(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 717 612**

(51) Int. Cl.:

***B32B 27/04*** (2006.01)
***C08J 5/24*** (2006.01)
***C08J 5/04*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2011** **PCT/GB2011/050503**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011** **WO11114140**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011** **E 11710022 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018** **EP 2547519**

(54) Título: **Proceso para fabricar materiales compuestos**

(30) Prioridad:

**17.03.2010 GB 201004365**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**24.06.2019**

(73) Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)**
**Duxford**
**Cambridge, Cambridgeshire CB2 4QD, GB**

(72) Inventor/es:

**FISSET, EMILIE y**
**ELLIS, JOHN**

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 717 612 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

Proceso para fabricar materiales compuestos

Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de preimpregnados que comprenden fibras y matriz de resina que cuando se apilan para formar un laminado y posteriormente se curan, forman materiales compuestos, particularmente con una resistencia mejorada al daño provocado por impactos de rayos.

Antecedentes

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

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

Tales preimpregnados se fabrican normalmente impregnando una estructura de tipo lámina de fibras estructurales con una resina termoendurecible. Es necesario preparar en primer lugar tales estructuras de tipo lámina a partir de varias denominadas estopas de fibras. Una estopa de fibras es un haz de filamentos, por ejemplo, 12.000 filamentos, con una sección transversal aproximadamente rectangular con dimensiones de aproximadamente un centímetro por un par de milímetros.

Un método común de “extender” tales estopas para que se fundan y formen una única lámina de fibras estructurales es hacerlas pasar por una secuencia de rodillos o barras extendedoras. El documento EP 1172191 proporciona un ejemplo de mejoras en un proceso de este tipo eliminando la “pelusa” que se genera.

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

Se acepta generalmente que la ausencia de conductividad en la dirección z contribuye a la vulnerabilidad de laminados compuestos a peligros electromagnéticos, tales como impactos de rayos. Un impacto de rayo puede provocar daño en materiales compuestos que puede ser bastante extenso, y puede ser catastrófico si se produce en una estructura de una aeronave en vuelo. Por tanto, este es un problema particular para estructuras aeroespaciales fabricadas a partir de tales materiales compuestos.

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

En el documento WO 2008/056123 se han hecho mejoras en la resistencia a los impactos de rayos, añadiendo partículas conductoras huecas a las capas intercaladas de resina, de modo que entren en contacto con las capas de fibra adyacentes y creen una vía eléctrica en la dirección z. Sin embargo, esto requiere a menudo métodos de producción elaborados y puede reducir las propiedades de fatiga.

El documento EP 2.053.078 da a conocer un material preimpregnado y reforzado con fibra de carbono.

El documento GB 2.471.319 da a conocer un proceso para fabricar materiales compuestos.

Por tanto, sigue existiendo una necesidad en la técnica de un material compuesto conductor que sea de peso ligero y tenga propiedades mecánicas excelentes.

Sumario de la invención

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que pueden conseguirse mejoras en la conductividad eléctrica de un laminado curado de preimpregnados manipulando las fibras estructurales antes de la impregnación de resina.

Por tanto, en un primer aspecto, la invención se refiere a un preimpregnado que comprende una capa estructural de fibras eléctricamente conductoras que comprende resina termoendurecible en los intersticios, y una primera capa externa de resina que comprende resina termoendurecible, y que comprende una población de filamentos libres conductores ubicados en la interfase entre la capa estructural y la capa de resina externa que, cuando se cura a temperatura elevada, produce un material compuesto curado que comprende una capa estructural curada de fibras conductoras empaquetadas y una primera capa externa de resina curada, la capa externa de resina curada, que comprende una proporción de la población de filamentos libres conductores dispersados en la misma.

Se cree que tales preimpregnados experimentan una transformación estructural menor a medida que se calientan, pero antes de que alcancen temperaturas suficientes para provocar el curado de la resina. A medida que la resina se calienta disminuye su viscosidad y las fibras libres pueden migrar libremente a la capa de resina lejos de la interfase. A medida que la temperatura aumenta adicionalmente, la resina empieza a curarse, fijando los filamentos libres en su sitio distribuidos dentro de la capa de resina.

Se cree que las fibras libres forman contactos eléctricos entre las mismas e interconectando la capa de resina, aumentado así la conductividad eléctrica en la dirección z del material compuesto curado. Por tanto, la capa de resina puede estar hecha para volverse eléctricamente conductora sin tener que añadir ningún elemento conductor a la misma durante la fabricación del preimpregnado.

