo, machacando, triturando, comprimiendo, deformando, etc. el grafito para doblar, plegar, conformar, moldear, etc. los copos para dar una forma aproximadamente esférica. Este proceso puede aumentar las propiedades isotrópicas del grafito con respecto a la forma de copo más anisotrópica del grafito.
- 60
- 65

Las partículas de grafito en forma de patata pueden recubrirse o no recubrirse. Pueden recubrirse mediante deposición en fase de vapor, que normalmente deposita una capa altamente conductora de carbono. La partícula de PSG puede presentar una estructura cristalina plana, mientras que a capa de carbono CVD se deposita encima de esta como recubrimiento de carbono amorfo. El recubrimiento de carbono puede reducir la resistividad específica del PSG. Las partículas de PSG también pueden recubrirse mediante otros procesos de recubrimiento conocidos en la técnica, por ejemplo, metalización o bombardeo catódico. Pueden recubrirse mediante carbono en cualquiera de sus formas, o con metales o polímeros. El término "grafito en forma de patata" es común en la técnica como puede verse en los siguientes ejemplos: High-Purity Graphite Powders for High Performance, de Giovanni Juri, Henri-Albert Wilhelm y Jean L'Heureux, Timcal Ltd. Suiza, 2007 y Graphite: High-tech Supply Sharpens Up, Penny Crossley, industrial Minerals, 2000.

El término "grafito en forma de patata" también se usa en el presente documento para describir grafito que tiene una forma que se produce normalmente mediante el proceso descrito anteriormente (ya sea producido mediante tal proceso, mediante otro proceso o proceso, produciéndose de manera natural, etc.). El "grafito en forma de patata" oscila comúnmente en su forma entre la forma de una patata y casi esférico. El "grafito en forma de patata" es normalmente alargado, oblongo, etc. y puede incluir grafito que tiene una forma elipsoide, una forma ovoide, una forma rectangular, una forma esferoide achatada, etc. Tanto el "grafito de patata" en global como las partículas individuales de "grafito de patata" no tienen necesariamente una forma uniforme y no tienen necesariamente una forma simétrica. Tal como se usa en el presente documento, el término "grafito en forma de patata" pretende abarcar grafito producido mediante el proceso descrito anteriormente, y grafito que tiene las formas explicadas en este párrafo.

Normalmente, el PSG tiene al menos una de las siguientes dos características: una densidad de compactación de entre 0,3 y 1,5, preferiblemente entre 0,5 y 1,4, lo más preferiblemente entre 1 y 1,3 g/cc, cuando se mide según el método asociado con el instrumento vendido con el nombre de Logan Instrument Corp. Model Tap-2. También tienen una dispersión granulométrica medida según el método asociado con el analizador de partículas vendido con el nombre Microtac Model X100 Particle Analyzer, de modo que la razón de distribución de D90/D10 varía entre 2 y 5, y las partículas tienen un tamaño de entre 1  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente tal que la razón de distribución de D90/D10 varía entre 2,2 y 4,2 y las partículas tienen un tamaño de entre 2  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$  y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente.

Hemos encontrado que las partículas recubiertas de PSG suministradas por Nippon Power Graphite Company de Japón, que tienen un tamaño medio de partícula de 10 a 20 micras, preferiblemente de 15 micras, son particularmente adecuadas para aumentar la conductividad eléctrica del material preimpregnado. El PSG recubierto tiene normalmente una superficie más dura que el PSG no recubierto y una resistividad específica menor, la resistividad puede ser al menos un 50% menor que la del PSG no recubierto. Además, las partículas de PSG de NGS Naturgraphit de Alemania son adecuadas para su uso en esta invención. Otros proveedores de grafito esferoidal o casi esférico con las propiedades similares a las descritas anteriormente también son adecuados para su uso en esta invención.

Por tanto, la presente invención proporciona un material preimpregnado que comprende una resina curable reforzada con fibra, conteniendo el material preimpregnado una partícula eléctricamente conductora en el intervalo del 0,5 al 10% en peso basado en la resina, comprendiendo la partícula eléctricamente conductora grafito en forma de patata.

En una realización adicional, la invención proporciona el uso de un material preimpregnado según la invención para la fabricación de componentes de aeronave.

En una realización adicional, la invención proporciona un material compuesto que comprende una resina reforzada con fibra, derivándose el material compuesto de un material preimpregnado según la invención.

En una realización adicional, la invención proporciona el uso de un material compuesto según la invención como componente de aeronave.

También se da a conocer en el presente documento una composición de resina útil en la producción de tales materiales preimpregnados o materiales compuestos que comprenden una resina curable que contiene grafito en forma de patata.

La invención es particularmente útil en materiales compuestos que comprenden capas fibrosas impregnadas con resina separadas mediante una capa intermedia. Por consiguiente, en el presente documento se da a conocer un material compuesto que comprende al menos dos capas de resina epoxi reforzada con fibra de carbono y una capa de resina intercalada entremedias, comprendiendo dicha capa de resina intercalada o capa intermedia una partícula eléctricamente conductora. La partícula eléctricamente conductora puede comprender grafito en forma de patata. Preferiblemente, el material compuesto contiene desde el 0,5 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 8% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, especialmente del 1,5 al 5% en peso y lo más

preferiblemente desde el 2 hasta el 4% en peso en relación con la resina de dicha partícula eléctricamente conductora.

5 Convencionalmente, en un material compuesto una matriz de resina refuerza el material fibroso gracias a su presencia alrededor del material fibroso o refuerzo fibroso. En el contexto de esta invención, como resultado de la estructura del material compuesto, capas de resina independientes en las que el refuerzo fibroso está presente pueden distinguirse como capas de resina reforzadas con fibra, y estas capas gracias a su estructura laminada forman una capa intermedia o capa intercalada entremedias.

10 La partícula termoplástica presente en la resina curable dada a conocer en el presente documento puede estar presente en el intervalo de desde el 5 hasta el 20% en peso en relación con la resina, preferiblemente desde el 9 hasta el 15% en peso en relación con la resina, y más preferiblemente desde el 9 hasta el 14% en peso en relación con la resina. En una realización adicional aún preferida, el material termoplástico es una poliamida. Los ejemplos adecuados de las partículas termoplásticas incluyen, a modo de ejemplo, poliamidas, policarbonatos, poliacetil, 15 poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), poliacrilatos, poliéteres, poliésteres, poliimidas, poliamidoimidas, polieterimidas, poliuretanos. Las poliamidas son el tipo preferido de partículas termoplásticas. Las partículas de poliamida pueden estar hechas de poliamida 6 (caprolactama - PA6), poliamida 12 (lauro lactama - PA12), poliamida 11, poliuretano, poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de metilo) reticulado, polietileno sulfona densificada, o cualquier combinación de los mismos. Partículas termoplásticas preferidas son partículas de poliamida que tienen un punto de fusión de entre aproximadamente 140°C y 240°C. Las partículas deberían tener tamaños de partícula de 20 menos de 100 micras. Se prefiere que el tamaño de las partículas oscile entre 5 y 60 micras y más preferiblemente entre 10 y 30 micras. Se prefiere que el tamaño medio de partícula sea de aproximadamente 20 micras.

25 Partículas de poliamida adecuadas que pueden usarse son: Orgasol 1002 D NAT1 (PA6), Rilsan PA11 P C20HT (PA11), Ultramid 4350 (PA6T).

La resina o las formulaciones de resina usadas en la presente invención comprenden preferiblemente resinas epoxi curables, agentes de curado y aceleradores de agentes de curado. Los aceleradores de curado pueden habitualmente activarse térmicamente y se incluyen habitualmente en la resina para acortar el tiempo del ciclo de curado. Normalmente, las formulaciones se curan calentando hasta una cierta temperatura durante un cierto tiempo. 30 Las formulaciones se desarrollan para presentar la temperatura de curado y el tiempo de curado deseados para la aplicación prevista. La reactividad de la formulación se mide como el tiempo requerido para llevar a cabo un cierto grado de curado cuando se mantiene a una cierta temperatura. Los sistemas de resina también pueden contener un material termoplástico que es soluble en la resina epoxi, tal como polietersulfona, para mejorar la tenacidad de la resina. 35

En la producción de artículos acabados que incluyen materiales compuestos, los materiales preimpregnados pueden estar curados y laminados juntos, tal como en una pila, o pueden laminarse con otros materiales. Normalmente, el curado tiene lugar calentando los materiales preimpregnados en un molde, una autoclave, una prensa o en una 40 bolsa de vacío para curar la resina epoxi. Los ciclos de curado empleados para curar materiales preimpregnados y pilas de materiales preimpregnados son un equilibrio de temperatura y tiempo, teniendo en cuenta la reactividad de la resina y la cantidad de resina y fibra empleada. Desde un punto de vista económico, en muchas aplicaciones es deseable que el tiempo de ciclo sea tan corto como sea posible, los agentes de curado y aceleradores se seleccionan habitualmente para conseguir esto. 45

Al igual que requerir calor para iniciar el curado de la resina, la propia reacción de curado puede ser altamente exotérmica. Es necesario tener esto en cuenta en el ciclo de curado de tiempo/temperatura, en particular para el curado de pilas grandes y gruesas de materiales preimpregnados, tal como se cada vez más el caso con la producción de laminados para una aplicación industrial, en la que pueden generarse temperaturas altas dentro de la 50 pila debido a la exoterma de la reacción de curado de resina. Deben evitarse las temperaturas excesivas, ya que pueden dañar el molde o provocar algo de descomposición de la resina. Las temperaturas excesivas también pueden provocar una pérdida de control sobre el curado de la resina conduciendo a un curado a la deriva.

Además de estos problemas, existe un deseo de producir estructuras laminares a partir de materiales preimpregnados, en las que la resina curada tenga una alta temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), para extender la utilidad de las estructuras mejorando su resistencia a la exposición a altas temperaturas y/o alta humedad durante periodos prolongados de tiempo, lo que puede provocar una reducción indeseable de la T<sub>g</sub>. Preferiblemente, la T<sub>g</sub> es de desde 150°C hasta 200°C, más preferiblemente desde 160°C hasta 200°C. 55

60 Las partículas de grafito en forma de patata (PSG) se describen en la publicación de patente estadounidense 2010/0092808 y tienen al menos una de las siguientes características: una densidad de compactación de entre 0,3 y 1,5 g/cc, una forma similar a una patata, y una dispersión granulométrica tal que la razón de D<sub>90</sub>/D<sub>10</sub> varía entre 2 y 5, y las partículas tienen un tamaño de entre 1 y 50 μm medido usando un analizador de partículas Microtac Model X100. En una realización en la que las fibras rotas están también en la capa intermedia de resina, el tamaño y la forma de las partículas de carbono es menor importante, ya que tanto las fibras como las partículas contribuyen al 65 aumento en la conductividad.

Adicionalmente, hemos encontrado que mediante el uso de las fibras rotas se requieren cantidades menores de partículas conductoras para conseguir una conductividad eléctrica dada. El grafito en forma de patata es un material relativamente blando que permite que el material se disgregue parcialmente durante la impregnación de resina y adicionalmente, debido a su forma y blandura, el uso de partículas de grafito en forma de patata reduce la tendencia de la composición de resina a dañar la superficie de los rodillos que se emplean en la fabricación de materiales preimpregnados. Se prefieren las partículas de PSG que están en una forma esférica o casi esférica, ya que esto permite aumentar la conductividad para una concentración mínima de PSG en relación con la resina. Se prefiere que el material preimpregnado contenga desde el 0,05 hasta el 4,5% en peso de grafito en forma de patata, más preferiblemente hasta del 0,1 al 3,0% en peso, y lo más preferiblemente entre el 0,25% en peso y el 1,5% en peso.

