

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 133**

51 Int. Cl.:

<b>C09J 1/00</b>	(2006.01)
<b>C09J 9/02</b>	(2006.01)
<b>C08J 7/04</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/00</b>	(2008.01)
<b>C08K 3/10</b>	(2008.01)
<b>F41H 5/04</b>	(2006.01)
<b>C22F 1/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2003 PCT/US2003/035159**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2004 WO04041950**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2003 E 03783145 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 1563027**

54 Título: **Estructura de polímero compuesto reforzada con aleación de memoria de forma y método de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

**04.11.2002 US 287561**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.06.2019**

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)  
100 North Riverside Plaza  
Chicago, IL 60606-1596, US**

72 Inventor/es:

**SCHNEIDER, TERRY, L.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 717 133 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Estructura de polímero compuesto reforzada con aleación de memoria de forma y método de fabricación del mismo

La presente invención se relaciona con estructuras de polímero compuesto, y más particularmente con una estructura de polímero compuesto que tiene una capa intermedia de matriz de resina infundida con partículas de aleación con memoria de forma para mejorar significativamente la resistencia al daño, la tolerancia al daño (por ejemplo, resistencia a la compresión después del impacto) y rendimiento de temperatura elevada de la estructura.

Los materiales de polímero compuesto seleccionados y calificados para diversas aplicaciones, tal como las aplicaciones de estructura primaria en la fabricación de aeronaves, se evalúan por dos propiedades mecánicas clave: resistencia a la compresión después del impacto (CAI) y resistencia a la compresión húmeda en caliente, y más específicamente la resistencia a la compresión en orificio abierto (OHC). Sin embargo, los medios para aumentar una resistencia de CAI de material compuesto y la resistencia a la OHC húmeda en caliente han sido contraproducentes entre sí. Más específicamente, los métodos tradicionales de endurecimiento de la capa intermedia de material de partículas que utilizan partículas de polímero con base en termoplástica o elastomérica han sido efectivos para aumentar una resistencia de CAI de material compuesto, pero no son generalmente efectivos para aumentar simultáneamente la resistencia a la compresión húmeda en caliente (por ejemplo, OHC húmeda en caliente) y por lo general, resultan en una relación de compensación entre sí.

Los métodos convencionales utilizados para aumentar las propiedades de resistencia a la compresión húmeda en caliente de un polímero compuesto generalmente han involucrado el aumento de la densidad de entrecruzamiento de la matriz de resina para aumentar el módulo de elasticidad de la resina o al reducir las características de absorción de agua de la matriz mediante la formulación adecuada de la química específica de la resina. Los esfuerzos asociados con el aumento de la densidad de entrecruzamiento de la matriz para aumentar la resistencia a la compresión húmeda en caliente dan como resultado un material compuesto que tiene propiedades CAI reducidas.

Por consiguiente, sería altamente deseable proporcionar un material de polímero compuesto que tenga una estructura de capa intermedia que mejore significativamente la tenacidad del material de capa intermedia y, por lo tanto, aumente su resistencia CAI, sin la característica negativa de degradar la resistencia de compresión húmeda en caliente de la capa intermedia.

En el interés de endurecer la capa intermedia de matriz compuesta lo suficiente para mejorar su resistencia CAI, se apreciará que se sabe que las aleaciones con memoria de forma (SMA) tienen propiedades únicas, "superelásticas". Un SMA común comercialmente disponible es NITINOL®, una aleación de titanio y níquel. Esta aleación en particular, así como otros materiales de SMA, pueden experimentar un cambio de fase atómica desde una fase austenítica de módulo más alto, cuando está en un estado de tensión cero, a una fase martensítica de módulo más bajo "más suave", tras la aplicación de una carga o tensión. Una vez que se elimina la carga o la tensión, la aleación puede volver a su estado austenítico de módulo más alto, libre de tensión y original. En el proceso de absorber la energía de la tensión inducida, el metal se deforma temporalmente de manera similar a un elastómero. Este cambio de fase inducido por la tensión para la aleación NITINOL® es reversible y repetible sin deformación permanente del metal hasta aproximadamente 8-10% de niveles de deformación. La aleación NITINOL® también puede absorber (es decir, almacenar) cinco veces la energía del acero y aproximadamente tres veces la energía del titanio.

A continuación se muestra una comparación de la capacidad superior de la aleación de NITINOL® (NITI) para absorber energía en relación con otros materiales:

Material	Deformación de retracción máxima*	Energía almacenada
Acero	0.8 %	8 julios/cc
Titanio	1.7 %	14 julios/cc
NITINOL®	10.0 %	42 julios/cc

\* Retracción máxima reversible sin deformación permanente de deformación por tensión.

En vista de lo anterior, sería altamente deseable proporcionar una estructura de polímero compuesto que tenga una capa intermedia de matriz que proporcione las propiedades superelásticas de una SMA, pero que no agregue significativamente al peso de la estructura general, y que también no afecte negativamente la resistencia a la compresión húmeda en caliente de la capa intermedia de matriz.

El documento JP 06036613 A divulga un material de cementación para una parte electrónica cuyo material puede comprender aleaciones con memoria de forma, que proporcionan resistencia a la vibración.

El documento JP 04207100 A divulga una resina electroconductora que comprende partículas de aleación con memoria de forma.

5 La presente invención está dirigida a una resina moldeable de acuerdo con la reivindicación 1 que se puede usar para formar una estructura de polímero compuesto que tiene una capa intermedia que está reforzada con partículas de aleación de memoria de forma (SMA). El uso de partículas de SMA en la capa intermedia mejora significativamente la resistencia al daño y la tolerancia al daño (por ejemplo, la resistencia a la compresión después del impacto (CAI)) de la capa intermedia sin afectar negativamente a su resistencia a la compresión húmeda en caliente.

10 En una forma preferida, la resina moldeable comprende

partículas de aleación de titanio y níquel, y más preferiblemente partículas formadas a partir de la aleación NITINOL®. Las partículas de aleación de titanio y níquel tienen propiedades de deformación reversibles y superelásticas similares a las partículas termoplásticas elastoméricas o poliméricas más tradicionalmente utilizadas en la capa intermedia de una estructura de polímero compuesto, pero no afectan negativamente la resistencia a la compresión húmeda en caliente de la capa intermedia. El resultado es un material de polímero compuesto que tiene una capa intermedia que es capaz de absorber incluso más efectivamente las tensiones de impacto, endureciendo así el material compuesto, sin afectar negativamente su resistencia a la compresión húmeda en caliente.

15 En un ejemplo, las partículas de aleación NITINOL® son

20 dispersados generalmente uniformemente a lo largo de una capa intermedia de matriz de resina de la estructura de polímero compuesto. En una forma preferida, las partículas de aleación NITINOL® comprenden partículas que tienen un diámetro de corte transversal de hasta aproximadamente 50 micrones, o posiblemente superior, y tan pequeñas como nanómetros en el diámetro de corte transversal. Las partículas pueden formarse en formas cilíndricas, ovaladas o esféricas, o virtualmente cualquier otra forma.

25 En un ejemplo, todas las distintas capas intermedias de resina

incluyen partículas de SMA en una fase austenítica. En un ejemplo alternativo, se proporciona una pluralidad de capas intermedias de matriz distintas en una estructura de polímero compuesto. Al menos una de las capas intermedias incluye partículas de SMA proporcionadas en una fase austenítica y al menos una capa incluye partículas de SMA proporcionadas en una fase martensítica a la misma temperatura, dependiendo de la temperatura de transformación intrínseca de las partículas de SMA.