Si dos de tales preimpregnados se tienden conjuntamente, la primera capa externa de resina de un preimpregnado, y si está presente en la capa externa de resina del otro preimpregnado, de una capa intercalada de resina entre dos capas de fibras eléctricamente conductoras.

En una realización, los filamentos libres conductores pueden prepararse por separado y depositarse sobre la superficie de la capa estructural antes de la impregnación de resina. Sin embargo, los inventores han encontrado que la manipulación de una cara externa de la capa estructural de fibras conductoras para generar las fibras libres rompiendo una proporción de las fibras conductoras, es un método de producción particularmente conveniente.

Por tanto, en un segundo aspecto, la invención se refiere a un proceso para producir un preimpregnado, proceso que comprende hacer pasar una lámina de fibras eléctricamente conductoras por un medio de rotura de fibras para hacer que una proporción de las fibras en una cara externa de la lámina pasen a ser filamentos libres conductores y posteriormente impregnar la lámina con resina termoendurecible y generar una capa externa de resina que comprende resina termoendurecible en contacto con la cara externa de la lámina que comprende las fibras libres.

Por tanto, el medio de rotura manipula las fibras en una cara externa para que pasen a ser filamentos libres. El término “filamentos libres” significa filamentos que no están unidos física o 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.

Como tales, los filamentos libres tendrán también un límite superior en su longitud, suficiente para mantener su naturalmente de filamentos libres.

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.

La capa o lámina de fibras eléctricamente conductoras puede estar en forma aleatoria, entretejida, tejida, no tejida, multiaxial o cualquier otro patrón adecuado. Sin embargo, las fibras eléctricamente conductoras son preferiblemente unidireccionales. Cuando las fibras conductoras son unidireccionales, puede generarse un filamento libre mediante una única rotura en una fibra unidireccional. Esta rotura única permite que el filamento libre migre con respecto a un punto de anclaje, para moverse a la capa de resina externa o capa intermedia.

El medio de rotura puede generar las fibras libres de diversas maneras dependiendo de cómo estén dispuestas las fibras estructurales, por ejemplo, rompiendo puntos de adhesión entre fibras estructurales y rompiendo fibras estructurales para dar longitudes más cortas.

Por tanto, la invención es altamente innovadora, ya que implica generar activamente pelusa o fibras rotas, que se han visto hasta la fecha como un problema a eliminar.

En una realización preferida, las fibras conductoras son fibras unidireccionales y el medio de rotura implica hacer pasar las fibras por una superficie de abrasión, provocando de ese modo la rotura de una proporción de las fibras en la cara externa para pasa en contacto con la superficie de abrasión, mientras que las fibras que no están en contacto con la superficie de abrasión permanecen sin romper.

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.

Como se ha comentado 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 una pluralidad de rodillos o barras extendedoras secuenciales.

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

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, la barra extendedora con superficie de abrasión está preferiblemente en las últimas tres, preferiblemente en las últimas dos, y lo más preferiblemente es la última barra extendedora en la secuencia.

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 de la invención implica hacer pasar la lámina de fibras eléctricamente conductoras a un segundo medio de rotura de fibras para provocar que una proporción de las fibras en la otra cara externa de la lámina pase a ser fibras libres.

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.

Varios factores determinan la tasa de rotura de fibras que pasan por la superficie abrasiva. Por ejemplo, la velocidad relativa de movimiento sobre la superficie, la rugosidad de la superficie, la tensión en las fibras, el área y el tiempo que se pasa en contacto con la superficie. Además, las propiedades de material de las fibras serán un factor, particularmente su tipo y porcentaje de apresto.

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 $R_a$ de al menos 1,5 micrómetros, más preferiblemente al menos 2,5 micrómetros.

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

Una vez preparada la lámina de fibras eléctricamente conductoras que comprende fibras libres en una o ambas caras externas, la siguiente etapa es la impregnación de resina.

La impregnación de resina puede llevarse a cabo de una amplia variedad de maneras que conocerá el experto en la técnica. Normalmente, implica poner en contacto con una cara de las fibras una primera capa de resina, que comprende resina termoendurecible. Esto va seguido generalmente de comprimir la resina y las fibras para provocar que se produzca la impregnación.

En una realización particularmente preferida, la resina se aplica a un rodillo, pasando la lámina de fibras por una superficie del rodillo y desprendiéndose la resina del rodillo a la lámina de fibras. La compresión puede llevarse a cabo convenientemente también mediante el pase por rodillos, que pueden disponerse como se desee.

