

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 668**

51 Int. Cl.:

| | |
|--------------------|-----------|
| B29C 70/08 | (2006.01) |
| B29C 70/88 | (2006.01) |
| B29B 11/16 | (2006.01) |
| B29C 70/12 | (2006.01) |
| B29C 70/20 | (2006.01) |
| B29K 307/04 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2013 PCT/FR2013/050690**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13150223**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2013 E 13719942 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2834060**

54 Título: **Material con propiedades de conductividad mejoradas para la realización de piezas compuestas en asociación con una resina**

30 Prioridad:

02.04.2012 FR 1252979

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

23.03.2020

73 Titular/es:

**HEXCEL REINFORCEMENTS (100.0%)
45 rue de la Plaine
01120 Dagneux, FR**

72 Inventor/es:

**BERAUD, JEAN-MARC y
VIARD, ANDRÉA**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 749 668 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

Material con propiedades de conductividad mejoradas para la realización de piezas compuestas en asociación con una resina.

5

La presente invención se refiere al campo técnico de los materiales de refuerzo, denominados "secos", adecuados para la constitución de piezas compuestas en asociación con una resina termoendurecible o termoplástica que se difundirá dentro de este tipo de materiales para la constitución de la pieza compuesta final. Más precisamente, la invención se refiere a un nuevo material intermedio a base de capas unidireccionales de fibras de carbono, que combina propiedades en términos de resistencia mecánica y de conductividad eléctrica satisfactorias, adecuado para la elaboración de piezas compuestas por inyección o infusión ulterior de resina termoendurecible, termoplástica, o de una mezcla de este tipo de resinas, así como a un procedimiento de fabricación de piezas compuestas a partir de dicho material, y a las piezas compuestas así obtenidas.

10

15

La fabricación de piezas o de artículos compuestos, es decir que comprenden, por un lado, uno o varios refuerzos o capas fibrosas y, por otro lado, una matriz principalmente de tipo termoendurecible ("resina") y que puede incluir unos termoplásticos se puede realizar, por ejemplo, mediante un procedimiento denominado "directo" o "LCM" (del inglés "Liquid Composite Moulding"). Un procedimiento directo se define por el hecho de que se utilizan uno o varios refuerzos fibrosos en estado "seco" (es decir sin la matriz final), utilizándose la resina o matriz separadamente, por ejemplo por inyección en el molde que contiene los refuerzos fibrosos (procedimiento "RTM", del inglés Resin Transfer Moulding), por infusión a través del grosor de los refuerzos fibrosos (procedimiento "LRI", del inglés "Liquid Resin Infusion" o procedimiento "RFI", del inglés "Resin Film Infusion) o también por recubrimiento/impregnación manual con rodillo o pincel, sobre cada una de las capas unitarias de refuerzo fibroso, aplicadas de manera sucesiva sobre la forma.

20

25

Para los procedimientos RTM, LRI o RFI, es preciso, en general, en primer lugar fabricar una preforma fibrosa de la forma del artículo acabado deseado, y después impregnar esta preforma con una resina. La resina se inyecta o se infunde por diferencial de presiones en temperatura y después, una vez que toda la cantidad de resina necesaria esté contenida en la preforma, se lleva el conjunto a una temperatura más elevada para realizar el ciclo de polimerización/reticulación y provocar así su endurecimiento.

30

Las piezas compuestas utilizadas en la industria automovilística, aeronáutica o naval, están sometidas en particular a unas exigencias muy estrictas, en particular en términos de propiedades mecánicas. Para ahorrar en carburante, la industria aeronáutica ha sustituido numerosos materiales metálicos por materiales compuestos que son más ligeros. Además, numerosos controles de vuelo hidráulicos son sustituidos por unos controles electrónicos, siempre en aras de ganancia de peso.

35

La resina que se asocia posteriormente, en particular por inyección o infusión, a las capas unidireccionales de refuerzo, cuando tiene lugar la realización de la pieza, puede ser una resina termoendurecible, por ejemplo de tipo epoxi. Para permitir un flujo correcto a través de una preforma constituida por un apilamiento de diferentes capas de fibras de carbono, esta resina es, generalmente, muy fluida, por ejemplo de una viscosidad del orden de 50 a 200 Pa.s. a temperatura de infusión/inyección. El principal inconveniente de este tipo de resina es su fragilidad, después de la polimerización/reticulación, lo cual provoca una baja resistencia al impacto de las piezas compuestas realizadas.

40

45

Con el fin de resolver este problema, se ha propuesto en los documentos de la técnica anterior asociar las capas unidireccionales de fibras de carbono a unas capas intermedias a base de resina, y en particular a un velo de fibras termoplásticas. Estas soluciones están descritas en particular en las solicitudes de patente o en las patentes EP 1125728, US 6828016, WO 00/58083, WO 2007/015706, WO 2006/121961 y US 6,503,856. En la solicitud de patente FR 2924049, esta resina está asociada por co-tejido o co-trenzado a unas capas de refuerzo de fibras secas tejidas o trenzadas; estando las capas de refuerzo dispuestas a uno y otro lado de la capa estructural realizada de fibras unidireccionales. La adición de esta capa de resina intermedia, tal como un velo, permite mejorar las propiedades mecánicas al ensayo de compresión después del impacto (CAI), ensayo utilizado de manera habitual para caracterizar la resistencia de las estructuras al impacto.

50

55

La solicitante ha propuesto asimismo en las solicitudes de patente anteriores WO 2010/046609 y WO 2010/061114, unos materiales intermedios particulares que comprenden una capa de fibras unidireccionales, en particular de carbono, asociada por adhesión, sobre cada una de sus caras, a un velo de fibras termoplásticas (también denominado no-tejido), así como su procedimiento de elaboración.

60

Dichos materiales compuestos están constituidos por capas de carbono y por capas de material termoendurecible o termoplástico. La fibra de carbono es conductora de electricidad, a diferencia de los materiales termoendurecibles o termoplásticos. El apilamiento de estos dos materiales es, por lo tanto, un apilamiento de materiales conductores y de materiales aislantes. La conductividad eléctrica transversal es, por lo tanto, casi nula debido a la presencia de capas de resina.

65

Ahora bien, para disipar la energía aportada por el paso de rayos sobre el fuselaje o la superficie de sustentación (alas) y asegurar también la función de retorno de corriente, la conductividad eléctrica transversal de las piezas compuestas utilizadas en aeronáutica debe ser importante. Como las reservas de carburante están situadas en las alas de los aviones, es primordial llegar a disipar la energía eléctrica y, por lo tanto, tener una buena conductividad según el eje ortogonal a la superficie de la pieza, eje denominado z. En estructura aeronáutica, la conductividad eléctrica se aportaba, hasta ahora, por el material en sí, que era mayoritariamente a base de aluminio. Como los nuevos modelos de aviones integran cada vez más materiales compuestos, mayoritariamente a base de carbono, se ha vuelto indispensable aportar una conductividad suplementaria para asegurar las funciones de retorno de corriente y de resistencia a los rayos. Esta conductividad se aporta actualmente sobre piezas compuestas a base de fibras de carbono por la utilización local de cintas o trenzas metálicas que unen las piezas entre sí. Este tipo de solución aumenta considerablemente la masa y el coste de la solución compuesta, y no es por lo tanto satisfactoria.

Con el objetivo de proporcionar unos materiales que presentan una buena conductividad eléctrica, la solicitud de patente US 2003/0008125 prevé asociar una napa de fibras unidireccionales de carbono con un no tejido de carbono y asegurar su unión gracias a una capa termoplástica. La capa termoplástica sirve para impregnar las capas de carbono. El material descrito, debido en particular a la utilización de una capa termoplástica no porosa y de la ausencia de precisión en cuanto a la cantidad de resina termoplástica presente, no es adecuado para ser utilizado en unos procedimientos directos tales como los descritos anteriormente.