30 En otro ejemplo alternativo adicional, se proporciona una estructura avanzada de material compuesto de laminado de fibra de metal híbrido en la que se proporcionan una o más capas intermedias que tienen partículas de SMA para unir una o más capas de metal y capas de fibra para formar una estructura de material compuesto unitario.

35 En otra forma de ejemplo, las capas intermedias de partícula de resina distinta incluyen partículas de SMA en baja concentración en relación con una matriz de capa intermedia "rica en resina". En un ejemplo alternativo, las distintas capas intermedias de partícula de resina incluyen partículas de SMA

40 en alta concentración como una capa intermedia "rica en partículas" de SMA, relativa a la matriz de capa intermedia de resina, que se aproxima a la morfología de una capa intermedia de metal continuo similar a los laminados de fibra y metal. Se entenderá que es posible un intervalo de concentraciones de partículas de SMA dentro de la capa intermedia de la matriz de resina de baja a alta, proporcional al volumen de la matriz de resina, dependiendo de las propiedades deseadas del laminado de material compuesto resultante.

Se harán evidentes otras áreas de aplicabilidad de la presente invención a partir de la descripción detallada que se proporciona a continuación. Debe entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos están destinados solo para fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención.

45 Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá más completamente a partir de la descripción detallada y los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es una vista lateral de corte transversal de una porción de una estructura de polímero compuesto;

50 La Figura 2 es una vista en perspectiva de una partícula de SMA cilíndrica (es decir, en forma de "filamento") utilizada en la capa intermedia de matriz de resina de la estructura compuesta que se muestra en la Figura 1;

La Figura 3 es una vista en perspectiva de una partícula de SMA en forma ovalada que puede usarse en la capa intermedia de la matriz de resina de la estructura que se muestra en la Figura 1;

La Figure 4 es una vista en planta de una partícula de SMA esférica que puede usarse en la capa intermedia de la matriz de resina de la estructura de la Figura 1;

La Figure 5 es una vista de corte transversal lateral de un ejemplo alternativo

5 de la estructura de polímero compuesto de la presente invención que ilustra el uso de capas intermedias distintas que tienen partículas de SMA de fase austenítica y martensítica;

La Figura 6 es una vista de corte transversal lateral de una estructura avanzada de material compuesto de laminado de fibra de metal híbrido de acuerdo con un ejemplo alternativo;

La Figure 7 es una vista de corte transversal lateral de una parte moldeada por inyección hecha de una resina moldeable reforzada con partículas de SMA;

10 La Figure 8 es una vista de corte transversal lateral de una parte moldeada por compresión hecha de una resina moldeable reforzada con partículas de SMA;

La Figure 9 es una vista de corte transversal lateral de una parte de plástico moldeada que incorpora una capa de soporte de material reforzado con partículas de SMA;

15 La Figura 10 es una vista de la parte de la Figura 9 pero con la capa portadora formada en un núcleo de la parte moldeada;

La Figure 11 es una vista de corte transversal lateral de una película adhesiva reforzada con partículas de SMA que se utilizan para unirse a los componentes juntos;

La Figure 12 es una vista de corte transversal lateral de una pasta adhesiva reforzada con partículas de SMA que se utilizan para unir dos componentes; y

20 La Figure 13 es una vista de corte transversal lateral de una pintura o recubrimiento protector reforzado con partículas de SMA que se utilizan para cubrir una superficie exterior de una pieza.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La siguiente descripción de ejemplos y las realizaciones preferidas es meramente de naturaleza a manera de ejemplo y de ninguna manera pretende limitar la invención, su aplicación o usos.

25 Con referencia a la Figura 1, se muestra una estructura 10 de polímero compuesto. La estructura 10 de material compuesto incluye una primera capa 12 de fibra (es decir, chapa), una segunda capa 14 de fibra (chapa) y una capa intermedia de matriz de resina o compuesto 16 para unir las capas 12 y 14 entre sí para formar una estructura o material compuesto único unitario. Cada una de las capas 12 y 14 están compuestas típicamente por una pluralidad de elementos de fibra o filamentos. La capa 12 se muestra con fibras de 0° y la capa 14 se muestra con fibras de 90°  
30 (es decir, fibras orientadas a 90 ° de las de la capa 12). Sin embargo, se apreciará que la disposición particular de las fibras de cada capa 12 y 14 podría variar para adaptarse a las necesidades de una aplicación particular, y que la disposición de las fibras de las capas 12 y 14 en un ángulo de 90° en relación unos con otros es sólo para fines a manera de ejemplo.

35 La capa 16 de matriz de resina comprende un material 18 de resina dentro del cual se dispersa una pluralidad de partículas 20 de aleación con memoria de forma (SMA). El material 18 de resina puede comprender varias matrices de polímeros termoestables o termoplásticos o cualquier otra resina adecuada para formar una estructura de polímero compuesto. Las partículas 20 de SMA preferiblemente se dispersan generalmente uniformemente a través de la capa 16 intermedia de matriz de resina y pueden variar desde una concentración de partículas muy baja a muy alta respecto a la capa intermedia de matriz de resina. Las partículas 20 de SMA pueden comprender cualquiera de  
40 una pluralidad de materiales que generalmente se reconoce que caen dentro de la clase de "aleaciones con memoria de forma", pero en una forma preferida las partículas 20 comprenden partículas de aleación de níquel-titanio conocidas bajo el nombre comercial "NITINOL®". Las partículas 20 de SMA tienen propiedades de deformación superelástica y reversible sin deformación permanente en el estado austenítico que sirven efectivamente para endurecer la capa 16 intermedia y mejorar significativamente la resistencia al daño y la tolerancia al daño (por ejemplo, la resistencia al impacto después de la compresión (CAI)) de la capa 16 intermedia sin afectar  
45 negativamente a la resistencia a la compresión húmeda en caliente de la capa intermedia. Esto es importante porque el aumento de la resistencia CAI de la capa intermedia sirve para endurecer la capa intermedia contra las microrupturas y la deslaminación, pero sin el impacto negativo de reducir la resistencia a la compresión húmeda en caliente de la estructura 10 de polímero compuesto general. Esto se debe en parte al hecho de que el uso de las partículas 20 de SMA elimina la necesidad de usar partículas elastoméricas tal como caucho o partículas termoplásticas como nylon, que se usan más típicamente para fortalecer la capa intermedia de laminado de material compuesto, pero que se sabe que absorben agua en la resina 18, y por lo tanto el resultado es una reducción de la resistencia a la compresión húmeda en caliente de la capa 16 intermedia. Las partículas de SMA, y en particular la aleación NITINOL®, no absorben agua y, por lo tanto, no afectan negativamente la resistencia a la compresión  
50 húmeda en caliente de la capa 16 intermedia.

También se apreciará que el uso de partículas metálicas de SMA como un aditivo de resina proporciona el beneficio adicional de servir para dispersar la energía de una carga eléctrica, tal como a partir de un impacto de rayo, más uniformemente en toda la estructura 10 de material compuesto. Esto es particularmente importante en aplicaciones aeroespaciales donde la estructura 10 de material compuesto se utilizará para formar una porción de una aeronave que podría experimentar un impacto de rayo durante la operación. Las partículas 20 de SMA sirven efectivamente para dispersar o disipar la carga eléctrica sobre un área mayor de la estructura 10 de material compuesto, reduciendo así la posibilidad de daños en una porción localizada de la estructura.