Tradicionalmente hay dos maneras principales de introducir resina en la lámina de fibras para la impregnación. La primera implica introducir toda la resina en las fibras en una única etapa. La segunda implica introducir parte de la resina en una primera etapa y el resto en una segunda etapa. Tales procesos de una etapa y de dos etapas se han empleado ampliamente. Una ventaja del proceso de dos etapas es la oportunidad de introducir diferentes materiales en cada una de las dos composiciones de resina, con el fin de conseguir efectos deseados.

Por ejemplo, un proceso de dos etapas usado ampliamente implica una primera etapa de impregnar las fibras con resina seguida de una segunda etapa de poner en contacto con la resina impregnada otra composición de resina que comprende partículas de refuerzo termoplásticas. Este proceso produce dos capas distintas en el preimpregnado, una de fibras impregnadas y una de resina que comprende las partículas termoplásticas. Una vez que una pluralidad de tales preimpregnados se apila, entonces se forma una estructura en capas alternante, que comprende capas alternas de fibras impregnadas estructurales con capas intermedias de resina que comprenden partículas de refuerzo. Se conoce que una disposición de este tipo proporciona buenas propiedades mecánicas tras el curado.

Las buenas propiedades mecánicas se atribuyen generalmente a la presencia de estas denominadas capas intermedias que están libres de fibras estructurales. Sin embargo, tal como se ha comentado, estas capas

intermedias también contribuyen a la escasa conductividad eléctrica a través del grosor del laminado, esencialmente porque proporcionan un espacio entre capas adyacentes de fibras conductoras.

En la presente invención se supera este problema de que la capa intermedia provoque una baja conductividad eléctrica, sin afectar al buen rendimiento mecánico proporcionado por la capa intermedia. Por tanto, el proceso de impregnación puede ser un proceso o bien de una etapa o bien de dos etapas según se desee.

Es altamente deseable que se disperse material particulado dentro la capa de resina externa o capa intermedia.

El material particulado puede estar hecho de una amplia variedad de materiales, sin embargo proporcionan preferiblemente una función útil adicional, tal como una tenacidad o conductividad mejorada. Los materiales que son adecuados incluyen poliamida 6, poliamida 6/12, poliamida 12, recubrimientos conductores sobre particulados formados a partir de resinas, tales como resinas fenólicas, o partir de perlas de vidrio, recubrimientos tales como plata, partículas y/o micropartículas de carbono y otros.

Una vez preparados, los preimpregnados según la invención se apilan normalmente para producir un laminado curable o pila de preimpregnados. Debido a la naturaleza flexible de los preimpregnados, pueden adoptar la forma de cuerpos estructurales que tienen una amplia gama de formas y contornos.

Por tanto, el preimpregnado según la invención puede incluir capas adicionales de fibras estructurales eléctricamente conductoras, normalmente separadas por capas de resina intercaladas. Una pila de este tipo puede comprender desde 4 hasta 200 capas de fibras estructurales eléctricamente conductoras con la mayoría o todas las capas separadas por una capa intercalada de resina termoendurecible curable. Disposiciones intercaladas adecuadas se dan a conocer en el documento EP0274899.

En una pila de este tipo, normalmente una pluralidad de las capas intercaladas comprende una población de filamentos libres conductores. En una realización preferida, al menos la mitad de las capas intercaladas comprenden una población de filamentos libres conductores. Puede ser incluso deseable que al menos el 75% de las capas intercaladas comprendan una población de filamentos libres conductores o incluso sustancialmente todas las capas intercaladas.

Una vez formadas, las capas intercaladas son normalmente mucho más delgadas que las capas de fibras estructurales. Por tanto, la razón del grosor total de las capas estructurales con respecto al grosor total de las capas intercaladas es de desde 10:1 hasta 3:1.

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

Cuando son unidireccionales, normalmente la orientación de las fibras variará a través de la pila, por ejemplo, disponiendo que las fibras unidireccionales en capas vecinas sean ortogonales entre sí en una denominada disposición 0/90, significando los ángulos entre capas de fibra vecinas. Naturalmente son posibles otras disposiciones tales como 0+45/-45/90, entre muchas otras disposiciones.

Las fibras estructurales pueden estar hechas de una amplia variedad de materiales, siempre que sean eléctricamente conductoras, tal como carbono, grafito, polímeros metalizados, aramida y mezclas de los mismos. Se prefieren fibras de carbono.

Igualmente, los filamentos pueden estar hechos de la misma selección de materiales. En una realización preferida, los filamentos libres son del mismo material que las fibras estructurales.