Un grafito en forma de patata (PSG) adecuado es el producto suministrado por NGS Naturgraphit de Alemania, denominado SG25/99.95 SC, que tiene un tamaño medio de partícula de desde 10 hasta 30 micras. Alternativamente, puede usarse preferiblemente PSG suministrado por Nippon Power Graphite Company de Japón, denominado GHDR-15-4 y que tiene un tamaño medio de partícula de desde 10 hasta 30 micras. El GHDR-15-4 comprende un recubrimiento de carbono depositado mediante deposición en fase de vapor de carbono sobre su superficie externa. También son adecuados el grafito esférico o esferoidal disponibles de otros proveedores tales como Timrex.

En una realización, el material compuesto de la invención puede formarse mediante el curado de dos o más capas de refuerzo fibroso separadas, impregnadas con resina con una capa intercalada de resina que contiene las partículas de grafito en forma de patata entremedias. Las capas comprenden preferiblemente estopas unidireccionales, siendo las estopas de cada capa sustancialmente paralelas. Las dos capas pueden unirse mediante compresión, de modo que las estopas unidireccionales estén en el mismo plano. Una o más capas fibrosas adicionales también pueden combinarse con las capas unidas.

Los materiales preimpregnados de la presente invención pueden prepararse mediante el proceso descrito e ilustrado en el documento WO2010/150022. Este proceso comprende alimentar una capa de fibras conductoras unidireccionales que tienen una anchura definida, poniendo en contacto con una primera cara de las fibras una primera capa de resina que comprende resina termoendurecible que contiene grafito en forma de patata y comprimiendo la resina y las fibras conjuntamente haciéndolas pasar por uno o más rodillos de impregnación. La presión ejercida sobre las fibras conductoras y la resina preferiblemente no supera los 40 kg por centímetro de la anchura de las fibras conductoras. La resina se proporciona preferiblemente en una cantidad suficiente para que la resina entre en los intersticios de las fibras y deje una primera capa externa de resina esencialmente libre de fibras conductoras unidireccionales. Esta capa externa pasa a ser la capa intermedia. En particular, alimentar de manera continua estopas de fibras conductoras unidireccionales, poniendo en contacto con una cara de las fibras una primera capa de resina que comprende resina termoendurecible, y comprimiendo la resina y las fibras conjuntamente a través de al menos una fase de envoltura en S al tiempo que se proporciona suficiente resina para que tanto entre en los intersticios de las fibras como deje una primera capa externa de resina.

Los materiales preimpregnados producidos mediante este proceso pueden manipularse para tener una capa de fibras rotas, de modo que, cuando se apilan conjuntamente una pluralidad de tales materiales preimpregnados, produciendo una pila de material preimpregnado que comprende una pluralidad de capas estructurales separadas por resina que contiene capas intercaladas de fibras conductoras rotas y que contiene partículas eléctricamente conductoras, y entonces se curan para formar un laminado compuesto curado, se obtiene una conductividad mucho mayor en la dirección "Z" al tiempo que se conservan propiedades de tenacidad excelentes.

Alternativamente, los materiales preimpregnados intercalados pueden producirse en un proceso de dos fases. La primera fase rompe la superficie de la fibra para producir fibras rotas y pone las fibras en contacto con resina que entra en los intersticios, seguido de poner en contacto con otra resina que comprende partículas conductoras y opcionalmente partículas de endurecimiento. Esta segunda fase está prevista meramente para poner la resina, incluyendo los materiales particulados y al hacer esto produce una capa de resina de grosor uniforme libre de fibras conductoras, que pasa a ser una capa intercalada cuando se apilan conjuntamente una pluralidad de tales materiales preimpregnados.

Por tanto, el proceso preferido para fabricar materiales preimpregnados de esta invención es un proceso continuo que implica el paso de muchos miles de fibras a través de una serie de fases, normalmente guiadas mediante rodillos. El punto en el que las fibras se encuentran con la resina o composición de resina de la invención, habitualmente en forma de lámina, el inicio de la fase de impregnación. Antes de que las fibras entren en contacto con la resina y alcancen la zona de impregnación, normalmente se disponen en una pluralidad de estopas, comprendiendo cada estopa muchos miles de filamentos, por ejemplo 12.000. Estas estopas se montan sobre bobinas y se alimentan inicialmente a una unidad de desenredado para garantizar una separación uniforme de las fibras. Se ha encontrado que tensiones de fibra inusualmente bajas justo después de la posición de alimentación de bobina proporcionan una mejora adicional a la rotura de las fibras en el material preimpregnado eventual. Por tanto, la tensión por filamento en esta posición es preferiblemente de desde 0,0007 hasta 0,025 g, preferiblemente desde 0,01 hasta 0,015 g.

Si se requieren fibras disruptivas o rotas, las fibras también pueden hacerse pasar por superficies rugosas, tales como rodillos abrasivos, para producir las fibras disruptivas o rotas, que pasan a formar parte de la capa intercalada. La velocidad y tensión de procesamiento de fibras pueden controlarse para dar el grado de rotura deseado.

5 En el proceso, una segunda capa de resina que comprende resina termoendurecible puede ponerse en contacto con la otra cara de las fibras normalmente al mismo tiempo que la primera capa, comprimiendo la primera y la segunda capa de resina de tal manera que entre resina en los intersticios de las fibras. Se considera que un proceso de este tipo es un proceso de una fase porque, 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 fase.

La impregnación de la resina implica normalmente hacer pasar la resina y fibras por rodillos, que pueden disponerse de una variedad de maneras. Dos disposiciones primarias son la disposición "de apriete" simple y la disposición "de envoltura en S".

15 Una fase de envoltura en S es cuando la resina y las fibras, ambas en forma de lámina, pasan alrededor de dos rodillos rotatorios separados en la forma de la letra "S", conocidos como rodillos de envoltura en S. Las disposiciones de rodillos alternativas incluyen el "apriete" usado ampliamente, en el que la fibra y la resina se agarran o se aprietan conjuntamente a medida que pasan entre el punto de agarre entre dos rodillos rotatorios adyacentes u opuestos. Las presiones inducidas en la resina y las fibras pueden controlarse para provocar el grado de rotura deseado de la fibra. Parámetros tales como la separación entre rodillos, velocidad, velocidad relativa entre rodillos y la resina y las fibras y el área de contacto de los rodillos pueden variarse para conseguir el grado deseado de rotura (de fibra) y también de impregnación de resina.

25 Se entiende que la envoltura en S proporciona condiciones ideales para una impregnación fiable y reproducible de la resina entre los intersticios de las fibras al tiempo que también proporciona una rotura suficiente.

Sin embargo, también son posibles fases de apriete, siempre que las presiones se mantengan bajas, por ejemplo, mediante el control con respecto al hueco entre rodillos adyacentes.

30 Pueden usarse múltiples conjuntos de rodillos de envoltura en S o de apriete, aumentando con cada set gradualmente la presión aplicada a la resina. Un proceso típico también puede combinar conjuntos de rodillos de envoltura en S y de apriete en la misma línea de producción.

35 La presión ejercida sobre las fibras conductoras y la resina preferiblemente no supera los 35 kg por centímetro de anchura de la capa de fibras conductoras, más preferiblemente no ejerce 30 kg por centímetro.

40 Se ha encontrado que rodillos de desde 200 hasta 400 mm de diámetro, más preferiblemente desde 220 hasta 350 mm, lo más preferiblemente desde 240 hasta 300 mm, proporcionan las condiciones correctas para conseguir las estructuras de fibras roturas deseadas.

45 Por ejemplo, en el caso de una disposición de envoltura en S, dos rodillos están separados preferiblemente para proporcionar un hueco entre los centros de los mismos de desde 250 hasta 600 mm, preferiblemente desde 280 hasta 360 mm, lo más preferiblemente desde 300 hasta 340 mm, por ejemplo 320 mm.

Dos pares adyacentes de rodillos de envoltura en S están separados preferiblemente entre los centros de respectivos rodillos de desde 200 hasta 1200 mm, preferiblemente desde 300 hasta 900 mm, lo más preferiblemente desde 700 hasta 900 mm, por ejemplo, 800 mm.

50 Los rodillos de impregnación pueden rotar de una variedad de maneras. Pueden rotar libremente o accionarse. Si se accionan, pueden accionarse de manera convencional de modo que no haya diferencia entre la velocidad de rotación y la velocidad de paso de la resina y las fibras por los rodillos. En ocasiones puede ser deseable aplicar un aumento o una disminución de la velocidad de hasta el 40%, preferiblemente hasta el 30%, todavía preferiblemente hasta el 20%, todavía preferiblemente hasta el 30% o lo más preferiblemente hasta el 5% en relación con el paso de resina y fibras para promover la impregnación o la conductividad de las fibras. Una diferencia de este tipo se denomina en la técnica "compensación".

60 Tras la impregnación de resina en las fibras, a menudo hay una fase de enfriamiento y fases de tratamiento adicionales, tales como laminado, corte y separación.

Adicionalmente se da a conocer en el presente documento una pila de tales estructuras o materiales de moldeo.

65 Los materiales preimpregnados de la invención pueden caracterizarse mediante su contenido en resina y/o su volumen de fibras y volumen de resina y/o su grado de impregnación medido mediante la prueba de captación de agua.

El contenido en resina y en fibras de materiales preimpregnados o materiales compuestos no curados se determinan según la norma ISO 11667 (método A) para estructuras o materiales de moldeo que contienen material fibroso que no comprende carbono unidireccional. El contenido en resina y en fibras de materiales preimpregnados o material compuesto no curados que contienen material fibroso de carbono unidireccional se determinan según la norma DIN EN 2559 A (código A). El contenido en resina y en fibras de materiales compuestos curados que contienen material fibroso de carbono se determinan según la norma DIN EN 2564 A.

El % en volumen de fibras y resina de un material preimpregnado o material compuesto puede determinarse a partir del % en peso de fibra y resina dividiendo el % en peso entre la respectiva densidad de la resina y fibra de carbono.

El % de impregnación de una estopa o material fibroso que se impregna con resina se mide por medio de una prueba de recogida de agua.

La prueba de recogida de agua se lleva a cabo tal como sigue. Se cortan seis tiras de material preimpregnado hasta un tamaño de 100 (+/-2) mm x 100 (+/-2) mm. Se elimina cualquier material de lámina de soporte. Las muestras se pesan cerca del 0,001 g más próximo (W1). Las tiras se colocan entre placas de aluminio con soporte de PTFE, de modo que 15 mm de la tira de material preimpregnado sobresale del conjunto de placas con soporte de PTFE en un extremo y mediante lo cual la orientación de las fibras del material preimpregnado se prolonga a lo largo de la parte sobresaliente. Se coloca una pinza en el extremo opuesto, y se sumergen 5 mm de la parte saliente en agua que tiene una temperatura de 23°C, una humedad en el aire relativa del 50% +/- 35%, y a una temperatura ambiental de 23°C. Tras 5 minutos de inmersión, la muestra se retira del agua y se elimina cualquier agua exterior con papel secante. La muestra se pesa entonces de nuevo W2. El porcentaje de captación de agua WPU(%) se calcula entonces promediando los pesos medidos para las seis muestras como:  $WPU(\%) = [(W2 - W1) / W1] \times 100$ . El WPU(%) es indicativo del grado de impregnación de resina (DRI).

Normalmente, los valores para el contenido en resina en peso para el material preimpregnado no curado de la invención están en los intervalos de desde el 15 hasta el 70% en peso del material preimpregnado, desde el 18 hasta el 68% en peso del material preimpregnado, desde el 20 hasta el 65% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 60% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 55% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 50% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 45% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 40% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 35% en peso del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 30% en peso del material preimpregnado, desde el 30 hasta el 55% en peso del material preimpregnado, desde el 32 hasta el 35% en peso del material preimpregnado, desde el 35 hasta el 50% en peso del material preimpregnado y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente.

Normalmente, los valores para el contenido en resina en volumen para el material preimpregnado no curado de la invención están en los intervalos de desde el 15 hasta el 70% en volumen del material preimpregnado, desde el 18 hasta el 68% en volumen del material preimpregnado, desde el 20 hasta el 65% en volumen del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 60% en volumen del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 55% en volumen del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 50% en volumen del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 45% en volumen del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 40% en volumen del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 35% en volumen del material preimpregnado, desde el 25 hasta el 30% en volumen del material preimpregnado, desde el 30 hasta el 55% en volumen del material preimpregnado, desde el 35 hasta el 50% en volumen del material preimpregnado y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente.