Otra ventaja significativa de las partículas 20 de SMA es que no aumentan tangiblemente el peso total de la estructura 10 de material compuesto debido a las ganancias resultantes en la resistencia total del material compuesto bajo condiciones de calor/humedad que típicamente limitan la envolvente de rendimiento para estructuras de polímero compuesto. De nuevo, esto es particularmente importante en aplicaciones aeroespaciales donde los componentes ligeros, pero estructuralmente fuertes, son muy importantes. Además, el uso de partículas 20 de SMA en la capa intermedia de la matriz no requiere una modificación significativa de los procesos de fabricación de partes de material compuesto existentes, donde las estructuras de material compuesto se forman utilizando materiales preimpregnados y se incorporan fácilmente a los procesos avanzados de fabricación de partes de material compuesto que no involucran formas de materiales preimpregnados (por ejemplo, moldeo por transferencia de resina (RTM), moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARJM), infusión de resina, etc.).

Con referencia a las Figuras 2-4, se ilustran diversas formas representativas de las partículas 20 de SMA. La Figura 2 ilustra una partícula 20a de SMA de forma cilíndrica, la Figura 3 ilustra una partícula 20b de forma ovalada, y la Figura 4 ilustra una partícula 20c de SMA de forma esférica. Se apreciará que otras variaciones de estas formas podrían usarse con la misma facilidad, y también se podrían emplear mezclas de partículas 20 de SMA con formas diferentes. El diámetro de corte transversal de las partículas 20 de SMA puede variar considerablemente, pero en una forma preferida puede ser, o posiblemente exceder, aproximadamente 50 micrones ( $50 \times 10^{-6}$  metros), y puede ser tan pequeño como 0.005 micrones ( $5 \times 10^{-9}$  metros). Si las partículas 20 de SMA están en forma cilíndrica o en forma de bigotes, la longitud puede variar significativamente y posiblemente hasta en milímetros de longitud o posiblemente incluso más.

El uso de la aleación NITINOL® como el material de SMA proporciona una resistencia significativa al daño por impacto de la estructura 10 de material compuesto. Esto se debe a que la aleación NITINOL® es capaz de absorber un grado significativo de impacto y deformación debido a sus altas propiedades de elongación. La aleación NITINOL® proporciona propiedades de deformación reversibles de hasta un 8-10% de deformación sin deformación permanente (o compensación de deformación) cuando se encuentra en su fase austenítica. Esto proporciona una resistencia significativa al impacto de velocidad de carga. La aleación NITINOL® también proporciona una propiedad de deformación no reversible que permite hasta 20-25% de alargamiento a falla, para una resistencia al impacto a alta velocidad. La aleación NITINOL® también tiene importantes propiedades de amortiguación de vibraciones, mientras que en el estado martensítico ayuda a mejorar la vida de fatiga de la estructura 10 de material compuesto, que es una característica especialmente deseable para las estructuras de aeronaves y naves espaciales.

Con referencia ahora a la Figura 5, se muestra una estructura 100 de polímero compuesto que incorpora capas o chapas 102, 104, 106, 108 y 110 de fibra, con la capa 102 de fibra que representa una capa más externa y la capa 110 que representa una capa más interna. Estas capas 102-110 están separadas por capas 112, 114, 116 y 118 intermedias de matriz de resina. Mientras que las capas 102, 104, 106, 108 y 110 de fibra se muestran con fibras dispuestas en ángulos de 90° respecto a cada capa, se apreciará que se puedan emplear varias otras disposiciones. En este ejemplo, las capas 112 y 114 intermedias de matriz de resina están compuestas por partículas 120 de SMA, tales como partículas de aleación NITINOL®, en la fase austenítica. Sin embargo, las capas 116 y 118 intermedias de matriz de resina están compuestas por partículas 122 de SMA en la fase martensítica. La aleación NITINOL® en la fase austenítica tiene propiedades superelásticas (es decir, propiedades de deformación reversibles) y puede resistir impactos sin deformación permanente (por ejemplo, hasta un 10% de niveles de deformación). La aleación NITINOL® también puede absorber vibraciones y golpes significativos y, por lo tanto, previene la deformación permanente de las capas 112 y 114. La aleación NITINOL® en la fase martensítica, sin embargo, tiene una capacidad de amortiguación específica extremadamente alta (SDC) y es capaz de amortiguar las energías de impacto (es decir, choque) para proteger contra la deslaminación de las chapas independientes de la estructura 100 de material compuesto. Efectivamente, la aleación NITINOL® en la fase martensítica actúa como un amortiguador de energía de vibración/choque (es decir, sumidero) para ayudar a disipar significativamente las energías de impacto experimentadas por la estructura 100 de material compuesto. Dependiendo de la aplicación de la estructura de material compuesto, se puede seleccionar la temperatura de transformación de las partículas NITINOL® utilizadas de modo que la SMA esté en el estado atómico deseado (austenítico o martensítico) para producir las propiedades y el rendimiento deseados del material.

Con referencia ahora a la Figura 6, se muestra una estructura 200 de material compuesto de acuerdo con otro ejemplo. La estructura 200 de material compuesto forma una estructura avanzada de material compuesto de laminado de fibra y metal híbrida. La estructura 200 incluye una chapa 202 metálica, una chapa 204 de fibra y otra chapa 206 metálica. La chapa 204 de fibra está intercalada entre las chapas 202 metálicas a través de un par de capas 208 y 210 intermedias de matriz de resina. Cada una de las capas 208 y 210 intermedias de matriz de resina

incluye una pluralidad de partículas 212 de SMA formadas dentro de una resina 214 adecuada. De nuevo, las partículas de SMA pueden comprender partículas de aleación NITINOL® en los estados austenítico o martensítico, dependiendo del uso previsto de la aplicación.

En cada uno de los ejemplos descritos anteriormente, se apreciará que

5 la cantidad de partículas de SMA por volumen en una capa intermedia de matriz de resina dada puede variar significativamente para satisfacer las necesidades de una aplicación específica. Típicamente, sin embargo, la capa intermedia de la matriz de resina comprenderá aproximadamente 3%-30% de partículas de SMA en volumen, pero estas partículas pueden utilizarse en concentraciones significativamente más altas como una capa discontinua y rica en partículas que se aproxima a la morfología similar a una chapa metálica discreta y continua como en laminados de fibra de metal. Alternativamente, una concentración menor de las partículas 20 de SMA podría usarse tan fácilmente como para adaptarse a una aplicación específica. Si bien la aleación NITINOL® es una SMA particularmente deseable, se apreciará que también se pueden usar otras SMA tal como Ni-Ti-Cu, Cu-Al-Ni-Mn y una aleación de titanio beta pseudoelástica libre de níquel desarrollada recientemente con la presente invención.

15 El uso de la aleación NITINOL® como el material SMA también proporciona una serie de ventajas adicionales. La aleación NITINOL® tiene una excelente resistencia a la corrosión y alta resistencia al desgaste (es decir, a la erosión), en relación con el acero. La resistencia al desgaste de la aleación NITINOL® está en el orden de 10 veces mayor que la del acero. Cuando se agrega NITINOL® a un polímero compuesto termoestable, puede mejorar las propiedades de G1 c/G11c (es decir, las propiedades mecánicas que reflejan la resistencia a la fractura) del material compuesto. La aleación NITINOL®, como se mencionó anteriormente, también proporciona una conductividad eléctrica significativamente mejorada para la estructura de material compuesto para así mejorar su durabilidad en relación con los golpes de rayos repetidos. La durabilidad general de la superficie exterior del material compuesto también se mejora (es decir, respecto al desgaste y la resistencia a la erosión).