La solicitud de patente WO 99/21697 prevé también asociar unas napas unidireccionales de carbono a unos no tejidos de carbono, pero únicamente con el objetivo de proponer unos materiales adecuados para los procedimientos directos. Para ello, la asociación entre las diferentes capas está asegurada por una rejilla realizada en un material polimerizable, es decir termoendurecible, de manera que limite la cantidad de material polimerizable presente del 6 al 12% en masa de la masa total del material.

En este contexto, la presente invención se refiere a un material adecuado para la realización de piezas compuestas mediante un procedimiento en el que se difunde una matriz termoplástica o termoendurecible externa dentro de dicho material, que comprende por lo menos una napa de fibras de carbono unidireccionales asociada, sobre por lo menos una de sus caras, a por lo menos un componente conductor. Dicho componente conductor está asociado o integrado a una capa permeable de un material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplásticos y termoendurecibles, presentándose dicha capa permeable en forma de un tejido, de un polvo, de una película porosa, de un tejido de punto o, preferentemente, de un no tejido. Dicha capa permite al mismo tiempo dejar pasar la resina que será inyectada o infundida en la realización posterior de una pieza compuesta.

En el marco de la invención, preferentemente, cada napa de fibras de carbono unidireccionales presente dentro del material está unida a por lo menos un componente conductor que está asociado o integrado a una capa permeable de un material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, presentándose dicha capa permeable en forma de un tejido, de un polvo, de una película porosa, de un tejido o, preferentemente, de un no tejido.

Puesto que este material está destinado a la realización de piezas compuestas por procedimiento directo, el material según la invención no contiene más del 10% de material termoplástico o de materiales termoplástico y termoendurecible, y en particular la cantidad de material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible representa del 0,5 al 10% de la masa total del material.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de fabricación de una pieza compuesta caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- a) disponer de por lo menos un material según la invención,
- b) difundir, por infusión o inyección, una resina termoendurecible, una resina termoplástica o una mezcla de tales resinas, dentro del o de los materiales,
- c) consolidar la pieza deseada mediante una etapa de polimerización/reticulación, según un ciclo definido en temperatura y a presión, seguido de un enfriamiento.

Los materiales, procedimientos y piezas compuestas de acuerdo con la invención se describen de manera detallada en la descripción siguiente, haciendo referencia a las figuras adjuntas.

La figura 1 es una vista esquemática en sección de un ejemplo de material de acuerdo con la invención.

Las figuras 2A y 2B son respectivamente unas vistas esquemáticas por arriba y en sección según el plano P1 de otro ejemplo de material de acuerdo con la invención.

Las figuras 3A, 3B y 3C son respectivamente unas vistas esquemáticas por arriba y en sección según el plano P2 de un ejemplo de material de acuerdo con la invención que utiliza unos hilos conductores.

Las figuras 4A y 4B son respectivamente unas vistas esquemáticas por arriba y en sección según el plano P3 de otro ejemplo de material de acuerdo con la invención, que utiliza unos hilos conductores.

5 Las figuras 4C a 4E son unas figuras análogas a la figura 4B que muestran otros posicionamientos de los hilos conductores.

10 La invención prevé asociar una napa de fibras unidireccionales de carbono a por lo menos un componente conductor que asegura una conducción eléctrica. Este componente conductor puede presentarse en particular en forma de partículas, de fibras cortas o de hilos. El componente conductor puede estar realizado en un material conductor o sólo su superficie puede estar realizada en un material conductor. Por fibras cortas, se entiende fibras de menos de 1 milímetro de longitud. El material conductor está, por ejemplo, constituido por carbono, por grafito, por níquel, por oro, por platino, por paladio, por plata, por cobre o por cobalto. En el marco de la invención, las partículas o las fibras conductoras pueden estar constituidas por una amplia variedad de materiales, tales como vidrio metalizado, carbono, carbono metalizado, grafito, polímeros metalizados, fibras metálicas y mezclas de éstos. Se preferirán las fibras de carbono, en particular de 20 a 200 micrómetros de largo.

20 La o las napas de fibras de carbono unidireccionales y el o los componentes conductores presentes en el material pueden estar unidos por costura, por tricotado, por un adhesivo o por termoligadura. En los materiales según la invención, la asociación entre la napa unidireccional y los componentes conductores se puede realizar de manera discontinua, por ejemplo únicamente en algunos puntos o zonas, o se puede realizar según una unión calificada de continua, que se extiende sobre la totalidad de la superficie de la napa o de los componentes conductores. La asociación entre napa unidireccional y componentes conductores se puede llevar a cabo por medio de una capa adhesiva, por ejemplo seleccionada de entre los adhesivos epóxicos, adhesivos poliuretano, los pegamentos termoendurecibles, los adhesivos a base de monómero polimerizables, los adhesivos acrílicos estructurales o acrílicos modificados, los adhesivos "holt-melt".

30 En el marco de la invención, el componente conductor está asociado o integrado a un material termoplástico o a una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible. En el caso de la utilización de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, la materia termoendurecible representará, preferentemente, menos del 50% de la masa total de la mezcla, y por ejemplo menos del 20%. De manera preferida, la unión entre napa unidireccional y componentes conductores se llevará a cabo por medio de este material termoplástico. La relación másica componente conductor/material termoplástico o componente conductor/materiales termoplástico y termoendurecible es, por ejemplo, del 0,3 al 50%, preferentemente del 0,5 al 5%. Estas relaciones más bajas permiten limitar la aportación de materiales que no funcionan mecánicamente y que tienden a sobrecargar la estructura. Se buscará, por lo tanto, un porcentaje de componente conductor más bajo para una conductividad dada.

40 El material termoplástico o la mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible forma una capa permeable. En el marco de la invención, se preferirá utilizar una capa permeable constituida por un material termoplástico únicamente, incluso por una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, en lugar de una capa permeable de un material termoendurecible. En efecto, la utilización de material termoendurecible no polimerizado hace uso de materiales perecederos y necesita un almacenamiento a temperaturas del orden de -18°C para prolongar su duración de vida útil, inconveniente que no presentan los materiales termoplásticos.

45 Esta capa se califica de permeable ya que debe dejar pasar la resina termoendurecible o termoplástica que será difundida en la realización de la pieza compuesta y que debe penetrar en todo el volumen de la pieza. Cada conjunto capa permeable + componente(s) conductor(es) tendrá, preferentemente, un factor de apertura que se sitúa en el intervalo que va del 30 al 99%, preferentemente en el intervalo que va del 40 al 70%. El factor de apertura se puede definir como la relación entre la superficie no ocupada por el material y la superficie total observada, cuya observación se puede realizar por encima del material con una iluminación por debajo de este último. Se puede medir, por ejemplo, según el método descrito en la solicitud WO 2011/086266 y se expresará en %. Por conjunto capa permeable + componente(s) conductor(es), se entiende la parte del material que corresponde al (a los) componente(s) conductor(es) asociado(s) o integrado(s) al material termoplástico o a la mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible situada sobre una cara de una napa unidireccional o entre dos napas unidireccionales.

60 Dicha capa permeable se presenta en forma de un tejido, de un polvo, de una película porosa o, preferentemente, de un no tejido. De manera ventajosa, cada conjunto capa permeable + componente(s) conductor(es) tiene una densidad superficial en el intervalo que va de 0,5 a 30 g/m², preferentemente en el intervalo que va de 1 a 15 g/m². Dicha densidad superficial permite reducir la masa de materia que no tiene una función de refuerzo, que no funciona mecánicamente de manera directa. Esta masa bastante reducida está asociada también a un grosor bastante reducido, lo cual permite optimizar el grosor del material final.