Los valores de recogida de agua para el material de moldeo de material preimpregnado no curado y de las estopas de la invención pueden estar en el intervalo de desde el 1 hasta el 90%, del 5 al 85%, del 10 al 80%, del 15 al 75%, del 15 al 70%, del 15 al 60%, del 15 al 50%, del 15 al 40%, del 15 al 35%, del 15 al 30%, del 20 al 30%, del 25 al 30% y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente. En una realización adicional, la invención proporciona un proceso en el que una capa de estopas fibrosas unidireccionales, que están completamente impregnadas con resina líquida, se superpone sobre una capa de estopas fibrosas unidireccionales no impregnadas secas y la estructura se consolida de modo que la resina penetra en los espacios entre las estopas no impregnadas, pero deja los espacios entre los filamentos dentro de las estopas al menos parcialmente no impregnadas. Puede proporcionarse una rejilla o malla de soporte en uno o ambos lados de la estructura, preferiblemente antes de la consolidación.

En una realización preferida, el interior de las estopas está al menos parcialmente libre de resina para proporcionar una estructura o vía de ventilación de aire, de modo que aire que puede estar presente en las estopas desde el inicio o que puede introducirse durante la impregnación con la resina líquida, no se atrapa dentro de la estructura mediante la resina y puede escapar durante la preparación y consolidación del material preimpregnado. El aire puede escapar a lo largo de la longitud de las estopas y también desde el segundo lado de la capa fibrosa si la impregnación mediante la resina es tal, que algo de o toda la superficie del segundo lado de la capa fibrosa no porta resina. Además, la provisión de los espacios entre los filamentos de las estopas permitiría que el aire atrapado entre

los materiales preimpregnados durante la formación de una pila, escape particularmente si, además, un lado del material preimpregnado no está cubierto enteramente con resina.

5 Los materiales preimpregnados de esta invención pueden producirse a partir de resinas epoxi disponibles normalmente que pueden contener un endurecedor o agente de curado y opcionalmente un acelerador. En una  
 10 realización preferida, la resina epoxi está libre de un endurecedor tradicional, tal como dicianodiamida, y en particular hemos encontrado que pueden obtenerse materiales preimpregnados deseables mediante el uso de endurecedor tal como anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos; aminos, particularmente aminos aromáticas, por ejemplo, 1,3-diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenilmetano, y particularmente las sulfonas y  
 15 metilbisanilinas, por ejemplo, 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4' DDS) y 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3' DDS), 4,4'-metilbis(2-metil-6-isopropil-anilina) (M-MIPA), 4,4'-metilbis(3-cloro-2,6-dietilenanilina) (M-CDEA), 4,4'-metilbis(2,6-dietilenanilina) (M-DEA) y las resinas de fenol-formaldehído, y/o combinaciones de los agentes de curado mencionados anteriormente. Agentes de curado preferidos son las metilbisanilinas y las aminosulfonas, particularmente 4,4'-DDS y 3,3'-DDS. La cantidad relativa del agente de curado y la resina epoxi que debe usarse  
 20 dependerá de la reactividad de la resina, la vida útil deseada, las propiedades de procesamiento deseadas y la naturaleza y la cantidad del refuerzo fibroso en el material preimpregnado.

Con el fin de producir materiales compuestos con propiedades mecánicas sustancialmente uniformes, es importante  
 25 que las fibras estructurales y la resina epoxi se mezclen para proporcionar un material preimpregnado sustancialmente homogéneo. Los materiales preimpregnados preferidos de esta invención contiene un nivel bajo de huecos entre las estopas. Por tanto, se prefiere que cada material preimpregnado y la pila de material preimpregnado tenga un valor de recogida de agua de menos del 6% o menos del 2%, más preferiblemente menos del 1%, lo más preferiblemente menos del 0,5%. La prueba de recogida de agua determina el grado de impermeabilización o impregnación entre las estopas unidireccionales de los materiales preimpregnados de esta  
 30 invención. En esta prueba, una muestra de material preimpregnado se pesa inicialmente y se sujeta a presión entre dos placas de tal manera que sobresale una tira de 5 mm de anchura. Esta disposición se suspende en la dirección de las fibras en un baño de agua a temperatura ambiente (21°C) durante 5 minutos. La muestra se retira entonces de las placas y se pesa de nuevo y la diferencia en peso proporciona un valor para el grado de impregnación dentro de la muestra. Cuanto menor sea la cantidad de agua recogida, mayor será el grado de impermeabilización o  
 35 impregnación.

Los materiales preimpregnados de esta invención están previstos para tenderse con otros materiales compuestos (por ejemplo, otros materiales preimpregnados que también pueden ser según esta invención o pueden ser otros  
 40 materiales preimpregnados) para producir un laminado curable o una pila de material preimpregnado. El material preimpregnado se produce normalmente como un rollo de material preimpregnado y en vista de la naturaleza pegajosa de tales materiales, generalmente se proporciona una lámina de soporte para permitir que el rollo se despliegue en el punto de uso. Por tanto, preferiblemente, el material preimpregnado según la invención puede comprender una lámina de soporte en una cara externa para facilitar la manipulación del material y/o el  
 45 enrollamiento del material. La lámina de soporte puede comprender un material a base de poliolefina tal como polietileno, polipropileno y/o copolímeros de los mismos. La lámina de soporte puede comprender estampaciones. Esto tiene la ventaja de proporcionar el material preimpregnado con una estructura superficial de ventilación de aire. La estructura superficial de ventilación de aire que comprende canales estampados que permite que escape aire durante el procesamiento. Esto es particularmente útil ya que impide el atrapamiento entre láminas, ya que el aire entre láminas es retirada de manera efectiva a través de los canales superficiales de ventilación de aire.

Un uso preferido de los materiales preimpregnados de la presente invención es como una cinta; los materiales preimpregnados pueden prepararse como un rollo de material preparado específicamente para un dispositivo de  
 50 apilamiento de cinta automático. Los materiales preimpregnados están dotados de láminas de soporte que se retiran cuando se apilan en el molde. Por tanto, el material preimpregnado dotado normalmente de una lámina de soporte preferiblemente es suficientemente flexible para poder formar un rollo con un diámetro de menos de 20 cm, preferiblemente menos de 10 cm. El aparato de apilamiento automático conocido requiere que el rollo satisfaga unas dimensiones particulares. Por ejemplo, el rollo se enrolla o bien sobre un núcleo de diámetro interno de 254 mm o bien de 295 mm dentro de una tolerancia de  $\pm 0,5$  mm. Como tal, el material compuesto es preferiblemente no tan grueso como para que no puede enrollarse fácilmente. Por tanto, normalmente el material compuesto tiene un  
 55 grosor de desde 0,5 hasta 5,0 mm, preferiblemente desde 0,5 hasta 4,0, lo más preferiblemente desde 1,0 hasta 3,0 mm. El rollo puede cortarse a tamaños de cinta de material preimpregnado convencionales que incluyen 600 mm (24"), 300 mm (12"), 150 mm (6"), 75 mm (3"), 50 mm (2"), 25 mm (1") y 6,34 mm (1/4 ") y 3,18 mm (1/8") de anchura, y cortarse dentro de una tolerancia de  $\pm 0,050$  mm y entonces apilarse como varias capas de cinta y curarse. Las cintas se usan frecuentemente de esta manera en la producción de componentes de aeronave.

60 Los materiales preimpregnados de esta invención se producen impregnando el material fibroso con la composición de resina epoxi tal como se describió previamente. La viscosidad de la composición de resina y las condiciones empleadas para la impregnación se seleccionan para posibilitar el grado de impregnación deseado. Se prefiere que durante la impregnación la resina que contiene las partículas conductoras y opcionalmente las partículas de endurecimiento termoplásticas tenga una viscosidad de desde 0,1 Pa.s hasta 100 Pa.s, preferiblemente desde 6 hasta 100 Pa.s, más preferiblemente desde 18 hasta 80 Pa.s e incluso más preferiblemente desde 20 hasta 50 Pa.s.

Con el fin de aumentar la tasa de impregnación, el proceso puede llevarse a cabo a una temperatura elevada de modo que se reduce la viscosidad de la resina. Sin embargo, no tiene que ser tan caliente durante una duración de tiempo suficiente como para que se produce el curado prematuro de la resina. Por tanto, el proceso de impregnación se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de desde 40°C hasta 110°C, más preferiblemente de 5 60°C a 80°C. Se prefiere que el contenido en resina de los materiales preimpregnados sea tal que tras el curado la estructura contenga desde el 30 hasta el 40% en peso, preferiblemente del 31 al 37% en peso, más preferiblemente del 32 al 35% en peso de la resina. La cantidad relativa de resina y estopa multifilamento, la velocidad lineal de impregnación, la viscosidad de la resina y la densidad de las estopas multifilamento deben estar correlacionadas para conseguir el grado de impregnación deseado entre las estopas y para proporcionar la capa intercalada de 10 resina que esté esencialmente libre de las fibras que proporcionan el refuerzo.

La resina epoxi usada en las composiciones de resina dadas a conocer en el presente documento y/o en la preparación de los materiales preimpregnados de la invención tiene preferiblemente un peso equivalente de epoxi (EEW, *Epoxi Equivalent Weight*) en el intervalo de desde 10 hasta 1500, preferiblemente tiene un EEW en el 15 intervalo de desde 50 hasta 500. Preferiblemente, la composición de resina comprende la resina epoxi y un acelerador o agente de curado. Las resinas epoxi adecuadas pueden comprender mezclas de dos o más resinas epoxi seleccionadas de resinas epoxi monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y/o tetrafuncionales.

Las resinas epoxi difuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas a base de: diglicidil éter de 20 bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A (opcionalmente bromado), epoxinovolacas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, 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, ésteres glicidílicos o cualquier combinación de los mismos.

Las resinas epoxi difuncionales pueden seleccionarse de diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A, 25 diglicidildihidroxinaftaleno, o cualquier combinación de los mismos.

Las resinas epoxi trifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, pueden incluir aquellas a base de epoxinovolacas 30 de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxi aromáticas, triglicidil éteres alifáticos, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidilaminas alifáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas o cualquier combinación de los mismos. Resinas epoxi trifuncionales adecuadas están disponibles de Huntsman Advanced Materials (Monthey, Suiza) con los nombres comerciales MY0500 y MY0510 (triglicidil-para-aminofenol) y MY0600 y MY0610 (triglicidil-meta-aminofenol). El triglicidil-meta-aminofenol también está disponible 35 de Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) con el nombre comercial ELM-120.

Las resinas epoxi tetrafuncionales adecuadas incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina (disponible 40 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 MY0720 y MY0721 de Huntsman Advanced Materials). Otras resinas epoxi multifuncionales adecuadas incluyen DEN438 (de Dow Chemicals, Midland, MI) DEN439 (de Dow Chemicals), Araldite ECN 1273 (de Huntsman Advanced Materials), MY722 (de Huntsman Advanced Materials) y Araldite ECN 1299 (de Huntsman Advanced Materials).

Los endurecedores mencionados anteriormente pueden estar presentes en relación con el sistema de resina, de 45 modo que la resina contenga endurecedor en el intervalo de desde el 10 hasta el 25% en peso en relación con la resina, preferiblemente desde el 10 hasta el 20% en peso, y más preferiblemente desde el 15 hasta el 20% en peso en relación con la resina.