Normalmente, las fibras en la capa estructural y las fibras libres tendrán generalmente una sección transversal circular o casi circular con un diámetro en el intervalo de desde 3 hasta 20 µm, preferiblemente desde 5 hasta 12 µm. Los filamentos libres tendrán también generalmente una sección transversal circular o casi circular con un diámetro en el intervalo de desde 3 hasta 20 µm, preferiblemente desde 5 hasta 12 µm.

La resina curable puede seleccionarse de epoxi, uretano, isocianato y anhídrido de ácido, por ejemplo. Preferiblemente, la resina curable comprende una resina epoxi.

Las resinas epoxi adecuadas pueden comprender 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 bisfenol F, bisfenol A (opcionalmente bromado), epoxi-novolacas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldelido, glicidil éteres de dioles alifáticos, diglicidil éter, diglicidil éter de dietilenglicol, resinas epoxi aromáticas, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxi fluoradas, o cualquier combinación de los mismos.

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

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

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

Una vez preparados, los laminados se curan mediante exposición a temperatura elevada, y opcionalmente presión elevada, para producir un laminado curado.

Como se ha comentado anteriormente, una proporción de los filamentos libres migran desde la región intercalada entre la capa de fibra estructurada y la capa de resina adyacente para pasar a dispersarse dentro de la propia capa de resina. Esto se produce a medida que el laminado se calienta, pero antes de que se produzca el curado, ya que la viscosidad de la resina disminuye drásticamente.

Una vez en la capa de resina, o capa intermedia, el curado empieza ya que la temperatura aumenta aún más. El proceso de curado impide la migración adicional de los filamentos libres que se bloquean en su sitio en la capa intermedia.

Por tanto, la capa intermedia pasa a ser eléctricamente conductora debido a la red de fibras libres de contacto. Adicionalmente, el buen rendimiento mecánico proporcionado por la capa intermedia no se ve afectado negativamente.

Se ha encontrado que pueden conseguirse una conductividad eléctrica excelente cuando la capa intermedia comprende desde el 1 hasta el 15% en peso de filamentos libres, preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso.

Los laminados curados producidos según la invención tienen una resistencia eléctrica notablemente baja, siendo posible un laminado de 3 mm de grosor de doce hojas de preimpregnado que tiene una resistencia eléctrica de menos de 3 Ω, preferiblemente menos de 2 Ω, más preferiblemente menos de 1 Ω, medida en la dirección Z según el método de prueba descrito más adelante.

Por tanto, en un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un proceso de aumentar la temperatura de un preimpregnado según la presente invención por debajo de aquella a la que se produce el curado, pero suficiente para reducir la viscosidad de la resina en el preimpregnado, y durante una duración suficiente para permitir que una proporción de las fibras libres migren a la capa externa de resina.

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

La Figura 1 es una representación esquemática de una disposición de barras extendedoras.

La Figura 2 es una representación esquemática de otra disposición de barras extendedoras.

La Figura 3 es una imagen de una sección transversal a través de un laminado curado constituido por hojas de preimpregnado según la presente invención.

Las Figuras 4a a 4d son imágenes de secciones transversales a través de un laminado curado hecho de hojas de preimpregnado según la presente invención.

Las Figuras 5a a 5d son imágenes de secciones transversales a través de un laminado curado hecho de hojas de preimpregnado fuera del alcance de la invención.

**Ejemplos**

**Método de prueba de resistencia de laminados compuestos**

Se preparar 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 de tres a cuatro) para prueba del panel que son de 36 mm x 36 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 hoja pelable durante el curado.

Debe evitarse un lijado en exceso ya que este penetrará más allá de la primera hoja. Las caras cuadradas se recubren entonces con un metal eléctricamente conductor, normalmente una capa delgada de oro por medio de un pulverizador. Cualquier oro o metal en los lados de las muestras debe eliminarse mediante lijado antes de las pruebas. Se requiere que el recubrimiento de garantice un resistencia al contacto baja.

Una fuente de potencia (unidad de suministro de potencia 30 V/2 A programable TT*i* EL302P, Thurlby Thandar Instruments, Cambridge, R.U.) que puede variar tanto el voltaje como la corriente se usa para determinar la resistencia. La muestra se pone en contacto con los electrodos (trenzas de cobre estañado) de la fuente de potencia y se mantiene en su sitio usando una pinza (garantizar que los electrodos no se tocan entre sí o entran en contacto con otras superficies metálicas ya que esto dará un resultado falso). Garantizar que la pieza tiene un recubrimiento o una capa no conductora para impedir un vía eléctrica desde una trenza a la otra. Se aplica una corriente de un amperio y se anota el voltaje. Usando la ley de Ohm, entonces pueden calcularse la resistencia (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.