65 Cada conjunto capa permeable + componente(s) conductor(es) tiene, por ejemplo, un grosor de 5 a 30 micrones, preferentemente de 5 a 20 micrones. El grosor total del material según la invención depende del grosor del refuerzo,

por lo tanto directamente de su estructura textil que, en el caso de la invención, es una napa de fibras unidireccionales, pero también del grosor de la capa permeable. Seleccionando los componentes conductores y las capas permeables para obtener tal grosor, el experto en la materia podrá optimizar la tasa volúmica de fibras que se obtendrá mediante los procedimientos directos que utilizan la infusión o la inyección de resina. En efecto, particularmente cuando se utiliza el procedimiento de infusión, es importante obtener una Tasa volúmica de Fibras en el intervalo del 55% al 70%, lo cual podrá obtenerse en particular con este tipo de grosores para las capas permeables.

En el marco de la presente invención, los grosores y los gramajes se determinan, por ejemplo, según las técnicas descritas en la solicitud de patente WO 2010/046609.

Además, es importante, en el apilamiento de varias capas de materiales según la invención, obtener un grosor de preforma similar al grosor final de la pieza terminada inyectada o infundida con resina. Para hacer esto, el grosor que corresponde a los componentes conductores y al material termoplástico o a la mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible deberá también ser lo más reducido posible.

De manera preferida, la o las napas de fibras de carbono unidireccionales y el o los componentes conductores presentes en el material están unidos gracias al material termoplástico o a la mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible por termoligadura.

En particular, son posibles las siguientes disposiciones de los componentes conductores y del material termoplástico o de la mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, con respecto a las napas unidireccionales:

- Según un primer modo de realización, el componente conductor puede presentarse en forma de partículas o fibras conductoras repartidas en una matriz termoplástica, o en una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, que forma un tejido, un tejido de punto o, preferentemente, un no-tejido. Dichas partículas conductoras pueden presentarse en forma de nanoesferas, nanotubos, etc. Es posible, en particular, utilizar polvo de carbono o fibras de carbono. La relación másica partículas conductoras/polímero termoplástico o partículas conductoras/mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible será, en particular, del 0,3 al 5% y la relación másica fibras conductoras/polímero termoplástico o fibras conductoras/mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible será, en particular, del 1% al 50%. Estas diferencias de porcentajes se explican por las restricciones en términos de viscosidad del material (material termoplástico o materiales termoplástico y termoendurecible + componentes conductores) utilizado para realizar las fibras constitutivas del tejido o no-tejido. La figura 1 ilustra este modo de realización en el que una napa **1** de fibras unidireccionales **2** de carbono está asociada sobre cada una de sus caras mayores **1a** y **1b** a un no-tejido **3a** y **3b** de fibras **6** constituidas por una matriz termoplástica **4** en la que están repartidas unas nanopartículas **5** de carbono.

- Según un segundo modo de realización, el componente conductor puede estar dispuesto de manera adyacente a una capa de material termoplástico, o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible. En este caso, en el que el componente conductor está dispuesto en la superficie de una capa de material termoplástico, o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, es particularmente importante que la capa de material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible presente un factor de apertura suficiente, tal como se ha mencionado anteriormente, para permitir que los componentes conductores se toquen y aseguren así una conductividad transversal dentro de un apilamiento que comprende diferentes napas de fibras de carbono unidireccionales, en particular cuando este último está sometido a una presión de 1 bar. El componente conductor puede estar dispuesto entre una napa de fibras de carbono unidireccionales y una capa de material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible o bien una capa de material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible puede estar dispuesta entre una napa de fibras de carbono unidireccionales y el componente conductor. En este caso, el componente conductor podrá estar en forma de partículas o de fibras conductoras, de un depósito metálico conductor o bien de hilos conductores. El componente conductor puede ser depositado directamente sobre la napa de fibras de carbono unidireccionales, estando una capa de material termoplástico de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible depositada sobre este último. Esta capa de material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible asegura, preferentemente, la unión entre el componente conductor y la napa de fibras de carbono unidireccionales. Es también posible que el componente conductor sea depositado sobre por lo menos una parte de la superficie de la capa termoplástica o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible que puede ser en particular un tejido o, preferentemente un no-tejido, de fibras termoplásticas o de fibras termoplásticas y termoendurecibles en mezcla. En este caso, la capa termoplástica o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible se intercalará entre los componentes conductores y la napa de fibras de carbono unidireccionales.

Cuando se utiliza un depósito metálico conductor, éste puede estar realizado mediante cualquier

procedimiento apropiado, tal como un depósito en fase vapor, una sinterización, un depósito al vacío, una pulverización catódica o un depósito electrolítico. El depósito metálico puede, por ejemplo, ser realizado a razón de 0,5 a 5 g/m². Es posible también realizar los depósitos metálicos en la superficie según unas líneas continuas, ondas o según otros motivos. Preferentemente, se establecerá un contacto entre los diferentes motivos, por ejemplo, por la utilización de líneas cruzadas, de manera que se asegure una conductividad en por lo menos una dirección. Preferentemente, se realizará un depósito metálico, de manera que recubra por lo menos el 5% de la superficie sobre la cual se deposita, y preferentemente por lo menos del 10 al 40% de esta superficie, y en particular del 10 al 60% de esta superficie, y creará, preferentemente, una red conductora continua. Es posible también obtener una metalización según unas líneas paralelas, y obtener un cruce de las líneas en un apilamiento de varios materiales según la invención y obtener así una conductividad transversal dentro del apilamiento. Preferentemente, la metalización se realiza según por lo menos una serie de líneas paralelas entre sí, pero no paralelas a la dirección de las fibras de la o de las capas unidireccionales más próximas, y preferentemente según por lo menos dos series de líneas paralelas secantes. Se pueden utilizar estas mismas configuraciones de líneas paralelas cuando se utilizan unos hilos conductores. Dichos hilos conductores podrán presentar un título individual, por ejemplo de 5 dTex a 100 dTex y, preferentemente, de 20 a 80 dTex. Dichos hilos conductores, por ejemplo realizados en grafito o en un metal, presentarán, preferentemente, una resistividad lineal relativamente baja, preferentemente de 10⁻³ a 10⁹ Ω/cm, y preferentemente de 10⁻³ a 10² Ω/cm.

Al igual que en el caso de un depósito metálico, los hilos conductores serán depositados de manera que recubran por lo menos el 5% de la superficie sobre la cual se depositan, y preferentemente por lo menos del 10 al 40% de esta superficie y crearán, preferentemente, una red conductora continua.

Las **figuras 2A y 2B** ilustran un modo de realización en el que está dispuesta sobre un no-tejido **10**, depositado a su vez sobre una napa **2** de fibras de carbono unidireccionales, una serie de hilos conductores **11** paralelos entre sí, pero que forman un ángulo con la napa unidireccional de fibras de carbono, que es de 50° en el ejemplo ilustrado. La **figura 2B** presenta dicho material **I** que comprende una única napa de fibras de carbono unidireccionales asociada sobre cada una de sus caras a un no-tejido **10** y a un componente conductor **11**. En la realización de un apilamiento, los materiales **I** estarán dispuestos de manera que los hilos conductores de dos materiales sucesivos se crucen, y obtener así una conductividad transversal dentro del apilamiento.