25 Aún más ventajas del uso de la aleación NITINOL® para las partículas de SMA es que el uso de la aleación NITINOL® tiene poco impacto en los procesos de fabricación actuales. Más específicamente, la aleación NITINOL® no requiere modificaciones significativas a ATLM (Mecanizado Automatizado de Colocación de Cintas), formación en caliente, colocación avanzada de fibra (AFP) y operaciones de colocación manual. El uso de la aleación NITINOL® también es fácilmente aplicable al Moldeo por Transferencia de Resina (RTM), al Moldeo por Transferencia de Resina Asistida por Vacío (VARTM) y al Proceso de Moldeo por Inyección de Resina del Material Compuesto de Seamann (SCRIMP), donde se

30 agregan las partículas de aleación de NITINOL® a la superficie de las fibras de la preforma o particiones entre capas de las chapas de la preforma antes de los procesos de impregnación de resina. Otro beneficio único del uso de una estructura de material compuesto endurecida por partículas de SMA sería su capacidad para ser utilizada en una forma equivalente a los materiales preimpregnados que se usan actualmente (es decir, preimpregnados de tela y cinta unidireccionales) sin afectar los procesos actuales de la máquina. El material compuesto endurecido por partículas de SMA también podría actuar como un reemplazo "inmediato" de los materiales actuales utilizados en procesos tales como el Mecanizado Automatizado de Colocación de Cintas (ATLM), la colocación avanzada de fibras (AFP), la formación en caliente y la colocación manual convencional. Como se apreciará, el uso de partículas de SMA dentro de las capas intermedias de una estructura de material compuesto tiene ventajas específicas significativas para las estructuras de las aeronaves. Las características de amortiguación de vibraciones de las partículas de aleación NITINOL® mejorarán significativamente la vida de fatiga de las estructuras de los aviones. En aplicaciones espaciales, donde se someten las estructuras de material compuesto típicamente rígidas a vibraciones acústicas y estructurales extremas durante el lanzamiento, las partículas de aleación NITINOL® proporcionarán una protección adicional contra la deslaminación y la fractura de las capas intermedias.

45 También se apreciará que el uso de partículas de aleación NITINOL® proporciona ventajas de fabricación adicionales significativas. Actualmente, no es práctico (o posible) utilizar fibras de aleación NITINOL® alargadas (es decir, "alambres"), o cualquier alambre de SMA, para la fabricación de partes de material compuesto con contornos reales para endurecer dichas partes. Debido a la naturaleza misma del alambre de SMA, el alambre no se ajustará y permanecerá conformado a la forma de un molde de parte no plana (es decir, contorneado) durante la fabricación de la parte debido a sus propiedades superelásticas. Esto se debe a que el alambre de SMA se endereza inmediatamente después de doblarse, una vez que se elimina la presión.

50 En segundo lugar, actualmente no existe una fuente comercial conocida de alambre de aleación NITINOL® superelástica suministrado en forma de cinta, similar a la preimpregnación de cinta de fibra de carbono unidireccional. Esto se debe probablemente a la dificultad de proporcionar un producto de este tipo, ya que el material se desprendería como un resorte suelto debido a las propiedades de SMA de los alambres. Además, los filamentos de SMA probablemente no se mantendrían uniformemente colimados en dicha forma material. Se apreciará que se fabrica el preimpregnado de fibra de carbono con filamentos de carbono que están altamente colimados unidireccionalmente en forma de cinta y se mantienen con tolerancias dimensionales ajustadas en espesor en todo el ancho y la longitud del material. Antes del curado, las fibras de carbono impregnadas con resina son flexibles y drapeadas, lo que permite que la cinta se ajuste a los moldes de partes. Estas características son prácticamente imposibles de obtener con el alambre de SMA debido a su rigidez y sus características de resorte.

La utilización de partículas de SMA como un aditivo de matriz de resina proporciona el beneficio de endurecer el laminado de material compuesto, así como también proporciona beneficios de rendimiento adicionales a la estructura como se mencionó anteriormente. Lo más importante es que la SMA como aditivo para partículas permite el uso práctico de las aleaciones con memoria de forma en materiales compuestos y además permite que el material compuesto sirva como material "inmediato", como se menciona aquí, para los procesos de producción actuales y avanzados en la fabricación de partes de material compuesto de variada complejidad de diseño.

Con referencia a la Figura 7, se muestra una parte 300 moldeada por inyección hecha de acuerdo con un ejemplo alternativo. En este ejemplo, las partículas 302 de SMA se agregan a una resina termoestable o resina 304 termoplástica para formar la materia 306 prima utilizada para la parte 300 moldeada por inyección. De manera similar, en la Figura 8, se ilustra una parte 400 moldeada por compresión hecha de una resina 404 termoestable o termoplástica que tiene partículas 402 de SMA entremezcladas en su interior para formar una materia 406 prima.

En las aplicaciones de moldeo, se apreciará que las propiedades físicas y mecánicas de la resina base utilizada en el proceso se pueden mejorar y adaptar para aplicaciones de partes específicas mediante la adición de varios aditivos minerales y complejos metálicos inorgánicos en la resina anterior para realizar la operación de moldeo real. La adición de partículas 302 o 402 de SMA, tal como las partículas de aleación NITINOL®, a la resina base (304 o 404) mejora las propiedades mecánicas del material base, así como mejora significativamente las propiedades clave tal como resistencia a impactos o balística, conductividad eléctrica y térmica, amortiguación de vibraciones y retardo de llama de la parte 300 o 400 moldeada. Además de los procesos de moldeo por inyección y compresión, otro proceso con el que se podría emplear la resina modulable reforzada con SMA es el moldeo rotacional, moldeo por inyección reactiva, moldeo por extrusión; moldeo por inyección asistida por gas, moldeo por soplado, moldeo por transferencia de resina (RTM), moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (VARTM) y termoformado. Se apreciará que esta lista es solo a manera de ejemplo, y que otros procesos podrían hacer uso fácilmente de la resina moldeable reforzada con SMA descrita aquí.

También se apreciará que se pueden utilizar las partículas de SMA en la resina base como el único aditivo de refuerzo o en combinación con refuerzos tradicionales que pueden incluir carbono, vidrio y fibras orgánicas, filamentos, bigotes, así como otras partículas inorgánicas o metálicas dependiendo de las propiedades deseadas de la parte final moldeada. En las partes 300 y 400 moldeadas, las partículas 302, 402 de SMA están preferiblemente distribuidas de manera aleatoria y de manera uniforme en la resina 304, 404 base, y por lo tanto en la parte 300, 400 moldeada final.