En una realización preferida, la resina puede comprender una combinación de uno o más de los siguientes 50 componentes: un componente de resina de base en forma de un triglicidilaminofenol en el intervalo de desde el 8 hasta el 34% en peso de la resina, un componente de resina de base adicional en forma de un bis-fenol epoxi en el intervalo de desde el 20 hasta el 28% en peso de la resina, un componente de resina de base adicional en forma de una tetraglicidilamina en el intervalo de desde el 25 hasta el 35% en peso de la resina, un endurecedor en forma de una polietersulfona en el intervalo de desde el 10 hasta el 25% en peso de la resina, un agente de curado en forma 55 de anhídrido de metilo (NMA) o diaminodifenilsulfona en el intervalo de desde el 2 hasta el 28% en peso de la resina. La resina puede comprender además una poliamida tal como se describe en el presente documento en el intervalo de desde el 10 hasta el 15% en peso de la resina.

Cuando se emplean fibras disruptivas o rotas en esta invención, pueden derivarse de las fibras de refuerzo y 60 particularmente estopas de filamento de carbono y proporcionan filamentos conductores ubicados en la superficie de la capa de fibra de carbono. Estos filamentos se extienden al interior de la capa intermedia de resina, de modo que cuando se curan a temperatura elevada, se produce un material compuesto curado que comprende una capa estructural curada de fibras conductoras empaquetadas y una capa intermedia de resina curada, comprendiendo la 65 capa intermedia de resina curada las fibras disruptivas dispersadas en la misma junto con las partículas electroconductoras.

Se cree que las fibras disruptivas forman contactos eléctricos entre las mismas y también con las partículas conductoras y por tanto proporcionan conductividad eléctrica a través de la capa intermedia, aumentando así la conductividad eléctrica en la dirección "Z" del material compuesto curado. Si dos de tales materiales preimpregnados se tienden conjuntamente, la primera capa externa de resina de un material preimpregnado y, si está presente, una  
 5 capa externa de resina del otro material preimpregnado, forman una capa intercalada de resina entre dos capas de fibras eléctricamente conductoras.

Los filamentos rotos conductores pueden prepararse mediante la manipulación de una cara externa de la capa estructural de fibras conductoras para generar fibras rompiendo una proporción de las fibras de refuerzo.

10 Por tanto, en el presente documento se da a conocer un proceso para producir un material preimpregnado, comprendiendo el proceso hacer pasar una lámina de fibras eléctricamente conductoras por un medio de rotura de fibras. Esto provoca que una proporción de las fibras o fibrillas en una cara externa de la lámina pasen a ser filamentos rotos. Las fibras se impregnan posteriormente con la resina termoendurecible dada a conocer en el  
 15 presente documento, generando así una capa externa de resina en contacto con la cara externa de la lámina que comprende las fibras estructurales, que también comprende los filamentos rotos, y conteniendo la resina termoendurecible adicionalmente partículas eléctricamente conductoras.

20 Las partículas eléctricamente conductoras tienen preferiblemente un tamaño según el cual al menos el 50% de las partículas presentes en la resina tienen un tamaño dentro de 20  $\mu\text{m}$  o 10  $\mu\text{m}$  o 5  $\mu\text{m}$  del grosor de la capa intercalada de resina. En otras palabras, la diferencia entre el grosor de la capa intercalada de resina y el tamaño de las partículas eléctricamente conductoras es de menos de 10  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, las partículas eléctricamente conductoras tienen un tamaño según el cual al menos el 50% de las partículas presentes en la resina tienen un tamaño dentro de 5  $\mu\text{m}$  del grosor de la capa de resina. La capa intercalada de resina puede medirse mediante  
 25 análisis microscópico y se conoce ampliamente en la técnica.

Por tanto, el tamaño de al menos el 50% de las partículas eléctricamente conductoras es tal que forman puentes a través del grosor de la capa intercalada y las partículas están en contacto con una lámina fibrosa de refuerzo superior y una lámina fibrosa de refuerzo inferior dispuestas alrededor de la capa de resina.

30 Los medios de rotura manipulan las fibras en una cara externa para que pasen a ser filamentos que pueden ser filamentos libres o pueden permanecer unidos a la fibra de carbono de base. El término "filamentos libres" significa filamentos que no están unidos física ni químicamente a ningún otro cuerpo y son esencialmente móviles. Los filamentos libres así formados no están adheridos a ninguna otra fibra y pueden moverse libremente.

35 Por ejemplo, las fibras libres tienen normalmente una distribución de longitudes con una longitud media de menos de 2,0 cm, preferiblemente menos de 1,0 cm, más preferiblemente menos de 0,5 cm.

40 Los medios de rotura pueden generar los filamentos rotos de varias maneras dependiendo de cómo estén dispuestas las fibras estructurales, por ejemplo, rompiendo los puntos de adhesión entre las fibras estructurales y rompiendo las fibras estructurales en longitudes más cortas, o formando un bucle, o roturas individuales que permiten que extremos libres de filamentos migren a la capa intermedia.

45 En una realización preferida, las fibras conductoras son fibras unidireccionales y los medios de rotura implican hacer pasar las fibras por encima de una superficie de abrasión, provocando de este modo la rotura de una proporción de las fibras en la cara externa que pasan en contacto con la superficie de abrasión, mientras que las fibras que no están en contacto con la superficie de abrasión permanecen sin romper.

50 Se ha encontrado que romper desde el 0,5 hasta el 5,0% en peso de las fibras en al menos una ubicación proporciona buenos resultados.

Tal como se comentó anteriormente, las láminas de fibras unidireccionales se forman normalmente a partir de una pluralidad de estopas de fibras, que se extienden para fusionarse entre sí, antes de la impregnación con resina. Un método común de conseguir esto es hacer pasar las fibras por encima de una pluralidad de rodillos o barras  
 55 extendedoras secuenciales.

Por tanto, es conveniente que la superficie de abrasión se incorpore a una disposición de barras extendedoras existente. Por tanto, en una realización preferida, la superficie de abrasión es la superficie de una barra extendedora.

60 Además, se ha encontrado que si la barra extendedora con superficie de abrasión está situada tarde en la secuencia de barras extendedoras, entonces pueden obtenerse mejoras adicionales en la conductividad. Por tanto, preferiblemente la barra extendedora con superficie de abrasión está en las últimas tres, preferiblemente en las últimas dos, y lo más preferiblemente es la última barra extendedora en una secuencia de barras extendedoras.

65 La superficie de abrasión puede estar hecha de cualquier material adecuado, tal como metal o cerámica, sin embargo, se prefiere carburo de tungsteno.

En una realización preferida, el proceso implica hacer pasar la lámina de fibras eléctricamente conductoras por un segundo medio de rotura de fibras para provocar que una proporción de las fibras en la otra cara externa de la lámina pasen a ser fibras libres.

5 Por tanto, al menos dos barras extendedoras pueden comprender superficies de abrasión, cada una en contacto con cada una de las caras externas de la lámina de fibras conductoras.

10 Sin embargo, se ha encontrado que la rugosidad de la superficie abrasiva es un parámetro clave y, por tanto, la superficie abrasiva tiene preferiblemente una rugosidad Ra de al menos 1,5 micrómetros, más preferiblemente de al menos 2,5 micrómetros.

Otro factor importante es la velocidad relativa de movimiento de las fibras sobre la superficie. Preferiblemente, la velocidad relativa de movimiento es de desde 2 hasta 20 m/min.

15 Una vez que se prepara la lámina de fibras eléctricamente conductoras que comprende fibras libres en una o ambas caras externas, la siguiente fase es la impregnación de resina tal como se describió previamente.

20 Las buenas propiedades mecánicas se atribuyen generalmente a la presencia de capas intermedias que están libres de fibras estructurales, y contienen materiales de endurecimiento tales como partículas termoplásticas que son insolubles en la resina. Sin embargo, estas capas intermedias tradicionales contribuyen a la escasa conductividad eléctrica en la dirección "Z" porque proporcionan un espacio entre capas de fibras conductoras adyacentes. La presente invención supera este problema sin afectar al buen rendimiento mecánico proporcionado por la capa intermedia proporcionando las fibras disruptivas y proporcionando partículas eléctricamente conductoras en la resina. Por tanto, la invención es aplicable igualmente si el proceso de impregnación es un proceso de una fase o de dos fases.

30 Cuando se incluye un material particulado de endurecimiento adicional en la composición de resina dada a conocer en el presente documento, el material de endurecimiento adicional puede ser de una amplia variedad de materiales.

35 Cuando el material de endurecimiento adicional es un polímero, debe ser insoluble en la resina de matriz, normalmente una resina epoxi a temperatura ambiente y a las temperaturas elevadas a las que se cura la resina. Dependiendo del punto de fusión del polímero termoplástico, puede fundirse o ablandarse hasta grados variables durante el curado de la resina a temperaturas elevadas y volver a solidificarse a medida que el laminado curado se enfría. Los termoplásticos adecuados no deben disolverse en la resina, e incluyen termoplásticos, tales como poliamidas (PAS) y polieterimida (PEI). Se prefieren poliamidas tales como nailon 6 (PA6) y nailon 12 (PA12) y nailon 11 (PA11) y/o mezclas de los mismos.

40 Las fibras de refuerzo pueden ser fibras sintéticas o naturales o cualquier otra forma de material o combinación de materiales que, en combinación con la composición de resina dada a conocer en el presente documento, forma un producto de material compuesto. La red de refuerzo puede proporcionarse o bien mediante carretes de fibra que están desenrollados o bien desde un rollo de material textil. Las fibras a modo de ejemplo incluyen vidrio, carbono, grafito, boro, cerámica y aramida. Las fibras preferidas son fibras de carbono y vidrio, particularmente fibras de carbono. También pueden concebirse sistemas de fibras híbridos o mixtos. El uso de fibras agrietadas (es decir, rotas por estiramiento) o discontinuas de manera selectiva puede ser ventajoso para facilitar el apilamiento del producto según la invención y mejorar su capacidad de conformación. Aunque es preferible una alineación de fibras unidireccionales, también pueden usarse otras formas. Las formas textiles típicas incluyen materiales textiles simples, materiales textiles de punto, materiales textiles de sarga y rasos. También es posible concebir el uso de capas de fibras no tejidas o no rizadas. La masa por unidad de superficie de filamentos de fibra dentro del refuerzo fibroso es generalmente de 80 a 4000 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 100 a 2500 g/m<sup>2</sup>, y de manera especialmente preferible de 150 a 2000 g/m<sup>2</sup>. Los filamentos están dispuestos en estopas. El número de filamentos de carbono por estopa puede variar entre 3000 y 320.000, de nuevo preferiblemente entre 6.000 y 160.000 y lo más preferiblemente entre 12.000 y 48.000. Para refuerzos de fibra de vidrio, las fibras de 600 a 2400 tex están adaptadas particularmente. Se prefiere la fibra de carbono si los materiales preimpregnados y materiales compuestos se usan en componentes aeroespaciales.

60 Las estopas pueden extenderse para formar un material de refuerzo de peso ligero, que tiene normalmente un peso en el intervalo de desde 10 hasta 200 g/m<sup>2</sup> (gsm), preferiblemente de desde 15 hasta 150 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente desde 20 hasta 100 g/m<sup>2</sup> o desde 30 hasta 80 g/m<sup>2</sup> y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente. Una o más capas de resina pueden reforzarse conteniendo este material textil de peso ligero. El refuerzo de peso ligero puede comprender refuerzo de carbono. Otras capas de resina pueden contener refuerzo de carbono de un peso por área más pesado que el descrito anteriormente en el presente documento.

65 Ventajosamente, el refuerzo de fibra de carbono puede estar en forma de un material textil extendido o un material textil de estopa de fibras plano, tal como el material textil dado a conocer en el documento WO 98/46817. Ejemplos de tal material textil extendido son 268 gsm, 194 gsm, 134 gsm y 75 gsm derivados de fibra de carbono T700

## ES 2 710 929 T3

suministrados por Toray. Alternativamente, materiales textiles comerciales tales como materiales textiles no rizados multiaxiales (NCF) C-Ply 268 gsm (2 x 134 gsm, 0+/- 45), C-Ply 150 (2 x 75) 0/20/0/25 derivados de las mismas fibras T700 suministrados por Chomarat; o Textreme 160 (2 x 80 gsm capas 0/90), o Textreme 160 (2 x 80 gsm capas 0/90) derivados de las mismas fibras T700 suministrados por Oxeon SE.