Las **figuras 3A, 3B y 3C** ilustran otro modo de realización en el que está dispuesta sobre un no-tejido **10**, depositado a su vez sobre una napa **2** de fibras de carbono unidireccionales, una serie de hilos conductores **11** paralelos entre sí, pero que forman un ángulo con la napa unidireccional de fibras de carbono, que es de 50° en el ejemplo ilustrado, como en el caso de la **figura 2A**. Pero, de manera adicional, se deposita también un hilo conductor **12** que se extiende paralelamente a las fibras de la napa unidireccional **2** de carbono.

Las **figuras 4A y 4B** ilustran otro modo de realización en el que están dispuestas sobre un no tejido **10**, depositado a su vez sobre una napa **2** de fibras de carbono unidireccionales, dos series de hilos conductores **13** y **14** paralelos entre sí en cada serie. Los hilos conductores **13** y **14** de estas dos series son secantes y forman cada uno un ángulo con la napa unidireccional de fibras de carbono, que es, respectivamente, de +50° y de -50° en el ejemplo ilustrado. Es posible también, como se presenta en la **figura 4C**, que los hilos conductores **13** y **14** estén posicionados entre los no-tejidos **10** y la napa **2** de fibras unidireccionales. La **figura 4D** ilustra otro modo de realización en el que, en la cara **1a** de la napa, los hilos conductores **13** están posicionados entre el no-tejido **10** y la napa **2** de fibras unidireccionales, y los hilos conductores **14** están posicionados sobre el no-tejido **10** mientras que sobre la cara **1b**, los hilos conductores **14** están posicionados entre el no-tejido **10** y la napa **2** de fibras unidireccionales y los hilos conductores **13** están posicionados sobre el no-tejido **10**. La **figura 4E** ilustra otro modo de realización en el que, en la cara **1a** de la napa, unos hilos conductores **13** están posicionados entre el no-tejido **10** y la napa **2** de fibras unidireccionales, mientras que en la cara **1b**, unos hilos conductores **14** están posicionados sobre el no-tejido **10**. Como en los casos anteriores, los hilos conductores **13** y **14** son paralelos entre sí en cada serie, pero los hilos conductores **13** y **14** de estas dos series son secantes y los hilos conductores de cada serie forman un ángulo con la napa unidireccional de fibras de carbono.

Todas estas variantes se presentan en el caso de un material que comprende sólo una napa unidireccional de fibras de carbono, estando este material destinado a ser apilado, pero se aplican también a un material que comprende varias capas unidireccionales de fibras de carbono entre las cuales están intercalados unos componentes conductores y unas capas de material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible.

- Según un tercer modo de realización, el componente conductor puede presentarse también en forma de partículas, tales como polvo de carbono, o de fibras cortas tales como fibras de carbono, en mezcla con un polvo de un material termoplástico, o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible. La relación másica partículas conductoras/polímero termoplástico o partículas conductoras/mezcla de

5 materiales termoplástico y termoendurecible será, en particular, del 0,3% al 20% y la relación másica fibras conductoras/polímero termoplástico o fibras conductoras/mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible será, en particular, del 5% al 20%. En este caso, la mezcla componente conductor/polvo de un material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible será depositada directamente en la superficie de la napa de fibras unidireccionales.

10 De manera preferida, la o las capas permeables de material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible presentes en el material están en forma de un no-tejido, lo cual permite conferir unas propiedades mecánicas mejoradas a la pieza compuesta final obtenida. Por no-tejido, que también se puede denominar "velo", se entiende clásicamente un conjunto de fibras continuas o cortas dispuestas aleatoriamente. Estos no-tejidos o velos podrán, por ejemplo, ser producidos mediante los procedimientos por vía seca ("Drylaid"), por vía húmeda ("Wetlaid"), por vía fundida ("Spunlaid"), por ejemplo por extrusión ("Spunbond"), extrusión soplado («Meltblown»), o por hilado con disolvente ("electrospinning", "Flashspinning"), bien conocidos por el experto en la materia. En particular, las fibras constitutivas del no-tejido pueden presentar unos diámetros medios comprendidos en el intervalo que va de 0,5 y 70 μm , y preferentemente en el intervalo que va de 0,5 y 20 μm . Los no-tejidos pueden estar constituidos por fibras cortas o, preferentemente, por fibras continuas. En el caso de un no-tejido de fibras cortas, las fibras pueden presentar, por ejemplo, una longitud comprendida entre 1 y 100 mm. Los no-tejidos ofrecen una cobertura aleatoria y, preferentemente, isotrópica.

20 De manera preferida, la capa formada al mismo tiempo por el material termoplástico o por una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible y del componente conductor presenta, preferentemente, una conductividad en por lo menos una dirección de por lo menos 500 S/m, y preferentemente de 5000 a 20000 S/m. En tal caso, el componente conductor está directamente presente sobre por lo menos una parte de la superficie de la capa formada al mismo tiempo que el material termoplástico o la mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible y del componente conductor. Sin embargo, según un modo de realización no preferido, también es posible que el componente conductor esté encapsulado en un material en el que estaría momentáneamente aislado, y que su poder conductor se revele solo durante la constitución de la pieza compuesta final. Sería, por ejemplo, el caso si el componente conductor estuviera presente en la forma de partículas encapsuladas en un polímero soluble en la matriz de resina que será difundida dentro del material en la realización de la pieza compuesta. Algunas polietersulfonas son, por ejemplo, solubles en unas resinas epóxicas.

35 En el marco de la invención, por "napa unidireccional de fibras de carbono", se entiende una napa constituida exclusivamente o casi-exclusivamente por fibras de carbono depositadas según una misma dirección, de manera que se extiendan de forma sustancialmente paralela unas a las otras. En particular, según un modo de realización particular de la invención, la napa unidireccional no comprende ningún hilo de trama que entrelace las fibras de carbono, ni siquiera de costura que tendría como objetivo dar una cohesión a la napa unidireccional antes de su asociación con la capa permeable que comprende por lo menos un elemento conductor. Esto permite, en particular, evitar cualquier ondulación dentro de la capa unidireccional.

40 En la napa unidireccional, los hilos de carbono, preferentemente, no están asociados a un aglutinante polimérico, y por lo tanto se califican de secos, es decir que no están ni impregnados, ni recubiertos, ni asociados a ningún aglutinante polimérico antes de su asociación con la capa permeable. Las fibras de carbono se caracterizan, sin embargo, generalmente, por una tasa másica de ensimado estándar que puede representar como máximo un 2% de su masa.

45 En particular, el material termoplástico o la mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible que forma la o las capas permeables representa del 0,5 al 10% de la masa total del material, y preferentemente del 1 al 3% de la masa total del material.

50 Las fibras constitutivas de las napas unidireccionales son, preferentemente, continuas. Las napas unidireccionales pueden estar constituidas por uno o, preferentemente, varios hilos de carbono. Un hilo de carbono está constituido por un conjunto de filamentos y comprende, en general, de 1000 a 80000 filamentos, ventajosamente de 12000 a 24000 filamentos. De manera particularmente preferida, en el marco de la invención, se utilizan unos hilos de carbono de 1 a 24 K, por ejemplo, de 3K, 6K, 12K o 24K, y preferentemente de 12 y 24K. Por ejemplo, los hilos de carbono presentes dentro de las napas unidireccionales, presentan un título de 60 a 3800 Tex, y preferentemente de 400 a 900 tex. La napa unidireccional puede estar realizada con cualquier tipo de hilo de carbono, por ejemplo, unos hilos de Alta Resistencia (HR) cuyo módulo en tracción está comprendido entre 220 y 241 GPa y cuya tensión a la ruptura en tracción está comprendida entre 3450 y 4830 MPa, unos hilos de Módulo Intermedio (IM) cuyo módulo en tracción está comprendido entre 290 y 297 GPa y cuya tensión a la ruptura en tracción está comprendida entre 3450 y 6200 MPa y unos Hilos De Alto Módulo (HM) cuyo módulo en tracción está comprendido entre 345 y 448 GPa y cuya tensión a la ruptura en tracción está comprendida entre 3450 y 5520 Pa (según el "ASM Handbook", ISBN 0-87170-703-9, ASM International 2001).