Si ciertas propiedades, alcanzadas solo por la presencia de las partículas 302, 402 de SMA, se desean en regiones seleccionadas de la parte 300, 400 moldeada, tal como en o cerca de la superficie, es posible dirigir la colocación de las partículas de SMA, a través de un componente adicional, a la región deseada. Esto se ilustra en la parte 500 moldeada que se muestra en la Figura 9. La parte 500 moldeada incluye un material 502 portador que tiene partículas 504 de SMA dispersas uniformemente en toda. El material 502 portador puede comprender una estera o película ligera o tejida o no tejida que tiene un espesor deseado. Se coloca el material 502 portador en una o más partes del molde utilizado para fabricar la parte 500 antes de inyectar la resina base para la parte 500 de tal manera que el material 502 portador estará presente en una ubicación deseada en la parte 500 cuando se complete la parte. Mientras que la Figura 9 ilustra el material 502 portador para ubicarse selectivamente en la superficie exterior de la parte 500 moldeada, se apreciará que el material portador podría colocarse de manera que se moldee en varios lugares, por ejemplo en el núcleo, como se muestra en la Figura 10, o en una ubicación intermedia dentro de la parte 500, o en varias ubicaciones en la parte. Además, la resina 506 base de la parte 500 también podría incorporar partículas de SMA, si se desea. En este caso, la resina 506 base y el material 502 portador podrían incorporar concentraciones (o tipos) similares o diferentes de partículas 504 de SMA para proporcionar a la parte con propiedades únicas que se adapten a una aplicación específica.

Las partículas de SMA, tales como las partículas de aleación NITINOL®, podrían utilizarse en ya sea su estado de fase austenítica o martensítica, o alternativamente se podría utilizar una combinación de tanto partículas de aleación NITINOL® de fase austenítica como martensítica en la resina base (o material portador) de una parte moldeada. La proporción real de partículas de aleación NITINOL® de fase austenítica a fase martensítica dependería de las propiedades y el rendimiento deseados de la parte moldeada final. El contenido de partículas de SMA en la matriz de resina puede variar desde menos del 1% a 50% o más en volumen respecto a la resina de matriz base, dependiendo de las propiedades deseadas de la parte moldeada, y siempre que el aditivo no afecte negativamente la producibilidad de la parte durante el proceso de inyección o moldeo por compresión. Los aditivos de partículas de SMA pueden o no estar sujetos a un tratamiento de superficie antes del moldeo para mejorar la unión de las partículas metálicas de SMA a la matriz de resina.

El tamaño de las partículas de SMA incorporadas en la matriz de resina también puede variar desde nanómetros en escala a milímetros, o incluso más, dependiendo de la aplicación de la parte. La forma de la partícula de SMA podría incluir diversas morfologías, tales como generalmente esféricas, ovales, en forma de plaqueta, como un gránulo de facas múltiples, y cilíndricas que se incluyen en la forma de bigotes o filamentos cortos.

Con referencia a la Figura 11, se ilustra otra implementación preferida alternativa de la presente invención en la que se incorporan las partículas 602 de SMA en una matriz 604 de resina base adhesiva para formar una matriz

adhesiva o película 600 que se usa para unir dos componentes 606. La Figura 12 ilustra una pasta 700 adhesiva que tiene una matriz o material 704 de base adhesiva y partículas 702 de SMA intercaladas en su interior, que se utilizan para asegurar dos componentes 706 juntos.

5 Se apreciará que se utilizan los adhesivos de película y pasta cada vez más para la fabricación y unión de partes en las industrias aeronáutica y aeroespacial, así como en otras industrias donde se necesitan partes ligeras, estructuralmente fuertes, y en un esfuerzo por evitar los problemas asociados a los sujetadores convencionales. Por lo tanto, los requisitos de rendimiento de estos adhesivos se elevan para satisfacer las demandas de estas nuevas aplicaciones para la unión estructural.

10 En las Figuras 11 y 12, se incorporan las partículas 602, 702 de SMA, que pueden comprender partículas de aleación NITINOL®, para mejorar el rendimiento mecánico del adhesivo o para impartir específicamente propiedades deseadas al adhesivo dependiendo de su aplicación prevista. Las partículas 602, 702 de SMA adicionales, y particularmente las partículas de aleación NITINOL®, a la resina de base adhesiva 604 o 704, proporcionan la habilidad de mejorar las propiedades mecánicas del material base adhesivo, así como también mejorar significativamente las propiedades clave, tal como el impacto o la resistencia balística, conductividad eléctrica y térmica, vibración, amortiguación y retardante de llama de la unión unida de las partes 606 y 706. En particular, el rendimiento en caliente/húmedo de la matriz o película 600 adhesiva, o pasta 700, se mejora significativamente al utilizar partículas 602, 702 de SMA como un sustituto de los aditivos elastoméricos y termoplásticos sensibles a la humedad que tradicionalmente se usan para endurecer los adhesivos. Además, las partículas 602, 702 de SMA mejoran significativamente el rendimiento a alta temperatura de la matriz 600 adhesiva o la pasta 700 debido a su capacidad para transferir más rápidamente el calor a través y lejos de la unión adhesiva.

20 Se apreciará que las partículas 602, 702 de SMA podrían utilizarse en la matriz de resina adhesiva o película 600, o pasta 700, como el único aditivo de refuerzo o en combinación con aditivos tradicionales y refuerzos utilizados en adhesivos de película y pasta dependiendo de los requisitos de la aplicación de unión. En esta realización, las partículas 602, 702 de SMA pueden distribuirse de manera aleatoria y de manera uniforme en la resina 604 base y, por lo tanto, en la matriz de resina final o película 600, de la pasta 700 adhesiva final.

25 Las partículas 602, 702 de SMA, tales como partículas de aleación NITINOL®, podrían utilizarse ya sea en sus condiciones de fase austenítica o martensítica. Aún más, las partículas 602, 702 de SMA podrían comprender una combinación/porcentaje deseado de partículas de SMA de fase austenítica y fase martensítica, según sea necesario para cumplir con las propiedades y rendimiento deseados. El contenido de partículas de SMA en la matriz o película 604 de resina base puede variar desde menos del 1% a más del 50% en volumen respecto a la matriz 704 de base adhesiva o la película 604, dependiendo de las propiedades deseadas de la unión adhesiva y siempre que el aditivo de SMA no afecte negativamente la producibilidad de la parte respecto al proceso de unión. Las partículas 602, 702 de SMA pueden o no someterse a un tratamiento de superficie antes de mezclarse con la matriz 704 de resina de base adhesiva o la película 604 para mejorar el enlace químico de las partículas metálicas a la matriz 704 de base adhesiva o película 604.

30 El tamaño de partícula de SMA también puede variar desde una escala nanométrica a milímetros, o incluso más grande que milímetros, en escala, dependiendo de la aplicación prevista de la parte sobre la que se forma la unión adhesiva. La forma de la partícula de SMA puede incluir varias morfologías, tales como esféricas, ovaladas, en forma de plaqueta, gránulo de facetas múltiples o posiblemente cilíndricos en la forma de bigotes o filamentos cortos. Alternativamente, se podría incorporar una combinación de las partículas de SMA conformadas descritas anteriormente para lograr las características de enlace de uniones deseadas.

35 Con referencia ahora a la Figura 13, se muestra una pintura o recubrimiento 800 de acuerdo con otra implementación preferida alternativa de la presente invención. La pintura o recubrimiento 800 incluye una pintura base o compuesto 804 y una pluralidad de partículas 802 de SMA dispersas dentro de la pintura base o compuesto. La pintura o recubrimiento 800 se usa para formar una superficie exterior protectora de una parte 806. En una forma preferida, las partículas 802 de SMA están compuestas por partículas de aleación NITINOL®. Las partículas 802 de SMA mejoran la resistencia al impacto, la resistencia al rayado, la resistencia al desgaste y la erosión, la conductividad eléctrica y térmica, la amortiguación de la vibración y el retardante de llama de la pintura o recubrimiento 800 debido a las propiedades únicas de las partículas de SMA.