5 Pueden producirse cintas y materiales textiles de estopa extendidos usando fibras de carbono HS (de alta resistencia), IM (de módulo intermedio) y HM (de módulo alto) así como otros tipos de fibras de alto rendimiento. Los materiales unidireccionales de carbono de estopa extendida pueden estar disponibles en los siguientes tipos y pesos de fibras: carbono de módulo intermedio > 21 gsm, carbono de alta resistencia > 40 gsm, carbono de alto módulo > 10 65 gsm, estopa pesada (> 48k filamentos) > 100 gsm.

Los materiales textiles de carbono de estopa extendida pueden estar disponibles en los siguientes tipos y pesos de fibras. Para materiales textiles de carbono de alta resistencia: (a partir de 12k filamentos) 80 gsm, 160 gsm y 240 gsm, (a partir de 15k filamentos) 100 gsm, (a partir de 24k filamentos) 160 gsm y 320 gsm y para estopas pesadas 200 gsm y más. Para materiales textiles de carbono de módulo intermedio: (a partir de 12k filamentos) 15 43 gsm, (a partir de 18k filamentos) 76 y 152 gsm, (a partir de 24k filamentos) 82 gsm y 164 gsm. Para materiales textiles de carbono de alto módulo: a partir de 12k - 130 gsm. Los ángulos de las fibras pueden oscilar entre materiales textiles unidireccionales y 0/90 y 45/45. También pueden usarse ángulos alternativos tal como +45/-45, 20 +30/-60, +50/-25, etc.

La capa intercalada o capa intermedia que puede formarse combinando capas de resina reforzadas con carbono, mediante lo cual el refuerzo de carbono es de peso ligero, puede diferir de la capa intercalada de capas de resina que contienen un refuerzo de fibra de carbono más pesado.

25 La capa intercalada puede tener un grosor en el intervalo de desde 10 hasta 45  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 15 hasta 35  $\mu\text{m}$ .

Las partículas que pueden estar presentes en la capa intercalada pueden tener un tamaño en el intervalo de desde 15 hasta 30  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 15 hasta 25  $\mu\text{m}$ . Las partículas pueden comprender endurecedores, 30 partículas eléctricamente conductoras y/o combinaciones de las partículas mencionadas anteriormente.

Las capas a modo de ejemplo de estopas fibrosas unidireccionales están hechas de fibras de carbono HexTow®, que están disponibles de Hexcel Corporation. Las fibras de carbono HexTow® adecuadas para su uso en la elaboración de estopas de fibras unidireccionales incluyen: fibras de carbono IM7, que están disponibles como 35 estopas que contienen 6.000 o 12.000 filamentos y pesan 0,223 g/m y 0,446 g/m respectivamente; fibras de carbono IM8-IM10, que están disponibles como estopas que contienen 12.000 filamentos y pesan desde 0,446 g/m hasta 0,324 g/m; y fibras de carbono AS7, que están disponibles en estopas que contienen 12.000 filamentos y pesan 0,800 g/m, estopas que contienen hasta 80.000 o 50.000 (50K) filamentos pueden usarse tal como aquellas que contienen aproximadamente 25.000 filamentos disponibles de Toray y aquellas que contienen aproximadamente 40 50.000 filamentos disponibles de Zoltek. Las estopas tienen normalmente una anchura de desde 3 hasta 7 mm y se alimentan para la impregnación en equipos que emplean peines para sujetar las estopas y mantenerlas paralelas y unidireccionales.

Una vez preparado, el material preimpregnado puede enrollarse de modo que pueda almacenarse durante un 45 periodo de tiempo. Entonces puede desenrollarse y cortarse según se desee y opcionalmente apilarse con otros materiales preimpregnados para formar una pila de material preimpregnado en un molde o en una bolsa de vacío que posteriormente se coloca en un molde y se cura.

Una vez preparado, el material preimpregnado o la pila de material preimpregnado puede curarse mediante la 50 exposición a una temperatura elevada, y opcionalmente presión elevada, para producir un laminado compuesto curado. Tal como se comentó anteriormente, los materiales preimpregnados de la presente invención pueden proporcionar propiedades mecánicas excelentes sin requerir las altas presiones encontradas en un proceso en autoclave.

55 Por tanto, en un aspecto adicional, en el presente documento se da a conocer un proceso de curado de la resina termoendurecible dentro de un material preimpregnado o una pila de material preimpregnado, implicando el proceso exponer el material preimpregnado o la pila de material preimpregnado a una temperatura suficiente para inducir el curado de la composición de resina termoendurecible y se lleva a cabo preferiblemente a una presión de menos de 10 o 7 o 3,0 bar absolutos.

60 El proceso de curado puede llevarse a cabo a una presión de menos de 10 o 7 o 3,0 o 2,0 bar absolutos, preferiblemente menos de 1 bar absoluto. En una realización particularmente preferida, la presión es menor que la presión atmosférica. El proceso de curado puede llevarse a cabo a una o más temperaturas en el intervalo de desde 150 hasta 260°C, preferiblemente desde 180 hasta 220°C, más preferiblemente desde 160 hasta 210°C durante un 65 tiempo suficiente para curar la composición de resina termoendurecible hasta el grado deseado.

El curado a una presión próxima a la presión atmosférica puede conseguirse mediante la denominada técnica de bolsa de vacío. Esta implica colocar el material preimpregnado o la pila de material preimpregnado en una bolsa hermética y crear un vacío en el interior de la bolsa. Esto tiene el efecto de que la pila de material preimpregnado experimenta una presión de consolidación de hasta la presión atmosférica, dependiendo del grado de vacío aplicado. Las técnicas de bolsa de vacío también pueden aplicarse dentro de una autoclave.

Una vez curado, el material preimpregnado o la pila de material preimpregnado para ser un laminado compuesto, adecuado para su uso en una aplicación estructural, por ejemplo una estructura aeroespacial.

Tales laminados compuestos pueden comprender fibras estructurales a un nivel de desde el 45% hasta el 75% en volumen (fracción en volumen de fibras), preferiblemente desde el 55% hasta el 70% en volumen, más preferiblemente desde el 60% hasta el 68% en volumen (norma DIN EN 2564 A).

Los laminados producidos a partir de los materiales preimpregnados de esta invención contienen preferiblemente menos del 1% en volumen de huecos, o menos del 0,7% en volumen de huecos, normalmente menos del 0,1% en volumen y particularmente menos del 0,05% en volumen basado en el volumen total del laminado medido mediante análisis microscópico de 20 secciones transversales espaciadas que miden 30 x 40 mm en sección transversal (espaciado de 5 cm) de una muestra curada del laminado.

Las propiedades únicas de las capas de peso ligero usadas en esta invención hacen posible curar los laminados usando tales capas en un proceso fuera de autoclave. Este proceso de presión relativamente baja y curado de bajo coste puede usarse porque la tolerancia al daño (por ejemplo, compresión tras el impacto - CAI) del laminado curado no es sustancialmente menor que la tolerancia al daño conseguida usando la presión mayor y el gasto mayor de una autoclave. Por el contrario, el curado fuera de autoclave de laminados que tienen zonas intercaladas endurecidas con partículas termoplásticas insoluble produce laminados curados que tienen tolerancias al daño que están reducidas significativamente.

Dentro de esta aplicación, la conductividad eléctrica de laminados compuestos en la dirección "Z" se mide mediante el siguiente método.

Se prepara un panel a partir de múltiples capas de material preimpregnado unidireccionales, de modo que las orientaciones de fibra de capas posteriores sea 0/90. El panel se cura mediante curado en autoclave a una temperatura de 180°C durante 2 horas a una presión de 0,7 MPa para formar un panel curado de 300 mm x 300 mm x 3 mm de tamaño. Entonces se cortan muestras (cuatro) para la prueba del panel, de modo que estas tengan un tamaño de 40 mm x 40 mm x 3 mm. Las caras cuadradas de las muestras se ligan en una máquina Linisher para exponer las fibras de carbono. Se evita el lijado excesivo, ya que penetraría más allá de la primera lámina hasta la primera capa intralaminar. Las caras cuadradas se recubren entonces con un metal, tal como oro, por medio de bombardeo catódico térmico hasta un grosor de aproximadamente 30 nm o estaño-cinc hasta un grosor de al menos 10 micrómetros por medio de pulverización por arco. Cualquier metal en los lados de las muestras se retira mediante lijado antes de las pruebas.

Cada lado de las muestras se pone en contacto con un hilo o trenza de cobre para formar electrodos que se extienden diagonalmente a través de las superficies chapadas con metal. Una fuente de polvo (unidad de suministro de energía 30V/2A programable TTz EL302P, Thurlby Thandar Instruments, Cambridge, R. U.) que puede variar tanto el voltaje como la corriente, se usa para determinar la resistencia. Pueden usarse dos o cuatro electrodos por muestra, prefiriéndose esto último ya que es más reproducible. La fuente de energía se pone en contacto con los electrodos y se sujeta en su sitio usando una abrazadera. La abrazadera tiene una capa o un recubrimiento no conductor para impedir una vía eléctrica desde una trenza hasta la otra. Se aplica una corriente de un amperio y se anota el voltaje. Usando la ley de Ohm puede calcularse entonces la resistencia ( $R=V/I$ ). La prueba se lleva a cabo en cada una de las muestras cortadas para dar un intervalo de valores. Para garantizar la confianza en la prueba, cada muestra se somete a prueba dos veces. Para verificar la medición, también se mide la resistividad usando un Flux Multimeter colocando uno electrodo sobre una superficie chapada y el otro electrodo sobre la superficie chapada opuesta.

A partir de la resistencia calculada [Ohm], se calcula la conductividad [Siemens] como

conductividad ( $\sigma$ ) = grosor de la muestra (t)/resistencia (R) x área de la muestra (A)

La conductividad de lámina transversal se calcula dividiendo el valor de conductividad entre el grosor del laminado (3 mm), así a través del grosor la conductividad =  $\sigma$  /grosor.

La Figura 1 es una representación esquemática de un proceso que puede usarse para fabricar materiales preimpregnados de la presente invención.

La Figura 2 es una representación esquemática de otro proceso que puede usarse para fabricar materiales preimpregnados de la presente invención.

Pasando a la Figura 1, el proceso avanza de derecha a izquierda empezando con una unidad de portabobinas 8 que puede soportar 370 carretes de estopas de fibra de carbono, teniendo cada estopa 12.000 filamentos de carbono individuales. Cada bobina de fibra sobre el portabobinas se tensa mediante una disposición de correa y resorte para proporcionar una estopa uniforme con respecto a la tensión de fibra de estopa a la máquina. Las estopas de fibras pasan del portabobinas a un peine. Antes de que entren en el peine, se toma una medición de la tensión de estopa individual en la ubicación 10 en la Figura 1. Se miden allí 12k tensiones de estopa de fibra de carbono individuales con un tensiómetro de fibra manual. La carga a la rotura de las fibras en el portabobinas del conjunto de correa y resorte se controla para proporcionar una tensión de fibra en este punto de aproximadamente 160 g/estopa.

Una selección aleatoria de diez estopas de cada una de las redes de proceso se mide para el control de calidad y la comprobación de la tensión de estopa de fibras nominal es a la tensión de estopa individual preferida de 160 g/estopa. Las estopas de fibras pasan entonces a través de un peine 12. El peine de fibras actúa separando las estopas de fibra de carbono y las alinea en la sección de barra extensora de fibras y controla la anchura de red de fibras global de modo que el peso por área de fibras de material preimpregnado esté dentro de las tolerancias requeridas. Las estopas de fibras pasan entonces por un rodillo de célula de carga 14 que mide la tensión aplicada en total global a las fibras de carbono. Las fibras pasan entonces a través de barras extendedoras 16. Estas barras controlan el tensado y la extensión de las fibras para controlar la tensión y el alineamiento de fibras finales de las fibras antes de que entren en contacto con las películas recubiertas con resina en el punto de agarre 22.