65 La o las napas de fibras de carbono unidireccionales utilizadas en el marco de la invención presentan, preferentemente, una densidad superficial de 100 a 280 g/m².

Para la constitución de una napa unidireccional, es posible extender o no los hilos utilizados clásicamente disponibles en el comercio. A título de ejemplo, el grosor de una napa unidireccional de carbono, dentro de un material según la invención, puede ser de 90 a 270 µm aproximadamente.

5 Dentro de cada napa unidireccional presente en el material, los filamentos o fibras de carbono están, preferentemente, dispuestos de manera que aseguren una cobertura casi total, y preferentemente total, sobre toda la superficie de la napa.

10 A título de ejemplo de material termoplástico que se puede utilizar para la constitución de la capa permeable presente en el material intermedio según la invención o de la resina inyectada, se pueden citar las poliamidas (por ejemplo PA6, PA12, PA11, PA6,6, PA 6,10, PA 6,12, etc.), Copoliamidas, las poliamidas – bloque éter o éster (por ejemplo, PEBAX, PEBA), las polifaltamidas, los poliésteres (por ejemplo, los polietilentereftalato -PET-, polibutilentereftalato -PBT- etc.), los copoliésteres, los poliuretanos termoplásticos, los poliacetales, las poliolefinas de C2-C8 (por ejemplo, los polipropilenos - PP, los polietilenos de alta densidad - HDPE, los polietilenos de baja densidad - LDPE, los polietilenos de baja densidad lineal -LLDPE y sus copolímeros), las polietersulfonas, las polisulfonas, las polifenilensulfonas, las polieteretercetonas, las polietercetonacetona, los poli(sulfuro de fenileno), las polieterimididas, las poliimididas termoplásticas, los polímeros de cristales líquidos, los fenoxis, los copolímeros bloque tales como los copolímeros estireno-butadieno-metilmacrilato, los copolímeros metilmacrilato-acrilato de butilo-metilmacrilato y sus mezclas.

20 A título de ejemplo de material termoendurecible que se puede utilizar para la constitución de la capa permeable presente en el material intermedio según la invención o de la resina inyectada, se pueden citar los epóxidos, los poliésteres insaturados, los vinilésteres, las resinas fenólicas, las poliimididas, las bismaleimididas, las resinas fenol-formaldehídos, urea-formaldehídos, las 1,3,5-triazin-2,4,6-triaminas (melamina), las benzoxazinas, los ésteres de cianatos, y sus mezclas.

El material termoendurecible podrá comprender también uno o varios agentes endurecedores, bien conocidos por el experto en la materia por ser utilizados con los polímeros termoendurecibles seleccionados.

30 Los tejidos y no-tejidos que pueden ser utilizados en la o las capas permeables pueden estar constituidos por fibras de la misma naturaleza, pero también por una mezcla de fibras constituidas por estos materiales. El material está, por supuesto, adaptado a los diferentes tipos de sistemas termoendurecibles o termoplásticos utilizados para la constitución de la matriz, en la realización ulterior de las piezas compuestas.

35 De manera preferida, la unión entre el componente conductor y la napa unidireccional puede estar asegurada por termoligadura, es decir por calentamiento, utilizando el carácter adhesivo del material termoendurecible, o preferentemente, del material termoendurecible presente que forma la capa permeable, seguido de un enfriamiento. Un ejemplo de dicho material es una napa unidireccional de fibras de carbono asociada sobre cada una de sus caras a un no-tejido de fibras a base de un material termoplástico, asegurando estos dos no-tejidos la cohesión del material gracias a su carácter termoplástico. El componente conductor puede estar integrado en las fibras del no-tejido o estar presente en la superficie de este último. En el caso de la utilización de un no-tejido metalizado en la superficie, éste podrá estar metalizado sólo en una parte de su superficie, como se ha detallado anteriormente, de manera intermitente o según un motivo definido, con el fin de asegurar la función de termoligadura por las zonas no metalizadas. También se puede realizar un depósito metálico directamente en la superficie de la napa, y después recubrirlo por un no-tejido. También se puede considerar obtener el material intermedio conductor metalizando el complejo napa unidireccional/capa(s) permeable(s) no conductora(s) directamente, estando estas últimas asociadas previamente, preferentemente por termoligadura. Como los materiales se utilizan después preferentemente por depósito automatizado que utiliza una etapa última de termoligadura para asociarlos y crear así una preforma, la metalización se realizará, preferentemente, también en este caso, únicamente sobre una porción de la superficie como se ha detallado anteriormente.

Según un modo de realización particular, los materiales según la invención no comprenden ni tejido, ni costura, ni tricotado. Es posible así evitar unas irregularidades que puedan afectar a las propiedades mecánicas de la pieza final obtenida.

55 En los materiales según la invención que comprenden varios componentes conductores y capas permeables, estas últimas pueden ser todas idénticas como se ilustra, en particular, en las **figuras 3C, 4B y 4C**, o diferir unas de las otras como se ilustra, en particular, en las **figuras 4D y 4E**. Es también el caso de las napas unidireccionales. Para privilegiar la homogeneidad de las prestaciones, se podrá preferir utilizar unas capas que se intercalan entre las napas unidireccionales todas idénticas y unas napas unidireccionales también todas idénticas. Los materiales según la invención están constituidos, ventajosamente, por lo menos en un 80% en masa, incluso exclusivamente, por napas unidireccionales de fibras de carbono y por componentes conductores y capas permeables tales como se han definido en el marco de la invención.

65 Según un modo de realización particular, el material según la invención comprende una sola napa de fibras de carbono unidireccionales, asociada en una sola o cada una de sus caras a por lo menos un componente conductor

asociado o integrado a una capa permeable de un material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible. Un material de este tipo está destinado a ser utilizado en forma de un apilamiento, en la realización de piezas compuestas. Un material constituido exclusivamente por tres capas, a saber una napa de fibras de carbono unidireccionales dispuestas entre dos conjuntos componentes conductores + capa permeable, es un ejemplo de material según la invención. Cuando dicho material se utiliza para la elaboración de piezas compuestas, se utilizará generalmente en forma de un apilamiento, de manera que dos conjuntos componentes conductores + capa permeable se intercalarán entre dos napas de fibras de carbono unidireccionales.