40 Las partículas 802 de SMA se pueden usar en la pintura o compuesto 804 de recubrimiento como único aditivo de refuerzo o en combinación con aditivos tradicionales y refuerzos utilizados en pinturas y recubrimientos protectores, dependiendo de los requisitos de la aplicación. Si bien las partículas 802 de SMA están dispersas de manera aleatoria y de manera uniforme dentro de la pintura base o compuesto 804, se apreciará que esto también podría variar para satisfacer las necesidades de una aplicación específica.

45 Con la pintura o recubrimiento 800, las partículas 802 de SMA, por ejemplo, partículas de aleación NITINOL®, podrían utilizarse en ya sea su fase austenítica o su fase martensítica, o en una combinación de estas dos fases, dependiendo de las propiedades deseadas de la pintura/recubrimiento protector y su aplicación. El contenido de partículas 802 de SMA en la pintura base o compuesto 804 puede variar desde menos de 1% a 50% o más en volumen con relación a la pintura base o compuesto, siempre que las partículas de SMA agregadas no afecten negativamente el proceso de pintura o recubrimiento. Las partículas 802 de SMA pueden o no someterse a un

tratamiento de superficie antes de mezclarse con la pintura o compuesto 804 base para mejorar el enlace químico de las partículas metálicas de SMA a la pintura base o compuesto.

5 Para la pintura o recubrimiento 800, el tamaño de la partícula 802 de SMA también puede variar desde nanómetros en escala a milímetros en escala, o incluso más, dependiendo de las necesidades de la aplicación específica en la que se empleará la pintura o recubrimiento. Las partículas de SMA a escala nanométrica proporcionarían el beneficio adicional de ser transparentes como un recubrimiento debido a que el tamaño de las partículas es menor que la longitud de onda de la luz visible, y por lo tanto podría proporcionar un mayor daño y resistencia a la microruptura de varios componentes tal como, por ejemplo, ventanas de aeronaves, toldos y otras estructuras que requieren transmisión de luz. La forma de la partícula de SMA podría incluir varias morfologías tales como  
10 generalmente esféricas, ovals, en forma de plaqueta o como un gránulo de facas múltiples.

El tamaño de las partículas de SMA usadas en los materiales de las realizaciones de las Figuras 7-13 también puede variar considerablemente, pero en la mayoría de las aplicaciones es probable que varíe hasta 50 micrones, o posiblemente lo supere, y puede ser tan bajo como 0.005 micrones, o posiblemente más pequeñas. Si las partículas de SMA tienen forma cilíndrica o de bigote, la longitud puede ser de hasta milímetros de longitud, o posiblemente  
15 mayor.

La descripción de la invención es meramente de naturaleza a manera de ejemplo y, por lo tanto, se pretende que las variaciones que no se apartan de la esencia de la invención estén dentro del alcance de la invención. Tales variaciones no deben considerarse como una desviación del alcance de la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Una resina moldeable para uso en un proceso de moldeo para formar una parte moldeada al menos parcialmente de la misma, comprendiendo la resina moldeable:
- una resina de base;
- 5 una pluralidad de partículas de aleación con memoria de forma (SMA) entremezcladas en dicha resina base; y en la que dichas partículas de SMA se suspenden en dicha resina base y en la que dichas partículas de SMA comprenden una mezcla de partículas de SMA en su fase austenítica y partículas de SMA en su fase martensítica.
2. La resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichas partículas de SMA comprenden partículas de aleación de titanio y níquel.
- 10 3. La resina de la reivindicación 1 o 2, en la que dichas partículas de SMA son menos del 1% del volumen total de dicha resina.
4. La resina de la reivindicación 1 o 2, en la que dichas partículas de SMA comprenden entre 1% y 50% en volumen de dicha resina.
- 15 5. La resina de la reivindicación 1 o 2, en la que dichas partículas de SMA comprenden al menos 50% en volumen de dicha resina.
6. La resina de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que dicha resina base comprende una resina termoplástica.
7. La resina de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que dicha resina base comprende una resina termoestable.
- 20 8. La resina de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el proceso de moldeo es un proceso de moldeo por inyección o un proceso de moldeo por compresión.
9. La resina de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que dichas partículas de SMA se forman en al menos una del grupo de formas que comprende: esférica, cilíndrica y ovalada.
- 25 10. La resina de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que dichas partículas de SMA comprenden gránulos entremezclados dentro de dicha resina base.
11. La resina de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que dichas partículas de SMA comprenden un tamaño de entre 0.005  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ .
12. La resina de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que dichas partículas de SMA comprenden un tamaño de al menos 50  $\mu\text{m}$ .
- 30 13. La resina de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que dichas partículas de SMA comprenden un tamaño de no más de 0.005  $\mu\text{m}$ .