**Ejemplo 1**

Se hizo pasar una lámina continua de fibras unidireccionales de carbono a través de la disposición de rodillos mostrada en la figura 1. Los rodillos tienen una superficie de cromo con una rugosidad superficial $R_a$ muy baja de menos de 1,0 micrómetros. Los rodillos se fijaron de una manera no rotatoria.

Las fibras de carbono se impregnaron entonces con una formulación de resina epoxi que comprende partículas de poliamida en una única etapa, produciendo un preimpregnado que tiene una capa de fibras de carbono impregnadas de resina y una capa externa de resina que comprende las partículas de poliamida.

Los preimpregnados se cortaron entonces a tamaño y se apilaron conjuntamente en una disposición 0/90 simétrica desde el centro, con 12 hojas. Entonces se curaron calentando hasta que se curaron completamente.

El laminado curado resultante se sometió entonces a prueba para determinar su conductividad eléctrica según el método anterior.

Posteriormente, los rodillos marcados con A y B se intercambiaron por rodillos de carburo de tungsteno que tienen superficies rugosificadas de 3,0 micrómetros y 6,0 micrómetros en una variedad de combinaciones y laminados compuestos hechos y sometidos a prueba de la misma manera.

Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

| **Barra extendedora A** | **Barra extendedora B** | **Resistencia eléctrica, ohmios** |
|---|---|---|
| Lisa | Lisa | 1,47 |
| Rugosa, 6 µm | Lisa | 0,87 |
| Rugosa, 3 µm | Lisa | 0,96 |
| Rugosa, 6 µm | Rugosa, 3 µm | 0,47 |

Puede verse claramente el efecto drástico de proporcionar barras extendedoras rugosificadas sobre la resistencia eléctrica del laminado curado final.

**Ejemplo 2**

Se hizo pasar una lámina continua de fibras unidireccionales de carbono a través de la disposición de rodillos mostrada en la figura 2. Los rodillos tienen una superficie de cromo con una rugosidad superficial $R_a$ muy baja de menos de 1,0 micrómetros. Se permitió que los rodillos rotaron libremente.

Las fibras de carbono se impregnaron entonces con una formulación de resina epoxi que comprende partículas de poliamida en una única etapa, produciendo un preimpregnado que tiene una capa de fibras de carbono impregnadas de resina y una capa externa de resina que comprende las partículas de poliamida.

Los preimpregnados se cortaron entonces a tamaño y se apilaron conjuntamente en una disposición 0/90, simétrica desde el centro con 12 hojas. Entonces se curaron calentando hasta que se curaron completamente.

El laminado curado resultante se sometió entonces a prueba para determinar su conductividad eléctrica según el método anterior.

Posteriormente, los rodillos marcados con A y B y C se intercambiaron por rodillos de carburo de tungsteno que tienen superficies rugosificadas de 3,0 micrómetros y 6,0 micrómetros en una variedad de combinaciones y laminados compuestos hechos y sometidos a prueba de la misma manera. Algunos de los laminados también se sometieron a prueba para determinar su rendimiento mecánico;

Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

| **A** | **B** | **C** | **Resistencia eléctrica, ohmios** | **ILSS (88MPa)** | **Tracción multiángulo (1240 MPa)** | **UTS (2980 MPa)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Lisa | Lisa | Lisa | 3,8 | 93 | 1154 | 2676 |
| 6 µm | Lisa | Lisa | 1,1 | 106 | 1159 | 2518 |
| 6 µm | 8 µm | Lisa | 1,0 | - | - | - |
| 6 µm | 8 µm | 9 µm | 1,05 | 98 | 1173 | 2704 |
| 9 µm | Lisa | Lisa | 1,2 | - | - | - |
| 9 µm | 8 µm | Lisa | 0,8 | - | - | - |

Puede verse claramente el efecto drástico de proporcionar barras extendedoras rugosificadas sobre la resistencia eléctrica del laminado curado final. Una rotura adicional de una proporción de las fibras estructurales no tiene un efecto medible sobre el rendimiento mecánico.

El laminado producido con la barra extendedora A a 6 micrómetros se seccionó y se tomó una imagen de su sección transversal, tal como se muestra en la Figura 3. La Figura 3 muestra claramente la presencia de filamentos libres en la capa intermedia del laminado.