Según otro modo de realización particular, el material según la invención comprende varias napas de fibras de carbono unidireccionales, con por lo menos dos napas de fibras de carbono unidireccionales que se extienden según unas direcciones diferentes y en el que por lo menos un componente conductor asociado o integrado a una capa permeable de un material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible está intercalado entre dos napas sucesivas de fibras de carbono unidireccionales. Preferentemente, este material multiaxial estará constituido por una alternancia de napas de fibras de carbono unidireccionales y por conjuntos componentes conductores + capa permeable. Todas las napas unidireccionales pueden tener unas direcciones diferentes o solamente algunas de ellas, pudiendo las otras tener unas direcciones idénticas. En el caso en el que varias napas tengan direcciones idénticas, no se tratará de dos napas consecutivas. De lo contrario, las napas unidireccionales presentarán, preferentemente, unas características idénticas. Las orientaciones privilegiadas son generalmente, las que forman un ángulo de 0° , $+45^\circ$ o -45° (que corresponde también a $+135^\circ$), y $+90^\circ$ con el eje principal de la pieza a realizar. El 0° corresponde al eje de la máquina que permite realizar el apilamiento, es decir al eje que corresponde a la dirección de avance del apilamiento en su concepción. El eje principal de la pieza que es el eje más grande de la pieza, se confunde generalmente con el 0° . Es posible, por ejemplo, realizar unos apilamientos casi-isótropos, simétricos u orientados, seleccionando la orientación de los pliegues. A título de ejemplos de apilamiento casi-isótropo, se puede citar el apilamiento según los ángulos $45^\circ/0^\circ/135^\circ/90^\circ$, o $90^\circ/135^\circ/0^\circ/45^\circ$. A título de ejemplos de apilamiento simétrico, se puede citar $0^\circ/90^\circ/0^\circ$, o $45^\circ/135^\circ/45^\circ$. En particular, se podrán realizar unos materiales intermedios que comprenden de 2 a 32 napas unidireccionales, en particular 2, 3, 4, 8, 16, 24 y 32 napas unidireccionales. Entre dos napas unidireccionales, se intercalarán unos componentes conductores, asociados o integrados a una capa permeable a base de un material termoplástico, o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, tales como los descritos anteriormente.

Los materiales según la invención están destinados a ser asociados a una matriz de resina para la realización posterior de piezas compuestas, para la aeronáutica en particular. Los materiales según la invención permiten al mismo tiempo asociar unas propiedades satisfactorias en términos de conductividad y de propiedades mecánicas, que responden a las exigencias en el campo de la aeronáutica. En el marco de la invención, se utilizan unos componentes conductores, asociados o integrados a una capa permeable a base de un material termoplástico, o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible descritos anteriormente en combinación con una o varias napas de fibras de carbono unidireccionales para mejorar la conductividad eléctrica transversal de los materiales obtenidos.

La matriz de resina puede ser de naturaleza termoplástica o preferentemente termoendurecible, o constituida por una mezcla de resinas termoendurecible y termoplástica. Los materiales según la invención se pueden utilizar, en particular, para la realización de piezas aeronáuticas que necesitan buenas propiedades en términos de conductividad eléctrica. Dichas piezas se podrán realizar mediante cualquier procedimiento directo conocido, tales como los procedimientos por infusión o inyección de resina termoendurecible, incluso termoplástica. La matriz utilizada es, preferentemente, de tipo termoendurecible.

La presente invención se refiere por lo tanto también a un procedimiento de fabricación de una pieza compuesta, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- a) disponer de por lo menos un material según la invención,
- b) difundir, por infusión o inyección, una resina termoendurecible, una resina termoplástica o una mezcla de dichas resinas, dentro del o de los materiales,
- c) consolidar la pieza deseada mediante una etapa de polimerización/reticulación según un ciclo definido de temperatura y a presión, seguido de un enfriamiento.

Según algunos modos de realización, el procedimiento según la invención comprende una etapa de apilamiento de varios materiales según la invención. En particular, este tipo de apilamiento se podrá realizar a partir de un material según la invención que comprende una sola napa de fibras de carbono unidireccionales, tal como se ha descrito anteriormente. En tal caso, es posible prever una etapa que consiste en solidarizar el apilamiento en forma de una preforma.

Dicho apilamiento podrá comprender un gran número de napas unidireccionales, en general por lo menos cuatro y en algunos casos más de 100, incluso más de 200 papas unidireccionales. Estas napas de fibras de carbono

unidireccionales estarán, generalmente, orientadas según por lo menos dos, tres o cuatro direcciones diferentes, comprendidas entre +90° y -90° con respecto a la dirección principal de la pieza final obtenida.

5 De manera preferida, en el marco de la invención, este apilamiento se efectúa de manera automatizada. De manera ventajosa, la etapa que consiste en solidarizar el apilamiento se realiza por termoligadura utilizando el carácter adhesivo en caliente del material termoplástico o termoendurecible presente en las capas conductoras permeables. De manera preferida, en el marco de la invención, la resina termoendurecible o termoplástica, o una mezcla de estas resinas, necesaria para la realización de una pieza compuesta se añade al (a los) material(es) según la invención por infusión a presión reducida, en particular a una presión inferior a la presión atmosférica, en particular inferior a 1 bar y, preferentemente, comprendida entre 0,1 y 1 bar.

15 La pieza compuesta se obtiene después de una etapa de tratamiento térmico. En particular, la pieza compuesta se obtiene generalmente por un ciclo de consolidación clásico de los polímeros considerados, efectuando un tratamiento térmico, recomendado por los proveedores de estos polímeros, y conocido por el experto en la materia. Esta etapa de consolidación de la pieza deseada se realiza por polimerización/reticulación según un ciclo definido de temperatura y a presión, seguido de un enfriamiento. La presión aplicada durante el ciclo de tratamiento es baja en el caso de la infusión a presión reducida y más fuerte en el caso de la inyección en un molde RTM.

20 Las piezas compuestas susceptibles de ser obtenidas según el procedimiento de la invención presentan una conductividad transversal de por lo menos 20 S/m, y preferentemente de 60 a 300 S/m. La conductividad transversal se puede definir como la inversa de la resistividad que es por su parte igual a la resistencia que multiplica la superficie y que divide el grosor de la pieza. En otras palabras, la conductividad transversal es la capacidad que tiene la pieza para propagar y conducir la corriente eléctrica dentro de su grosor y puede ser medida según el método detallado en los ejemplos.

25 De manera preferida, las piezas presentan una tasa volúmica de fibras del 55 al 65% y en particular del 57 al 63%. La tasa volúmica de fibras (TVF) de una pieza compuesta se calcula a partir de la medición del grosor de una pieza compuesta conociendo la densidad superficial de la napa unidireccional de carbono y las propiedades de la fibra de carbono, a partir de la ecuación siguiente:

$$30 \quad TVF (\%) = \frac{n_{\text{pliegue}} \times \text{Densidad superficial UD}_{\text{carbono}}}{\rho_{\text{fibra carbono}} \times e_{\text{placa}}} \times 10^{-1}$$

en la que e_{placa} es el grosor de la placa en mm,

35 $\rho_{\text{fibra carbono}}$ es la densidad de la fibra de carbono en g/cm³,

la densidad superficial UD carbono está en g/m².

40 Seleccionando una tasa volúmica de fibras bastante elevada, en particular del 60 al 65%, es posible optimizar todavía más la conductividad transversal de la pieza compuesta obtenida.

Los ejemplos siguientes permiten ilustrar la invención, pero no tienen ningún carácter limitativo.

45 Ejemplos de realización

Método de medición de la conductividad de las capas que asocian componente conductor y material termoplástico o mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible

50 Se recorta una muestra de 380 mm de longitud x 80 mm de anchura. Esta muestra es pinzada a continuación por dos mordazas metálicas en su anchura. Estas pinzas metálicas están unidas a una alimentación (TTi EL302P), que envía una corriente de 1A a través de la muestra. En el centro de la muestra, dos electrodos unidos a un voltímetro y alejados 200 mm (ISM 1000) permiten medir la tensión. Los electrodos están fijados a un armazón, lo cual permite realizar siempre la medición en el mismo sitio; la distancia entre los electrodos es por lo tanto fija. Se podrá, preferentemente, elegir recortar una muestra de manera que su longitud se extienda paralelamente a la dirección de la conductividad más fuerte.