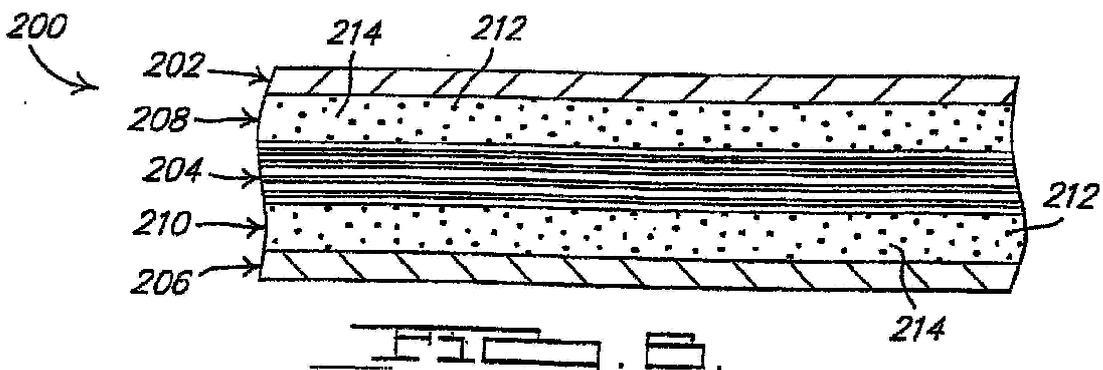
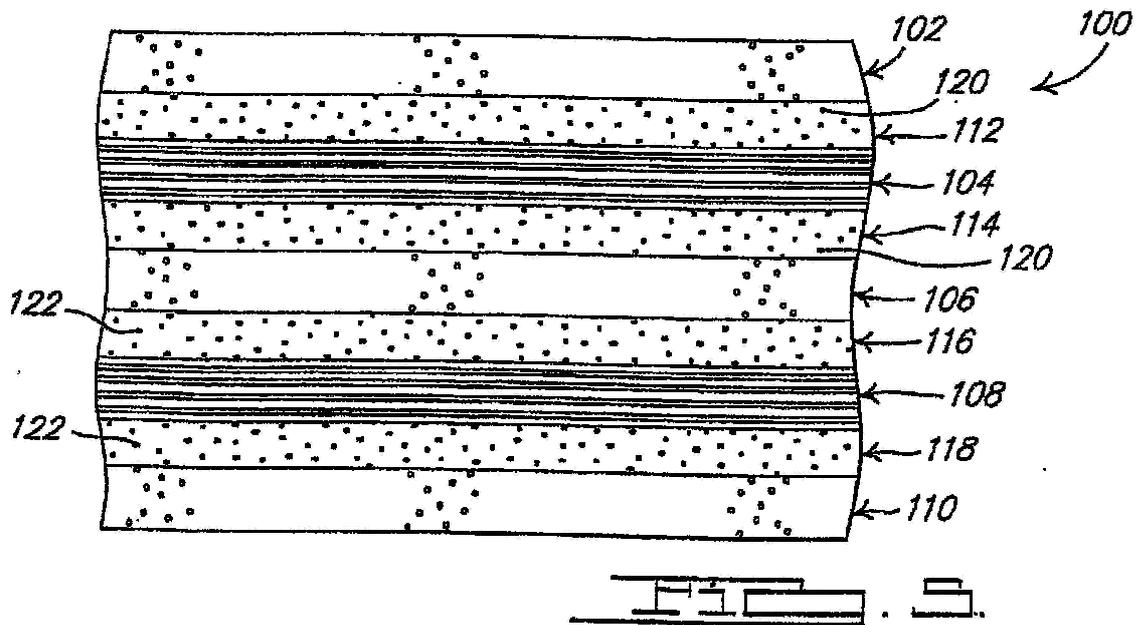
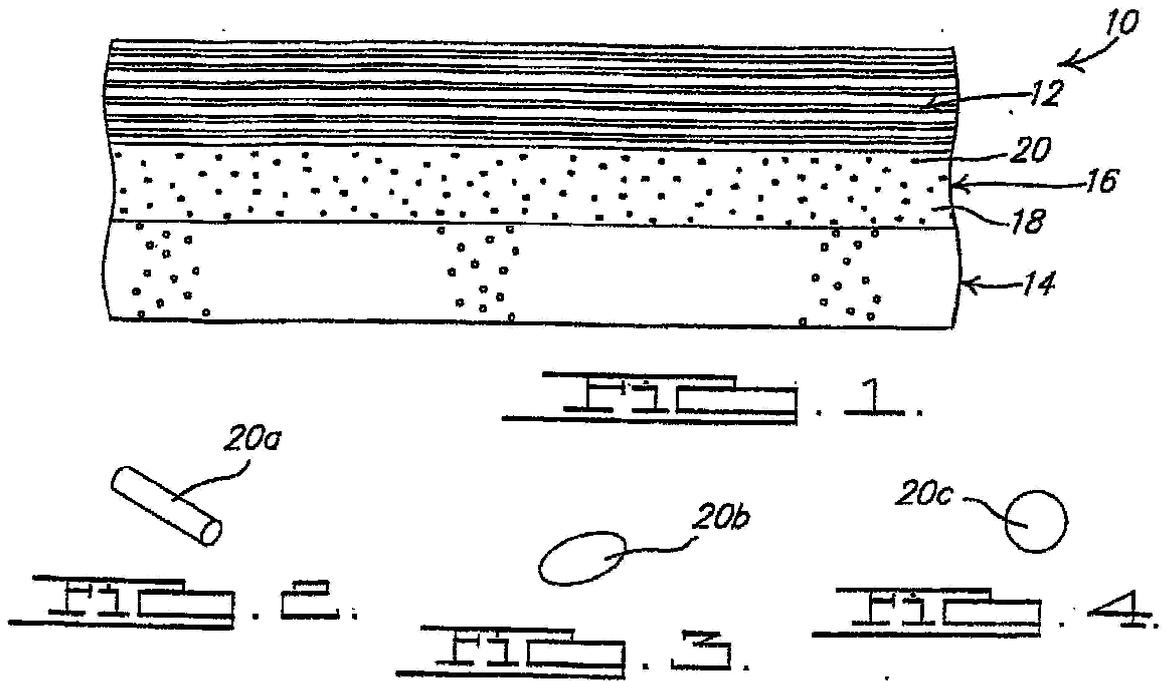


FIG 7

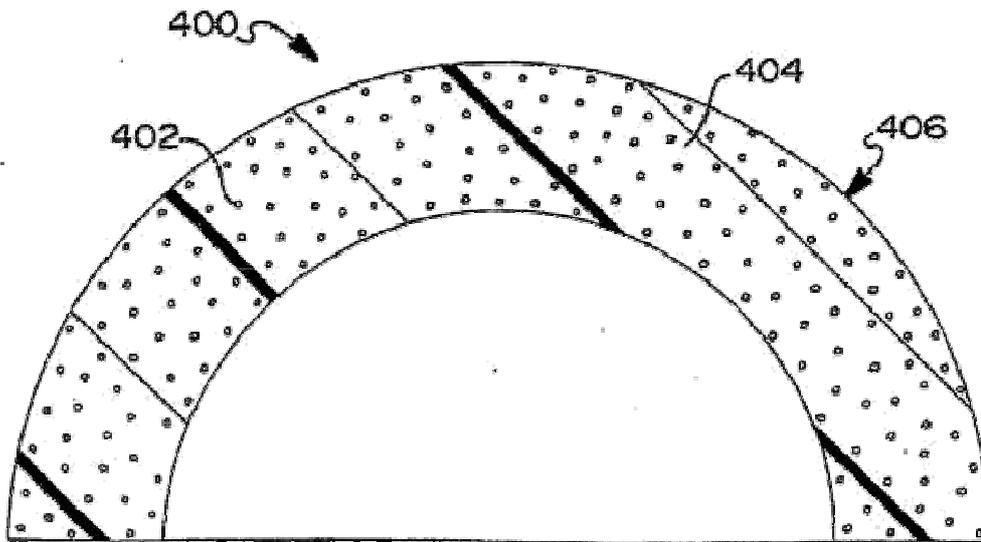
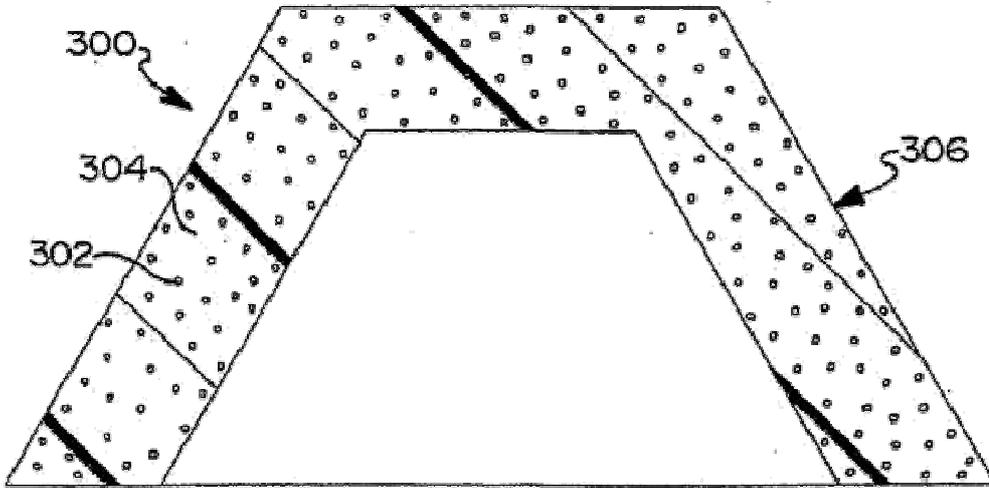