Las dos barras que forman el punto de agarre 22 están bloqueadas de modo que no roten, otras barras antes de estas sí rotan. La primera barra extendidora 16 es un rodillo de célula de carga para monitorizar la tensión de fibra global total que entra el sistema de barras extendedoras. Las estopas de fibras se calientan en esta sección de barras extendedoras mediante un calentador infrarrojo (no mostrado) como preparación para la impregnación mediante la composición de resina dada a conocer en el presente documento.

El calentador infrarrojo ablanda el apresto de fibra con el fin de ayudar a promover una buena impregnación de las fibras. El apresto de fibra es una disolución epoxi que se aplica a la fibra de carbono en un punto de la fabricación para ayudar a la manipulación de las fibras, pero en algunos casos el apresto puede restringir la extensión e impregnación de las fibras.

Los dos rollos de película de resina recubierta previamente se cargan en las desbobinadoras de máquina de material preimpregnado, uno por encima de la red de material preimpregnado 18 y uno por debajo de la red de material preimpregnado 20. Estos rollos de película proporcionan resina que se alimenta mediante la desbobinadora de película superior 18 y la desbobinadora de película inferior 20. La resina y las fibras se encuentran en el punto de agarre 22. En este punto no se produce ninguna impregnación significativa.

Las películas de resina recubiertas previamente están nominalmente a 69 gsm para este producto de peso por área de 268 fibras de modo que se consigue el contenido en resina del 34% en peso en el producto final. La resina se recubre sobre el lado derecho de un papel recubierto antiadhesivo de silicona con valor diferencial de doble lado supercalandrado. Las tensiones de frenado de los rollos de película en las desbobinadoras 18 y 20 se controlan y se hacen coincidir con la tensión de red de fibras final con el fin de hacer pasar una red de material preimpregnado sin arrugas a través de la zona de impregnación de envoltura en S caliente 24, 28.

La resina y las fibras pasan entonces a través del primer compactador de envoltura en S 24 y entonces a través de otra fase de calentamiento infrarrojo 26 para un calentamiento adicional. El material preimpregnado se calienta bajo el calentador IR hasta de 120 a 130°C de modo que se reduce la viscosidad de la resina antes de que la red entre en los conjuntos de rollos de envoltura en S calentados 2°, 3° y 4°, tal como se muestra en la Figura 1, para la impregnación de resina en la capa fibrosa estructural de estopas de 12k fibras de carbono. En esta fase del proceso, tras el calentador IR 26, la resina tiene una viscosidad suficientemente baja para su impregnación en las fibras.

La resina y las fibras pasan a través de tres compactadores de envoltura en S más 28 en los que se produce la impregnación para producir capas de fibras rotas con una impregnación fiable y suficiente. Estos conjuntos de rodillos de envoltura en S se calientan hasta de 135 a 140°C, tienen 270 mm de diámetro y están separados para formar un hueco entre los mismos de 350 a 450 mm.

La velocidad de rotación en estos rodillos se controla de modo que las fuerzas de envoltura de red sean de un orden alto para que estas fuerzas actúen sobre la red de material preimpregnado para la rotura de la capa de fibras estructurales y provoquen un flujo de resina alto al interior de las fibras de carbono para conseguir una buena impregnación. Se ha encontrado que se requiere que la rotura de la capa de fibras estructurales mediante las fuerzas de envoltura de envoltura en S para valores de resistencia bajos y se necesita la impregnación para el éxito en la operación de tendido de cinta de material automatizada en procesos de cliente.

La fibra y la resina pasan entonces sobre una placa enfriada 30. La red de material preimpregnado se enfría sobre esta placa enfriada para enfriar el material preimpregnado hasta de 20 a 22°C, de modo que un papel de proceso pueda retirarse antes de las fases de procesamiento de material preimpregnado de procesamiento convencional

adicionales que siguen a la placa de enfriamiento y que no se muestran en este caso pero que conoce el experto en la técnica.

Se comentará el proceso de la Figura 2 (proceso 2) en relación con los ejemplos a continuación.

5

### Ejemplos

En los siguientes ejemplos se prepararon materiales preimpregnados usando dos procesos diferentes ilustrados en las Figuras 1 y 2 correspondientes al proceso 1 y proceso 2 respectivamente. De manera común a ambos procesos, las estopas de fibra se suministran desde un portabobinas 100 (u 8 de la figura 1) que contiene múltiples carretes que sujetan las estopas de fibras. Cada estopa de fibras contiene múltiples filamentos de fibra de carbono (12000 filamentos) que tienen cada uno un diámetro de aproximadamente 5 micras. Las estopas se extienden conduciendo las estopas por encima de las barras extendedoras. Las barras extendedoras son barras cilíndricas que tienen una superficie lisa (rugosidad superficial de menos de 0,1 micras). La tensión en las fibras, y la vía de las estopas de fibras sobre las barras provoca que las estopas de fibra se aplanen y por tanto se extiendan. Las barras extendedoras se usan ampliamente para aplanar y extender estopas de fibras.

10

15

20

25

Tras las barras extendedoras, las fibras se impregnaron a ambos lados mediante películas de resina 104 (o 18 y 22 de la Figura 1). Las películas de resina contenían partículas termoplásticas (PA 6 o PA 11) y las resinas de los ejemplos de la invención también contenían partículas conductoras. La primera fase de impregnación es común a ambos procesos, con lo cual las fibras y la resina se hicieron pasar sobre un compactador en forma de S (envoltura en S) 106 (o 24 de la Figura 1) y a través de una cámara de calentamiento infrarrojo 107 (o 26 de la figura 1). El calentamiento de la resina fomentó que la resina fluyese a las fibras. Las etapas de impregnación restantes se realizaron mediante cualquiera de los métodos representados en la Figura 1 o 2.

30

La Figura 2, denominada en el presente documento proceso 2, hizo pasar la resina y las fibras a través de 3 rodillos de agarre (3 N) 110, que compactaron y comprimieron adicionalmente la resina en las fibras. La Figura 1, denominada en el presente documento proceso 1, hizo pasar la resina y las fibras a través de 3 envolturas en S adicionales (28) que compactaron y comprimieron adicionalmente la resina en las fibras. Las fibras impregnadas se enfriaron entonces mediante una placa de enfriamiento 112 (o 30 de la figura 1).

35

Tras esta etapa, volvieron a enrollarse 114 papeles de soporte y el material preimpregnado se soportó con un soporte de polietileno 116 (no mostrado en la figura 1)

40

Los productos de la invención contienen partículas conductoras en combinación con las partículas termoplásticas. Un producto es un material preimpregnado que contiene una resina termoendurecible no curada y una fibra de carbono de peso por área de 268 g/m<sup>2</sup>. La resina termoendurecible contiene una mezcla de resina epoxi trifuncional (de Huntsman), bisfenol-F epoxi y agente de curado 4,4<sup>1</sup>DDS. La resina contiene un aditivo termoplástico en forma de polietersulfona (PES), que se disuelve en la resina termoendurecible. Además, el producto contiene partículas termoplásticas en forma de poliamida tal como PA 6 (náilon 6) o PA 11 (náilon 11) en una concentración del 9,5 al 13,5% en peso basado en la resina. El diámetro promedio en volumen de las partículas termoplásticas es de 20 micras determinado mediante medición Coulter (análisis de difracción láser).

45

Los ejemplos comparan la conductividad en la dirección "Z" y el rendimiento mecánico en sistemas en los que las fibras son lisas o están rotas y la "rotura" en los lechos de fibra en cualquier lado de la capa de resina, puede inferirse a partir de microfotografías. Las capas intermedias se forman cuando se apilan conjuntamente capas de materiales preimpregnados. Los elementos de fibras conductoras parecen incluir filamentos de fibra rotos y/o filamentos de fibra que se han desplazado como resultado de la fuerza ejercida durante la impregnación de las estopas de fibra con resina.

50

El apilamiento de los materiales preimpregnados es una configuración 0/90.

La resistencia y la conductividad en los ejemplos se determinaron tal como sigue.

55

Método de prueba de la conductividad de laminados compuestos

60

La conductividad se mide recubriendo muestras con un metal y uniendo electrodos a la muestra. Hemos encontrado que los valores obtenidos varían según el metal usado y el grosor del recubrimiento de metal y por consiguiente las mediciones deben realizarse en muestras que usan el mismo metal y dotadas de una capa de metal de sustancialmente el mismo grosor.

65

Se prepara un panel mediante curado en autoclave que tiene un tamaño de 300 mm x 300 mm x 3 mm. El apilamiento del panel es 0/90. Entonces se cortan muestras (normalmente cuatro) para la prueba del panel que son de 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 lámina pelable durante el curado. Debe evitarse el lijado en exceso ya que esto penetrará más allá de la primera lámina. Las caras cuadradas se recubren entonces

- con un metal eléctricamente conductor, una capa delgada (aproximadamente 30 nm) de oro por medio de un dispositivo de bombardeo catódico (técnica 1) o una capa de 120 micras de grosor de estaño-cinc (70:30) aplicada mediante pulverización por arco (técnica 2). Cualquier oro o estaño-cinc en los lados de las muestras debe retirarse mediante lijado antes de las pruebas. Se requiere el recubrimiento de metal para garantizar una resistencia de contacto baja. Se prefiere la técnica de pulverización por arco de estaño-cinc ya que hemos encontrado que hay una variabilidad menos significativa en los resultados en oposición a muestras que se recubrieron mediante bombardeo catódico de oro y sometidas a prueba para determinar la conductividad tal como se describe en el presente documento.
- 10 Una fuente de energía (unidad de suministro de energía 30V/2A programable TTI EL302P, Thurlby Thandar Instruments, Cambridge, R. U.) que pueden variar tanto el voltaje como la corriente se usa para determinar la resistencia. La muestra se pone en contacto con los electrodos (trenza de cobre estañado) de la fuente de energía y se mantiene en su sitio usando una abrazadera (debe garantizarse que los electrodos no se toquen entre sí o entren en contacto con otras superficies metálicas ya que esto dará un resultado falso). Se usaron dos o cuatro electrodos por muestra, se prefiere esto último ya que es más reproducible. Debe garantizarse que la abrazadera tenga una capa o recubrimiento no conductor para impedir una vía eléctrica de una trenza a la otra. Se aplica una corriente de un amperio y se anota el voltaje. Usando la ley de Ohm puede calcularse entonces la resistencia ( $V/I$ ). La prueba se lleva a cabo en cada una de las muestras cortadas para dar un rango de valores. Cada muestra se somete a prueba dos veces. Para verificar la medición, también se mide la resistividad usando un Flux Multimeter colocando un electrodo sobre una superficie chapada y el otro electrodo sobre la superficie chapa opuesta. A partir de la resistencia (R) puede calcularse un valor de conductividad tal como se definió anteriormente en el presente documento.

### Ejemplo 1

- 25 Un material preimpregnado que contiene una composición de resina termoendurecible no curada y una fibra de carbono IM7 de peso por área de  $268 \text{ g/m}^2$  se preparó en una línea de material preimpregnado piloto experimental. La resina termoendurecible contenía una mezcla de resina epoxi trifuncional (de Huntsman), bisfenol-F epoxi y agente de curado 44DDS. La resina contenía un aditivo termoplástico en forma de polietersulfona (PES), que se disolvía en la resina termoendurecible. Además, el producto contenía partículas termoplásticas en forma de poliamida PA 6 (nylon 6) en una concentración del 13,5% en peso basado en el peso total de la resina termoendurecible formulada (que también contiene las partículas de aditivo). El diámetro promedio en volumen de las partículas termoplásticas era de 20 micras tal como se determinó mediante medición Coulter (análisis de difracción láser). El material preimpregnado se produjo según el proceso 1 tal como se describió anteriormente en el presente documento. Hemos observado que la conductividad eléctrica en la dirección Z de este material está en el intervalo de 1-6 S/m.