Utilizando la ley de Ohm, la resistencia de la muestra puede ser deducida:

$$60 \quad R (\Omega) = U/I \text{ (siendo } U \text{ la tensión medida en voltios e } I \text{ la intensidad aplicada con la alimentación en amperios)}$$

$$\rho = R * (e * L)/l \text{ (siendo } \rho \text{ la resistividad en } \Omega \cdot m)$$

$$\sigma = 1/\rho \text{ (siendo } \sigma \text{ la conductividad en S/m)}$$

(siendo I la distancia entre electrodo y L la anchura de la muestra).

Ejemplo 1

5

Descripción de los materiales de partida:

- 10 - velo de tereftalato de polietileno (PET) de densidad superficial igual a 8 g/m². Este velo está recubierto de níquel a un nivel de 2,7 g/m². El velo procede de Atlanta Nisseki CLAF (referencia Milife TY0503FE), y ha sido metalizado en la compañía Soliani, Via Varesina 122, 22100 Como. El velo metalizado obtenido presenta un gramaje de 10,7 g/m² y un grosor de 50 µm. Este velo metalizado tiene una conductividad de 1000 S/m y 30000 S/m respectivamente en la dirección en la que la densidad de hilos es la menos alta y en la dirección en la que la densidad de hilos es la más alta.
- 15 - Velo de Poliamida 12 de 69 µm de grosor y de 4 g/m², comercializado bajo la referencia 128D04 por la compañía Protechnic (Cernay, Francia)
- 20 - napa unidireccional realizada con unos hilos IMA 12K de la compañía Hexcel, de manera que se obtenga una densidad superficial de 194 g/m².

Preparación del material

25 Se realiza un apilamiento velo poliamida/napa de carbono/velo poliamida/velo metalizado y unido térmicamente de acuerdo con el procedimiento descrito en las páginas 27 a 30 de la solicitud WO 2010/046609. Los parámetros utilizados por referencia en la tabla 3 de la solicitud WO 2010/046609 se dan en la **tabla 1** siguiente.

Ejemplo 2

30

Descripción de los materiales de partida:

- hilos conductores F901 J022 comercializados por la compañía Resistat (Enca, NC, Estados Unidos)
- Nylon 6-6 con carbono conductor en superficie
- 35 - 24 dTex / 22 Denier
- Tenacidad 5 gr/denier
- Alargamiento a la rotura: 41%
- 40 - Resistividad media: 2,1.10⁵ Ohm/cm
- Velo de copoliamida de grosor 59 µm y de 3 g/m², comercializado con la referencia 1R8D03 por la compañía Protechnic (Cernay, Francia)
- 45 - napa unidireccional realizada con unos hilos IMA 12K de la compañía Hexcel, de manera que se obtenga una densidad superficial de 194 g/m².

Preparación del material

50

55 Se realiza un apilamiento hilos conductores/velo poliamida/napa de carbono/velo poliamida/hilos conductores de acuerdo con las **figuras 3A a 3C**. La distancia entre dos hilos **11** paralelos es de 10 mm y la distancia entre el hilo **12** y el borde del no-tejido **10** es de 3,2 mm. Este apilamiento está realizado y unido térmicamente de acuerdo con el procedimiento descrito en las páginas 27 a 30 de la solicitud WO 2010/046609. Los parámetros utilizados como referencia en la tabla 3 de la solicitud WO 2010/046609 se dan en la **tabla 1** siguiente.

Ejemplo 3

60

Descripción de los materiales de partida:

- 65 - hilos conductores F901 J022 comercializados por la compañía Resistat (Enca, NC, Estados Unidos)
- Velo de copoliamida de grosor 59 µm y de 3 g/m², comercializado con la referencia 1R8D03 por la compañía Protechnic (Cernay, Francia)
- napa unidireccional realizada con unos hilos IMA 12K de la compañía Hexcel, de manera que se obtenga

una densidad superficial de 194 g/m².

Preparación del material

5 Se realiza un apilamiento de acuerdo con el ejemplo 1, con la excepción de que los hilos conductores están dispuestos entre el velo y la napa, como se ilustra en la **figura 4C** de manera que se obtenga un apilamiento velo poliamida/hilos conductores/napa de carbono/hilos conductores/velo poliamida. Este apilamiento está unido térmicamente de acuerdo con el procedimiento descrito en las páginas 27 a 30 de la solicitud WO 2010/046609. Los parámetros utilizados como referencia en la tabla 3 de la solicitud WO 2010/046609 se dan en la **tabla 1** siguiente.

Ejemplo 4

Descripción de los materiales de partida:

- hilos conductores F901 F044 comercializados por la compañía Resistat (Enca, NC, Estados Unidos)
- Nylon 6 con carbono conductor en la superficie
- 49 dTex / 44 Denier
- Tenacidad 4 gr/denier
- Alargamiento a la rotura: 50%
- Resistividad media: 1.10⁵ Ohm/cm
- Velo de copoliamida de grosor 59 µm y de 3 g/m², comercializado con la referencia 1R8D03 por la compañía Protechnic (Cernay, Francia)
- napa unidireccional realizada con unos hilos IMA 12K de la compañía Hexcel, de manera que se obtenga una densidad superficial de 194 g/m².

Preparación del material

35 Se realiza un apilamiento hilos conductores/velo poliamida/napa de carbono/velo poliamida/hilos conductores de acuerdo con el ejemplo 1 utilizando unos hilos conductores F901 F044 y se une térmicamente de acuerdo con el procedimiento descrito en las páginas 27 a 30 de la solicitud WO 2010/046609. Los parámetros utilizados como referencia en la tabla 3 de la solicitud WO 2010/046609 se dan en la **tabla 1** siguiente.

Tabla 1

| Ejemplo | Velocidad línea (m/min) | Tbarra (°C) (9) | Tbarra (°C) (10) | Tprecalentamiento velo (°C) (11a&11b) | Tbarras (°C) (12a y 12b) |
|---------|-------------------------|-----------------|------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| 1 | 1,8 | 200 | 200 | 140 | 210 |
| 2 | 1,3 | 200 | 200 | 120 | 145 |
| 3 | 1,3 | 200 | 200 | 120 | 145 |
| 4 | 1,3 | 200 | 200 | 120 | 145 |

45 La **tabla 2** presenta los grosores de los velos obtenidos después del contraencolado sobre la napa unidireccional.

Tabla 2

| Ejemplo | Grosor Velo PET metalizado + velo Poliamida | Velo Poliamida + hilos conductores |
|---------|---|------------------------------------|
| 1 | 30 µm | - |
| 2 | - | 25 µm |
| 3 | - | 25 µm |
| 4 | - | 25 µm |

Ejemplo 5

Preparación de las piezas compuestas

50 A continuación se utiliza el material para realizar un estratificado, según un apilamiento de 24 pliegues, y después se inyecta resina según un procedimiento RTM en un molde cerrado. La dimensión del panel es de 340 x 340 x

4,31 mm para un TVF previsto de 60%. Para obtener un TVF próximo al 55%, el grosor del marco seleccionado es de 4,73 mm y para un TVF próximo al 65%, el grosor del marco es de 4,00 mm. Para un apilamiento de pliegue dado, si se aumenta o si se disminuye el grosor del molde, entonces la pieza terminada tendrá un TVF (un grosor) más o menos importante, ya que los ensayos se realizan en un molde cerrado. El drapeado seleccionado para estos ejemplos es [45/0/135/90]3s.

El apilamiento de 24 pliegues se deposita en un molde de aluminio y después este molde se coloca bajo una prensa a 10 bar. Se aumenta la temperatura del conjunto hasta 120°C. La resina inyectada es la resina RTM6 de la compañía Hexcel. Se precalienta la resina a 80°C en una máquina de inyección, y se inyecta después en un molde que comprende una entrada para la resina y una salida. Una vez que la resina es recuperada en la salida, la inyección se detiene y el molde se calienta a 180°C durante 2 horas. Durante este periodo, el molde es mantenido a una presión de 10 bar.