FIG 8

FIG 9

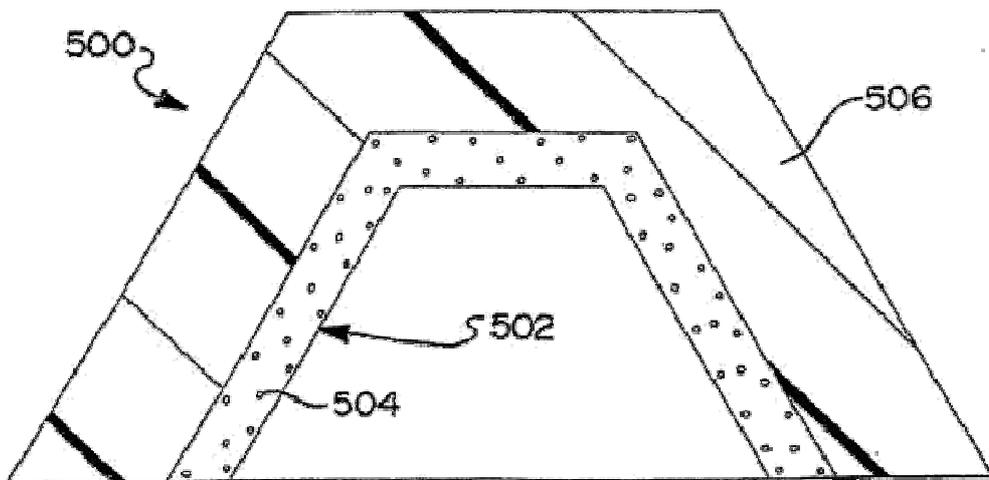
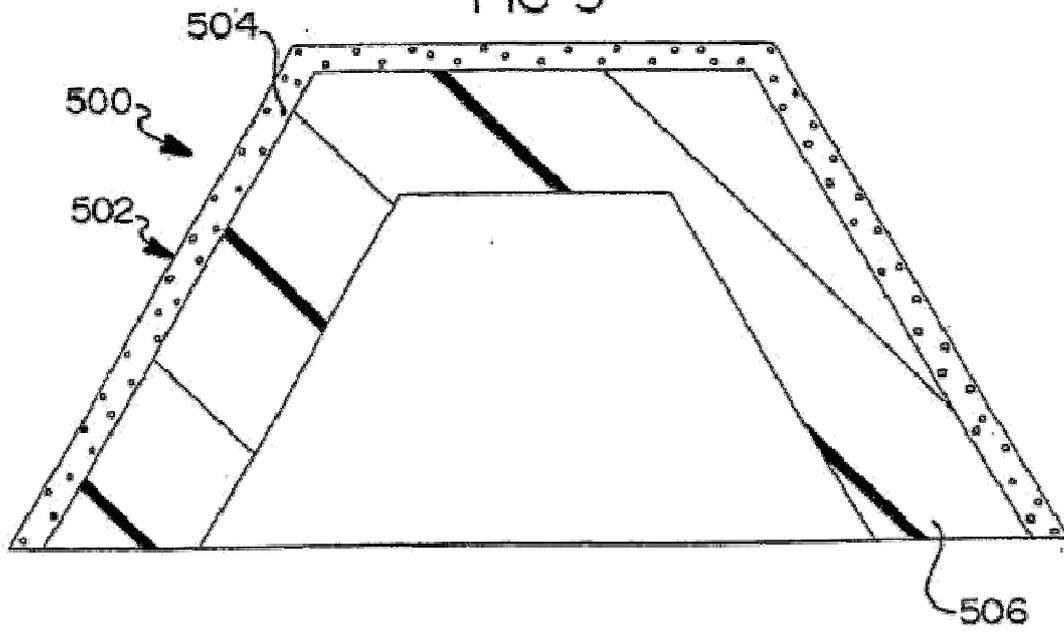


FIG 10

FIG II

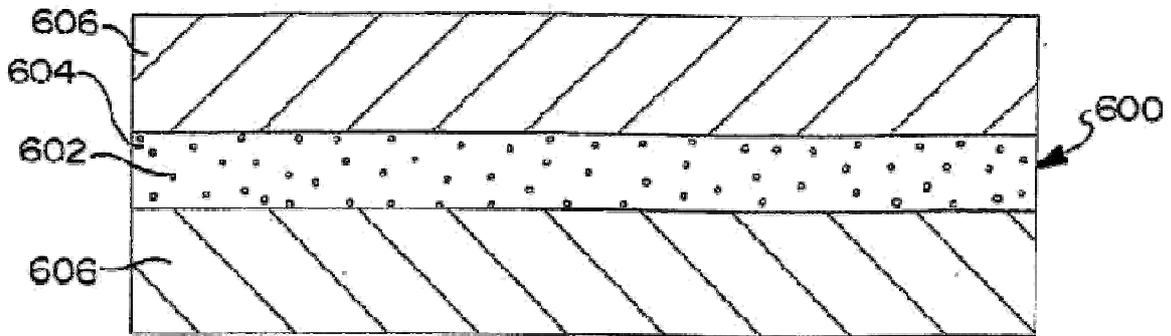


FIG I2

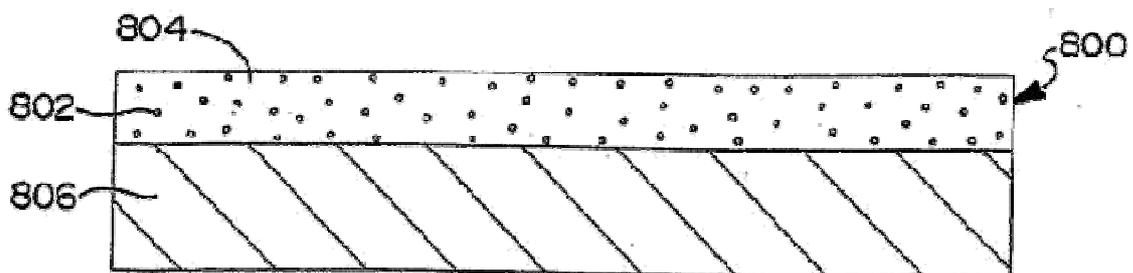
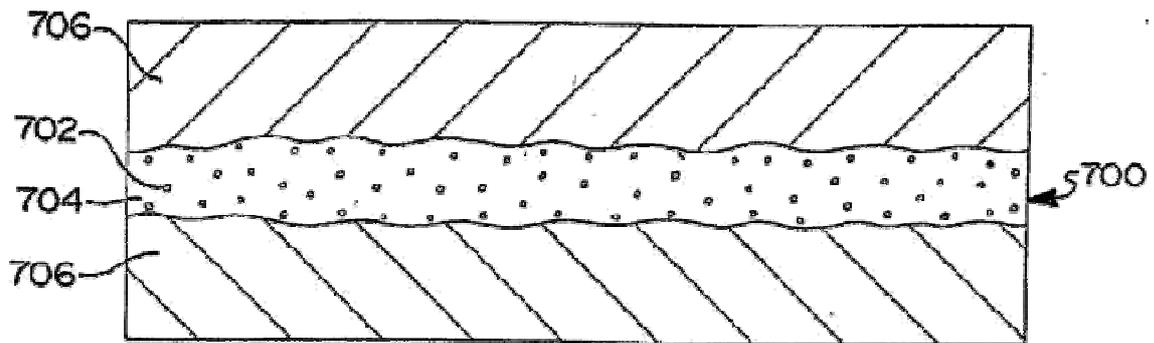


FIG I3