Las Figuras 4a a 4d muestran imágenes adicionales de una muestra de secciones transversales, a una variedad de escalas, de laminados producidos con barras extendedoras rugosas tal como se muestra en la tabla 2. Puede verse claramente la presencia de filamentos libres en la capa intermedia.

Las Figuras 5a a 5d muestran imágenes de una muestra de secciones transversales, a una variedad de escalas, de laminados producidos con barras extendedoras lisas tal como se muestra en la tabla 2. No pueden verse filamentos en la región de capa intermedia.

**REIVINDICACIONES**

1.- Un preimpregnado que comprende

a. una capa estructural de fibras conductoras que comprende resina termoendurecible en los intersticios, y

b. una primera capa externa de resina que comprende resina termoendurecible, y

c. una población de eléctricamente filamentos libres conductores ubicada en la interfase entre la capa estructural y la capa de resina externa que, cuando se cura a temperatura elevada, produce un material compuesto curado que comprende una capa estructural curada de fibras conductoras empaquetadas y una primera capa externa de resina curada, la capa externa de resina curada, que comprende una proporción de la población de filamentos libres conductores dispersados en la misma,

en el que

dos de tales preimpregnados tendidos conjuntamente, con la primera capa externa de resina de un preimpregnado sobre la capa externa de resina del otro preimpregnado, forman una capa intercalada de resina entre las dos capas de fibras eléctricamente conductoras y en el que los filamentos libres forman contactos eléctricos entre los mismos e interconectan la capa intermedia.

2.- Un preimpregnado según la reivindicación 1, en el que los filamentos libres tienen 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.

3.- Un preimpregnado según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que las fibras eléctricamente conductoras son unidireccionales.

4.- Un preimpregnado según la reivindicación 3, en el que los filamentos libres se generan rompiendo puntos de adhesión entre fibras estructurales y rompiendo fibras estructurales para dar longitudes más cortas.

5.- Un preimpregnado según la reivindicación 4, en el que los filamentos libres se generan mediante una rotura única en una fibra unidireccional para formar fibras unidireccionales de rotura única, en el que la rotura única permite que el filamento libre migre con respecto a un punto de anclaje.

6.- Un preimpregnado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material particulado está dispersado dentro de la capa de resina externa o capa intermedia.

7.- Un preimpregnado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los filamentos libres son del mismo material que las fibras estructurales.

8.- Un material compuesto curable que puede obtenerse mediante el proceso de curar un preimpregnado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, mediante exposición a temperatura elevada, y opcionalmente presión elevada.

9.- Un material compuesto curable según la reivindicación 8, en el que la capa externa de resina comprende desde el 1 hasta el 15% en peso de filamentos libres, preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso.

10.- Un proceso para producir un preimpregnado, comprendiendo el proceso hacer pasar una lámina de fibras eléctricamente conductoras a un medio de rotura de fibras para provocar que una proporción de las fibras en una cara externa de la lámina pasen a ser filamentos libres y posteriormente impregnar la lámina con resina termoendurecible y generar una capa externa de resina que comprende resina termoendurecible en contacto con la cara externa de la lámina que comprende los filamentos libres.

11.- Un proceso según la reivindicación 10, en el que las fibras conductoras son fibras unidireccionales y el medio de rotura implica hacer pasar las fibras por una superficie de abrasión, provocando de ese modo la rotura de una proporción de las fibras en la cara externa que pasa en contacto con la superficie de abrasión, mientras que las fibras que no están en contacto con la superficie de abrasión permanecen sin romper.

12.- Un proceso según la reivindicación 11, en el que desde el 0,5 hasta el 5,0% en peso de las fibras se rompen en al menos un sitio.

13.- Un proceso según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que la superficie de abrasión es la superficie de una barra extendedora.

14.- Un proceso según la reivindicación 13, en el que 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 la secuencia.

15.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, que implica hacer pasar la lámina de fibras eléctricamente conductoras a 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 filamentos libres.

16.- Un proceso según la reivindicación 15, en el que al menos dos barras extendedoras comprenden superficies de abrasión, cada una en contacto con cada una de las caras externas de la lámina de fibras conductoras.

17.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en el que la superficie abrasiva tiene una rugosidad $R_a$ de al menos 1,5 micrómetros, más preferiblemente al menos 2,5 micrómetros.

18.- Un proceso de aumento de la temperatura de un preimpregnado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, por debajo de aquella a la que se produce el curado pero suficiente para reducir la viscosidad de la resina en el preimpregnado, y durante una duración suficiente para permitir que una proporción de los filamentos libres migre a la capa externa de resina.