### Ejemplo 1a

- 40 Este producto es un material preimpregnado que es idéntico en composición al ejemplo 1. Sin embargo, el producto se produce mediante un proceso que incluye dos barras extendedoras rugosas (RSB) y la etapa de doblado de las estopas de fibra mediante barras extendedoras de fibras lisas adicionales (NFS). Las barras extendedoras rugosas tienen una rugosidad superficial de 4 micras en oposición a las barras extendedoras lisas que tienen una rugosidad de aproximadamente 0,1 micras. Antes de alimentar la fibra a la línea de impregnación, las estopas de fibras pasan a través de la disposición de barras extendedoras que incluye las barras extendedoras rugosas, en el patrón NFS alrededor de las barras extendedoras formando una superficie ondulada en la capa de fibras. Tras la extensión de las fibras, las estopas de fibras unidireccionales se impregnan mediante dos películas de resina a cada lado de las fibras a medida que se alimenta entre rodillos de agarre. La conductividad eléctrica en la dirección "Z" de este material está en el intervalo de 4-15 S/m y las fibras están rotas tal como se observa a partir de micrografías de un laminado cuasi-isotrópico curado.

### Ejemplo 1b

- 55 Se produjo material preimpregnado de la misma manera que en los ejemplos 1, 1a; sin embargo esta vez las partículas conductoras también se añadieron a los materiales preimpregnados de los ejemplos 1, 1a.

- 60 El producto resultante contenía partículas termoplásticas en forma de poliamida 6 (PA 6) en una concentración del 13,5% en peso basado en la resina termoendurecible. La resina contenía además partículas de carbono vítreas (CMS) que tenían un diámetro promedio en volumen de 15 o 30 micras determinado mediante medición Coulter usando un instrumento Beckman Coulter. La concentración de las partículas varió entre el 1% en peso y el 3% en peso.

- 65 Se suministraron microesferas de carbono (CMS) por parte de HTW Hochtemperatur-Werkstoffe de Alemania y se denominan Sigradur G (10-20) que tienen un tamaño medio de partícula de 15 micras y Sigradur G (20-50) que tienen un tamaño medio de partícula de 30 micras tal como se determinó con un instrumento Beckman Coulter.

## ES 2 710 929 T3

La conductividad alcanzada era de entre 5,0-12,1 S/m a un intervalo de carga del 0,5-3,0% en peso en relación con la resina. Los resultados se presentan en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

<b>Sistema de material preimpregnado</b>	<b>Técnica 2 4 puntos Conductividad S/m</b>	<b>Técnica 1 2 puntos Conductividad S/m</b>
Fibras rotas mediante el proceso 1 sin partículas conductoras	1-6	1-6
Sin fibras rotas con el 0,5% de CMS (diámetro medio 30 µm)	5,0	3,9
Sin fibras rotas con el 1,0% de CMS (diámetro medio 30 µm)	12,1	6,9
Fibras rotas mediante el proceso 1 con el 1,0% de CMS (diámetro medio 15 µm)	11,4	7,5
Fibras rotas mediante el proceso 1 con el 3,0% de CMS (diámetro medio 15 µm)	5,2	3,9

5 Aunque las CMS aumentaron la conductividad con respecto al material preimpregnado convencional que no contiene partículas conductoras, se encontró que su uso dio como resultado arañazos en los rodillos de recubrimiento.

### 10 Ejemplo 2

Las CMS usadas en el ejemplo 1b se sustituyeron por grafito en forma de patata (PSG), SG25/99.95 SC, de tamaño medio de partícula de 20 µm obtenido de NGS Naturgraphit de Alemania) con los siguientes resultados:

15 Tabla 2

<b>Sistema de material preimpregnado</b>	<b>Técnica 2 4 puntos Conductividad S/m</b>	<b>Técnica 1 2 puntos Conductividad S/m</b>
Sin fibras rotas con el 1,0% en peso de PSG	0,5	0,4
Fibras rotas mediante el proceso 1 con El 1,0% en peso de PSG	4,0	3,1

Los materiales preimpregnados del ejemplo 2 se prepararon todos de la misma manera que en los ejemplos 1,1a.

### 20 Ejemplos adicionales

25 Se fabricaron materiales preimpregnados (20 m x 0,3 m) con diferentes cantidades de partículas conductoras en la línea de material preimpregnado piloto empleada en el ejemplo 1, 1a, 1b alimentando una capa continua de fibras de carbono unidireccionales y poniendo en contacto con dos capas de resina curable que contiene las partículas eléctricamente conductoras y partículas endurecedoras termoplásticas (Rilsan PA 11 u Orgasol PA 6 de Arkema) en un denominado proceso de 2 películas.

30 El grafito en forma de patata (PSG) se suministró por parte de NGS Naturgraphit de Alemania y se denominan SG25/99.95 SC y tienen un tamaño medio de partícula de 20 micras. Otro PSG se suministró por parte de Nippon Power Graphite Company de Japón y denominado GHDR-15-4.

35 Se suministraron grafitos planos por parte de Timcal Ltd de Suiza y se denominan Timrex SFG44 y Timrex KS44. Estas partículas tienen un tamaño medio de partícula de 22 micras. Otro grafito plano se suministró por parte de Graphit Kropfmuhl de Alemania y se denomina SGA20 M y tiene un tamaño medio de partícula de 20 micras.

El material preimpregnado se elaboró usando fibra de carbono IMA a un peso por área de 268 gsm. Para los paneles de resistencia se produjeron laminados de 12 láminas usando un apilamiento 0/90 y se curaron a 180°C durante 2 horas en una autoclave a 3 bar de presión.

5 Los materiales preimpregnados se elaboraron mediante el proceso 1 o 2. Los materiales preimpregnados elaborados mediante el proceso 1 se prepararon conteniendo las partículas conductoras, no superando la presión ejercida sobre las fibras de carbono y la resina los 40 kg por centímetro de la anchura de la capa de fibra de carbono. En este caso, la rotura de las fibras era mucho menos intensa en comparación con el material preimpregnado preparad mediante el proceso de agarre de 2 películas de la Figura 2 (proceso 2). Además, para su  
10 comparación, se elaboraron materiales preimpregnados que no contenían partículas conductoras, sino preparados usando barras extendedoras rugosas (RSB) sobre las estopas de carbono y usando el proceso 2. Además, para materiales preimpregnados de comparación, elaborados mediante el proceso 2 se prepararon conteniendo partículas conductoras “planas”.

15 **Ejemplo 3**

Este producto es un material preimpregnado producido en una línea de material preimpregnado piloto que contiene una resina termoendurecible no curada y una fibra de carbono IMA. El peso por área de la fibra era de 268 g/m<sup>2</sup>. Además, el producto contenía partículas termoplásticas en forma de PA 11 en una concentración del 13,5% en peso  
20 basado en la resina termoendurecible.

El producto se produjo mediante el proceso 2

La fibra impregnada se calentó para mejorar el flujo de las películas de resina a las fibras. Posteriormente, la fibra impregnada pasó a través de un conjunto de “rodillos de envoltura S” para alinear las fibras unidireccionales y potenciar adicionalmente la homogeneidad y la impregnación del material preimpregnado. Posteriormente, tras calentar las fibras mediante una mesa IR para mejorar el flujo de resina, el material se hizo pasar a través de 3  
25 conjuntos de rodillos de agarre de la Figura 2. Finalmente, las capas de soporte de papel se retiraron y se aplicó una lámina de soporte politeno (revestimiento de polietileno) para formar el producto de material preimpregnado final.  
30 Esto es común a todos los ejemplos que emplean el proceso 2.

Tabla 3

Sistema de material preimpregnado	Técnica 2 4 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 2 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 4 puntos Conductividad S/m
Fibras disruptivas mediante el proceso 2 con RSB Sin partículas conductoras, el 13,5% de PA11	4-15	1-6	6,20

35 **Ejemplo 4**

Este producto era un material preimpregnado que contenía una resina termoendurecible no curada y una fibra de carbono IMA. El peso por área de la fibra es de 268 g/m<sup>2</sup>. Además, el producto contenía partículas termoplásticas en forma de PA6 en una concentración del 13,5% en peso basado en la resina termoendurecible. El material  
40 preimpregnado también contenía PSG SG25/99.95 SC en una concentración del 1% en peso basado en resina termoendurecible. Este producto se produjo usando el proceso de 2 películas (envoltura en S).

Tabla 4

Sistema de material preimpregnado	Técnica 2 4 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 2 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 4 puntos Conductividad S/m
Fibras disruptivas mediante el proceso 1 con el 1% de PSG y el 13,5% de PA6	4,4	3,1	5,0

45 **Ejemplo 5-9**

Estos materiales preimpregnados tenían un peso por área de la fibra de 268 g/m<sup>2</sup>. Estos productos contenían partículas termoplásticas en forma de PA11 en una concentración del 9,5% en peso basado en la resina termoendurecible. El material preimpregnado también contenía PSG SG25/99.95 SC en concentraciones variables de entre el 1 y el 4% en peso basado en resina termoendurecible. Este producto se produjo usando el proceso de 2  
50 películas (envoltura en S) de la Figura 1.

5

Tabla 5

Ejemplo	Sistema de material preimpregnado	Técnica 2 4 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 2 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 4 puntos Conductividad S/m
5	Fibras disruptivas mediante el proceso 1 con el 1% de PSG y el 9,5% de PA11	12,5	7,6	16
6	Fibras disruptivas mediante el proceso 1 con el 2% de PSG y el 9,5% de PA11	21,8	10,5	27
7	Fibras disruptivas mediante el proceso 1 con el 3% de PSG y el 9,5% de PA11	28,9	14	43
8	Fibras disruptivas mediante el proceso 1 con el 3% de PSG y el 9,5% de PA11	26,4	13	37
9	Fibras disruptivas mediante el proceso 1 con el 4% de PSG y el 9,5% de PA11	26,0	13	36

Se muestra en la Tabla 5 que aumentar el contenido del PSG aumenta la conductividad del material compuesto. Se consigue una conductividad máxima de 29 S/m al 3% en peso de carga de PSG. Aumentar la carga del PSG por encima del 3% en peso no mejora adicionalmente los valores de conductividad.

**Ejemplo 10 a 12**

Estos materiales preimpregnados se prepararon como en el ejemplo 3, usando una capa de fibras de 268 g/m<sup>2</sup> de peso por área. Estos materiales preimpregnados contenían partículas termoplásticas en forma de PA11 que tienen una concentración variable de desde el 9,5 hasta el 13,5% en peso basado en el peso de resina termoendurecible formulada. El material preimpregnado contiene PSG SG25/99.95 SC en concentraciones de entre el 3% en peso basado en el peso de resina termoendurecible formulada. Este producto se produjo usando el proceso de agarre de 2 películas.

Tabla 6

Ejemplo	Sistema de material preimpregnado	Técnica 2 4 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 2 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 2 puntos Conductividad S/m
10	Fibras disruptivas mediante el proceso 2 con el 3% de PSG y el 9,5% de PA11	102	26	173
11	Fibras disruptivas mediante el proceso 2 con el 3% de PSG y el 10,5% de PA11	87,8	20	118
12	Fibras disruptivas mediante el proceso 2 con el 3% de PSG y el 13,5% de PA11	51,0	20	83

La tabla 6 muestra usando el proceso 2 en combinación con partículas de PSG, que pueden conseguirse valores de conducción mayores de 100 S/m. Reduciendo el contenido en partículas termoplásticas también puede aumentarse la conductividad.

**Ejemplo 13**

Este material preimpregnado se preparó tal como para el ejemplo 3, usando una capa de fibras de 268 g/m<sup>2</sup> de peso por área. El producto contenía partículas termoplásticas en forma de PA 6 en una concentración del 10,5% en peso basado en el peso de resina termoendurecible formulada. El material preimpregnado contenía PSG SG25/99.95 SC en una concentración del 3% en peso basado en el peso de resina termoendurecible formulada. Este producto se produjo usando el proceso de agarre de 2 películas.