**Fig. 1**

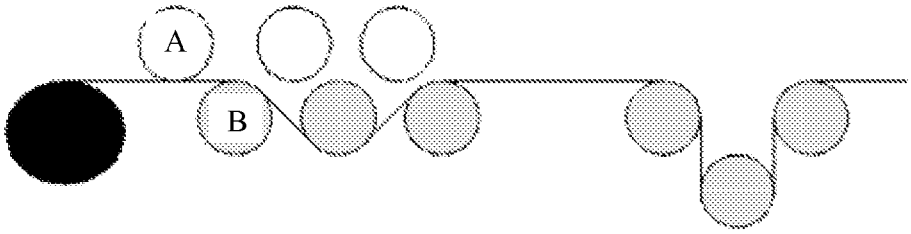


**Fig. 2**

**Fig. 3**

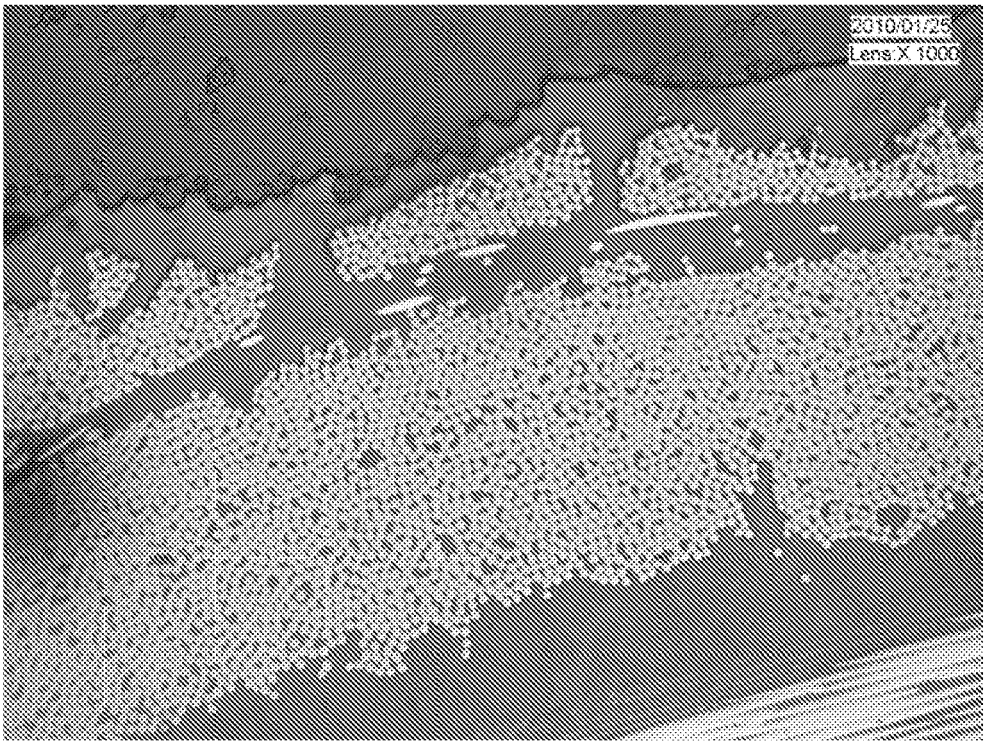

**Fig 4a**

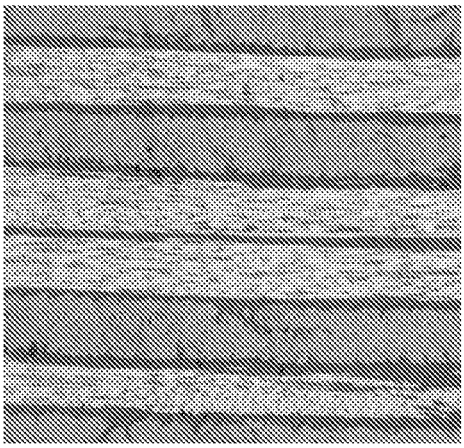

**Fig 4b**

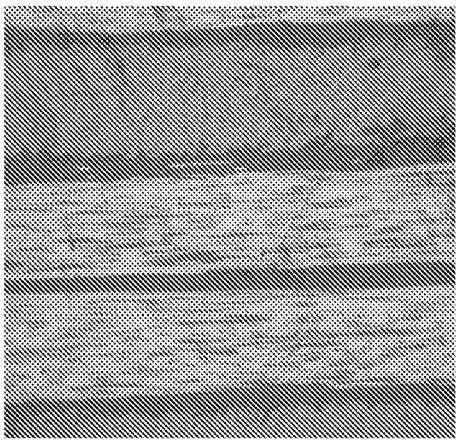

**Fig 4c**

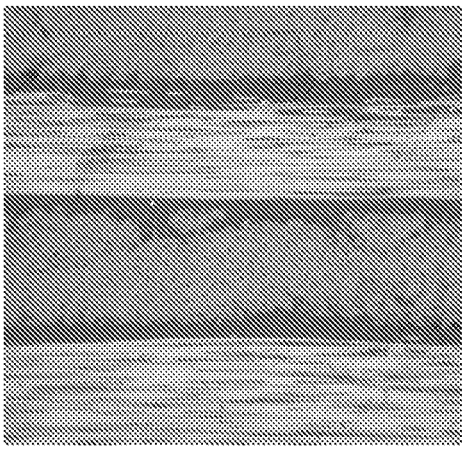

**Fig 4d**

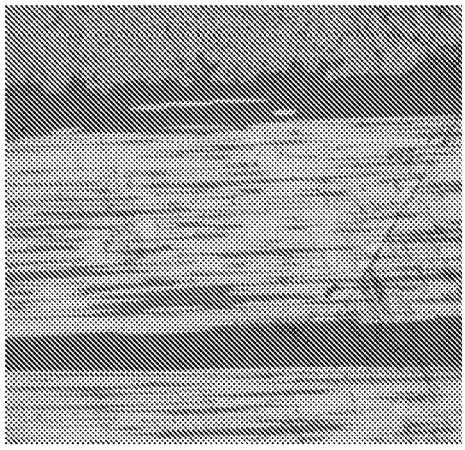

**Fig 5a**

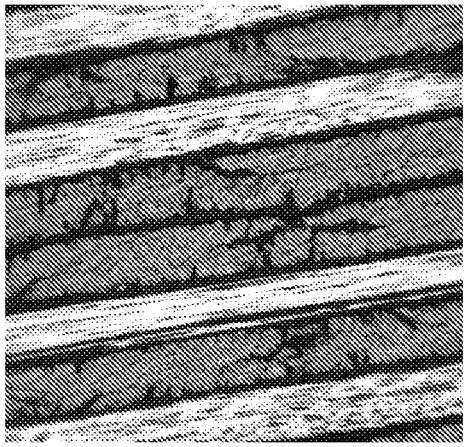

**Fig 5b**

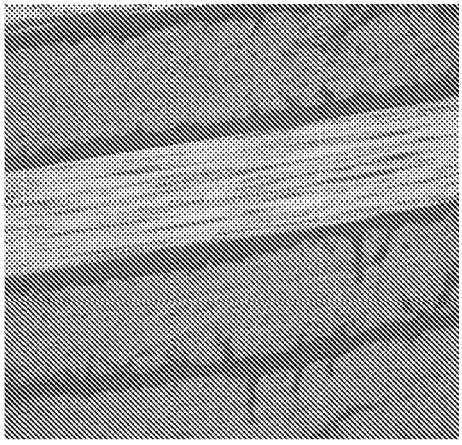

**Fig 5c**

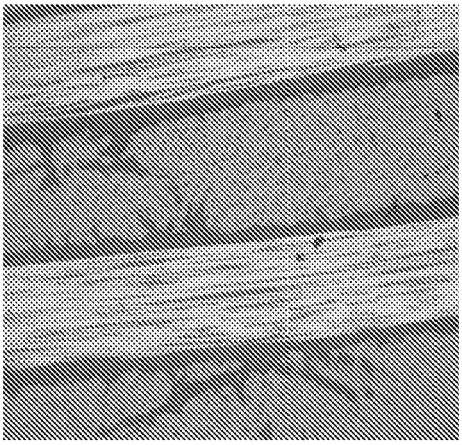
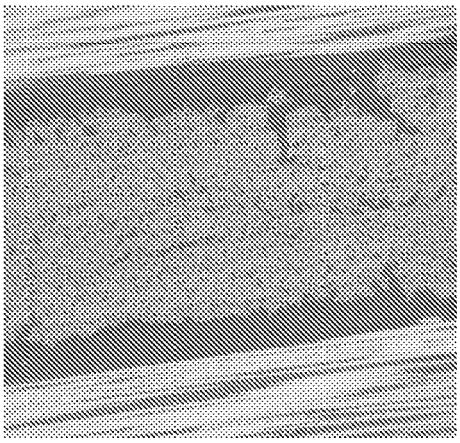
**Fig 5d**