5

Tabla 7

Sistema de material preimpregnado	Técnica 2 4 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 2 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 4 puntos Conductividad S/m
Fibras disruptivas mediante el proceso 2 con el 3% de PSG y el 10,5% de PA6	96,2	29	150

10 La tabla 7 muestra que la combinación del proceso 2 con partículas de PSG puede producir un material preimpregnado con valores de conductividad mayores de 90 S/m. Esto confirma que usar una partícula termoplástica diferente no afecta significativamente a los valores de conductividad.

**Ejemplo 14**

15 Este material preimpregnado se preparó tal como para el ejemplo 3, usando una fibra de 268 g/m<sup>2</sup> de peso por área. El producto contiene partículas termoplásticas en forma de PA11 en una concentración del 10,5% en peso basado en la resina termoendurecible. El material preimpregnado contiene PSG GHDR-15-4 en una concentración del 3% en peso basado en el peso de resina termoendurecible formulada. Este producto se produjo usando el proceso de agarre de 2 películas.

20

Tabla 8

Sistema de material preimpregnado	Técnica 2 4 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 2 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 4 puntos Conductividad S/m
Fibras disruptivas mediante el proceso 2 con el 3% de PSG y el 10,5% de PA11	116	30	207

25 La tabla 8 muestra que con la combinación de proceso 2 con partículas PSG GHDR-15-4 para el material preimpregnado, pueden conseguirse valores de conductividad mayores de 100 S/m.

**Ejemplo 15 a 18**

30 Estos materiales preimpregnados se prepararon tal como para el ejemplo 3, usando una capa de fibras de 268 g/m<sup>2</sup> de peso por área. El producto contenía partículas termoplásticas en forma de PA11 en una concentración del 10,5% en peso basado en el peso de resina termoendurecible formulada. Los materiales preimpregnados contenían partículas de grafito con una forma plana en vez de una forma de patata, que se aplicaron con una concentración del 3% en peso basado en el peso de resina termoendurecible formulada. Estos productos se produjeron usando el proceso de agarre de 2 películas.

35

Tabla 9

Ejemplo comparativo	Sistema de material preimpregnado	Técnica 2 4 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 2 puntos Conductividad S/m	Técnica 1 4 puntos Conductividad S/m
15	Fibras disruptivas mediante el proceso 2 con el 3% de GK SGA20 M	27,3	13	39
16	Fibras disruptivas mediante el proceso 2 con el 3% de grafito Timrex KS44	21,3	13	28
17	Fibras disruptivas mediante el proceso 2 con el 3% de grafito Timrex SFG44	22,6	13	31
18	Fibras disruptivas mediante el proceso 2 con el 3% de GK SC20	36,3	18	51

## ES 2 710 929 T3

La tabla 9 muestra que mediante la combinación de proceso 2 y la adición de partículas conductoras planas a un material preimpregnado se consiguen valores de conductividad de solo 36 S/m. Esto demuestra que la forma de la partícula es importante y que partículas esféricas o esferoidales pueden dar como resultado materiales compuestos que tienen una conductividad mayor.

5

### Rendimiento mecánico

Se produjeron 100 metros adicionales de material preimpregnado de los ejemplos 3, 12 y 15. Se compararon las propiedades mecánicas con laminados idénticos formados sin ninguna partícula conductora. Se asumió un grosor de lámina curada de 0,25 mm para las fibras con un peso por área de fibra de 268 gsm.

10

Tabla 10

Prueba	Ejemplo 3	Ejemplo 12	Ejemplo 15
Resistencia a la tracción 0° MPa (norma ASTM D3039)	3014	3109	3024
Módulo de tracción 0° GPa (norma ASTM D3039)	188	186	187
Resistencia OHT (40/40/20) MPa (norma ASTM D5766)	776	838	-
CAI – impacto de 30J - MPa (norma ASTM D7137)	313	326	286
Módulo IPS MPa (norma ASTM D3518)	4,8	5,3	
Resistencia IPS MPa (norma ASTM D3518)	102	95	-
Conductividad en 4 puntos (S/m)	5-20	83	207

15 Puede verse que la presencia de las partículas de carbono eléctricamente conductoras tiene poco o ningún efecto sobre el rendimiento mecánico, mientras que el uso de la partícula plana del ejemplo 15 redujo la resistencia al impacto.

### **Ejemplos 19 a 24**

20

Se prepararon materiales preimpregnados usando capas de material textil que tenían un peso por área de 268 g/m<sup>2</sup> en una línea material preimpregnado semicomercial. El producto contenía el 10,5% en peso de PA 11 y el 3% en peso de grafito en forma de patatas HDR-15-4 y SG 25/99.95 SC. Se emplearon el proceso 1 y el proceso 2 y se midió la conductividad en 4 puntos solo mediante la técnica 2.

25

Los resultados fueron tal como sigue.

Tabla 11

Ejemplo	Sistema de material preimpregnado	Partícula	Técnica 2 S/m
19	proceso 1 sin rotura	HDR 15-4	68
20	proceso 2 sin rotura	HDR 15-4	64
21	proceso 2 Disrupción	HDR 15-4	50
22	proceso 1 sin rotura	25/99.95 SC	45
23	proceso 2 sin rotura	25/99.95 SC	41
24	proceso 2 Disrupción	25/99.95 SC	46

30

Las propiedades mecánicas de los ejemplos 19, 20, 22 y 23 se compararon con las del material compuesto que no contenía partículas conductoras o rotura de fibra, y elaborado usando el proceso o bien 1 o bien 2. Los resultados fueron tal como sigue:

35

Tabla 12

Prueba	Ejemplo 19	Ejemplo 22	El 13,5% en peso de PA6 Sin partículas conductoras Proceso 1
Resistencia ILS MPa (norma ASTM D2344)	93	94	90
Resistencia IPS MPa (norma ASTM D3518)	104	102	104

ES 2 710 929 T3

<b>Prueba</b>	<b>Ejemplo 19</b>	<b>Ejemplo 22</b>	<b>El 13,5% en peso de PA6 Sin partículas conductoras Proceso 1</b>
Módulo IPS GPa (norma ASTM D3518)	5,23	5,36	5,4
Tenacidad a la fractura G1c J/m2 (ASTMD5528)	645	580	395
CAI (30J) MPa (norma ASTM D7137)	317	300	269
	<b>Ejemplo 21</b>	<b>Ejemplo 23</b>	<b>El 13,5% en peso de PA6 Sin partículas conductoras Proceso 2</b>
Resistencia ILS MPa (norma ASTM D2344)	93	92	90
Resistencia IPS MPa (norma ASTM D3518)	103	103	104
Módulo IPS GPa (norma ASTM D3518)	5,14	5,34	5,4
Tenacidad a la fractura G1c J/m2 (ASTMD5528)	598	618	395
CAI (30J) MPa (norma ASTM D7137)	306	324	269

La tabla 12 demuestra que se conservan las propiedades mecánicas y en algunos casos mejoraron cuando se usan partículas de grafito en forma de patata.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Un material preimpregnado que comprende una resina curable reforzada con fibra, conteniendo el material preimpregnado una partícula eléctricamente conductora en el intervalo de desde el 0,5 hasta el 10% en peso basado en la resina, comprendiendo la partícula eléctricamente conductora grafito en forma de patata.
- 2.- Un material preimpregnado según la reivindicación 1, que contiene desde el 1 hasta el 8% en peso del grafito en forma de patata.
- 10 3.- Un material preimpregnado según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que contiene un endurecedor.
- 4.- Un material preimpregnado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene desde el 45% hasta el 75% en volumen de fibra.
- 15 5.- Un material preimpregnado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fibras están rotas.
- 6.- El uso de un material preimpregnado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la fabricación de componentes de aeronave.
- 20 7.- Un material compuesto que comprende una resina reforzada con fibra, derivándose el material compuesto de un material preimpregnado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 8.- El uso de un material compuesto según la reivindicación 7, como componente de aeronave.
- 25 9.- El uso según la reivindicación 8, en el que el componente forma al menos parte del fuselaje.

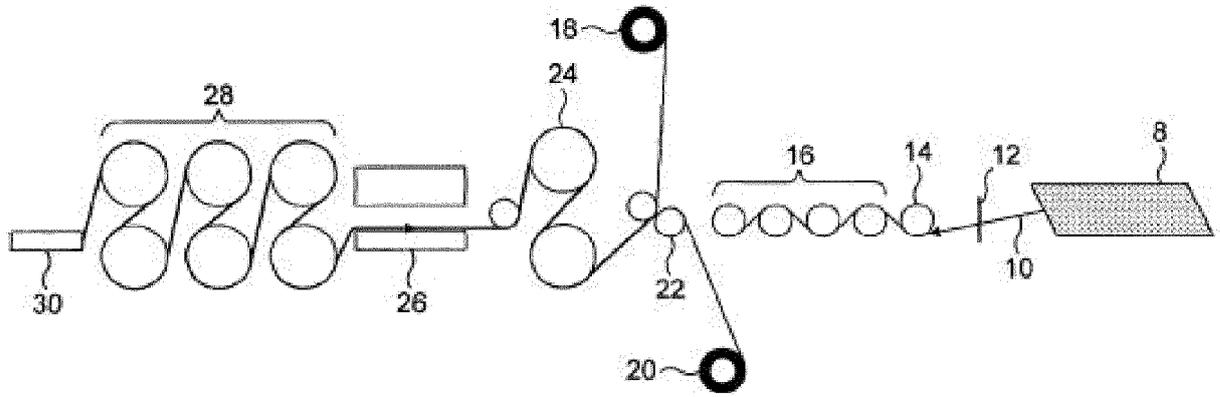


FIG. 1

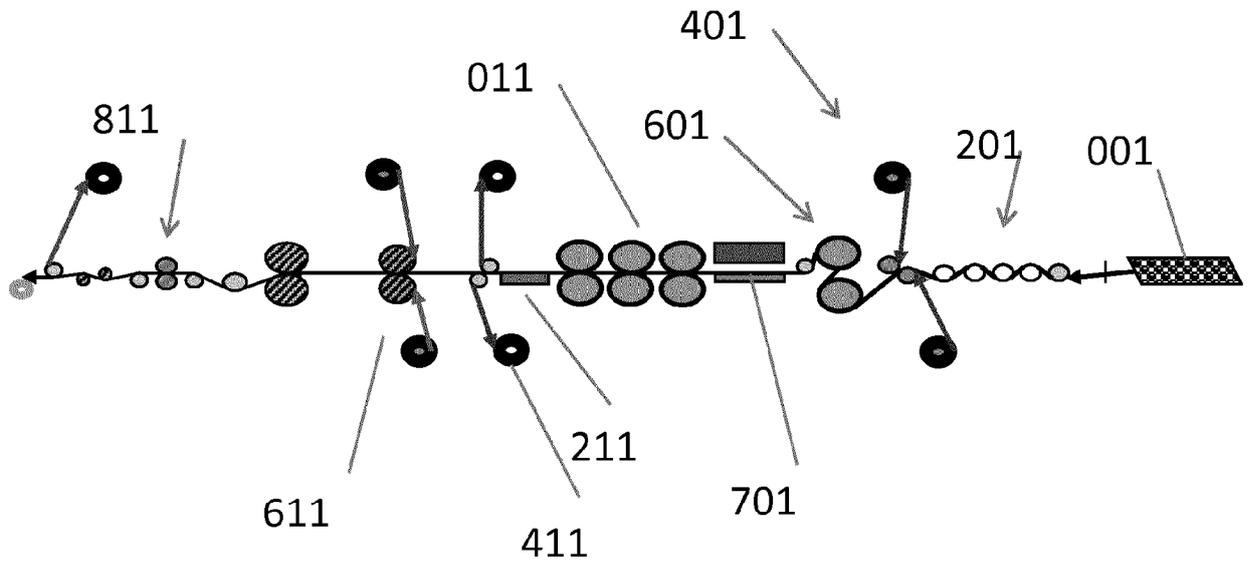


FIG. 2