A título de comparación, se han realizado también unos apilamientos con unos materiales constituidos por una napa de hilos de carbono IMA de la compañía Hexcel de 194 g/m², asociada en cada una de sus caras a un velo de poliamida 12, 128D04 de la compañía Protechnic (Cernay, Francia) a 4 g/m², a diferentes tasas volúmicas de fibras.

Medición de la conductividad transversal de las piezas compuestas

Se recortan de tres a cuatro muestras en el panel con las dimensiones de 36 mm x 36 mm. La superficie de cada muestra se enarena con el fin de exponer la superficie de las fibras de carbono. Esta etapa de enarenado no es necesaria si se ha utilizado un tejido de arranque para la preparación de las piezas. A continuación, se tratan las caras anverso/reverso de cada muestra con el fin de depositar una capa de metal conductor, típicamente de oro, por pulverización catódica, tratamiento por plasma o evaporación al vacío. Los depósitos de oro o de cualquier otro metal deben ser retirados de los campos de las muestras por enarenado o por lijado. Este depósito de metal conductor permite obtener una baja resistencia de contacto entre la muestra y el medio de medición.

Para determinar la resistencia se utiliza una fuente de potencia (bloque de alimentación TTI EL302P programable 30V/2A, Thurlby Thandar Instruments, Cambridge UK) capaz de hacer variar la corriente y la tensión. La muestra está en contacto con los 2 electrodos del bloque de alimentación; estos electrodos son puestos en contacto con la ayuda de una pinza. Es preciso asegurarse de que los electrodos no están en contacto unos con los otros o en contacto con cualquier otro elemento metálico. Se aplica una corriente de 1 A y se mide la resistencia mediante otros dos electrodos unidos a un voltímetro/óhmetro. El ensayo se efectúa sobre cada muestra a medir. El valor de la resistencia se lleva después al valor de la conductividad con la ayuda de dimensiones de la muestra y de las fórmulas siguientes:

$$\text{Resistividad (Ohm.m)} = \text{Resistencia (Ohm)} \times \text{Superficie (m}^2\text{)} / \text{Grosor (m)}$$

$$\text{Conductividad (S/m)} = 1 / \text{resistividad}$$

Los resultados se presentan en la **tabla 3** siguiente.

Tabla 3

| Descripción | Conductividad 4 puntos (S/m) | | | Media (S/m) | Desviación estándar (S/m) |
|---|------------------------------|-------|-------|--------------|---------------------------|
| Ejemplo comparativo 1 - 55,7% TVF | 0,55 | 1,77 | 0,76 | 1,03 | 0,65 |
| Ejemplo comparativo 2 - 61,4% TVF | 10,48 | 16,37 | 8,99 | 11,94 | 3,90 |
| Ejemplo comparativo 3 - 64,7% TVF | 15,72 | 23,25 | 20,58 | 19,85 | 3,82 |
| Ejemplo 5 realizado con el material del ejemplo 1 - 58,4% TVF | 47,81 | 88,63 | 91,26 | 75,90 | 24,36 |

La utilización de un componente conductor permite por lo tanto mejorar en gran medida la conductividad. Por otro lado, el TVF parece tener una influencia sobre la conductividad transversal obtenida. Es preferible por lo tanto realizar unas piezas compuestas con un TVF del 55 al 70%, preferentemente del 60% al 65%, teniendo en cuenta los parámetros mecánicos a tener también en cuenta.

Ejemplo 5

- Velo de copoliamida de grosor 131 µm y de 6 g/m², comercializado con la referencia 1R8D06 por la compañía Protechnic (Cernay, Francia)
- napa unidireccional realizada con unos hilos IMA 12K de la compañía Hexcel, de manera que se obtenga una densidad superficial de 194 g/m².

Se realiza un apilamiento velo poliamida/napa de carbono/velo poliamida y se une térmicamente de acuerdo con el procedimiento descrito en las páginas 27 a 30 de la solicitud WO 2010/046609. Los parámetros utilizados como referencia en la tabla 3 de la solicitud WO 2010/046609 se dan en la **tabla 4** siguiente.

5 Tabla 4

| Velocidad (m/min) | Tbarra (°C) (9) | Tbarra (°C) (10) | T° precalentamiento velo (°C) (11a & 11b) | Tbarras (°C) (12a & 12b) |
|-------------------|-----------------|------------------|---|--------------------------|
| 1,8 | 200 | 200 | 160 | 180 |

10 El apilamiento se metaliza con níquel depositado según unas bandas paralelas de 12 mm de anchura y espaciadas 16,3 mm y que forman un ángulo de 45°, con respecto a la napa unidireccional. La superficie del depósito del níquel representa el 42% de la superficie total del material. Se realizan unos depósitos de dos grosores (50 y 200 nm), de manera que se obtengan dos materiales diferentes.

15 Con un grosor de 50 nm, la proporción elementos conductor/masa de material termoplástico representa el 3% de masa. Con un grosor de 200 nm, esta proporción es del 12% en masa. La densidad superficial total por apilamiento de los elementos conductores + material termoplástico es de 12,4 g/m² para un grosor de 50 nm y de 13,5 g/m² para un grosor de 200 nm.

20 Cada uno de estos materiales se utiliza a continuación para realizar un estratificado, según un apilamiento de 16 pliegues, y después se inyecta resina según un procedimiento RTM en un molde cerrado de acuerdo con el ejemplo 5. La dimensión del panel es de 340 x 340 x 2,9 mm para un TVF previsto de 60%. El drapeado seleccionado para este ejemplo es [0/90]4s.

25 Las mediciones de conductividad se realizan como en el ejemplo 5, con la excepción de que en el panel se recortan ocho muestras con las dimensiones 40 mm x 40 mm, además, se realiza la metalización con una mezcla estaño-Zinc y no con oro.

30 Los resultados obtenidos se presentan en las **tablas 5A y 5B** siguiente y muestran que cuanto más importante sea el grosor del depósito, más elevada será la conductividad. Estos resultados se comparan con una muestra de referencia que no ha sufrido ningún depósito de níquel. Para observar la ganancia aportada por la invención, los resultados de la referencia se presentan en la **tabla 5C**.

Tablas 5A y 5B

| Grosor depósito níquel - 50 nm | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| n° de muestra | Conductividad 4 puntos (S/m) |
| muestra 1 | 15,7 |
| muestra 2 | 17,3 |
| muestra 3 | 10,0 |
| muestra 4 | 13,3 |
| muestra 5 | 16,3 |
| muestra 6 | 12,3 |
| muestra 7 | 11,7 |
| muestra 8 | 9,4 |
| Media = | 13,3 |

| Grosor depósito níquel - 200 nm | |
|--|-------------------------------------|
| n° muestra | Conductividad 4 puntos (S/m) |
| muestra 1 | 22,8 |
| muestra 2 | 19,7 |
| muestra 3 | 19,0 |
| muestra 4 | 18,6 |
| muestra 5 | 29,5 |
| muestra 6 | 24,1 |
| muestra 7 | 19,2 |
| muestra 8 | 20,3 |
| Media = | 21,6 |

35

Tabla 5C

| Grosor depósito níquel - 0 nm | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| n° muestra | Conductividad 4 puntos (S/m) |
| muestra 1 | 1,1 |
| muestra 2 | 1,3 |
| muestra 3 | 0,9 |
| muestra 4 | 1,2 |
| muestra 5 | 1,1 |
| muestra 6 | 1 |
| muestra 7 | 1,2 |
| muestra 8 | 1,1 |
| Media = | 1,1 |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material (I) adaptado para la realización de piezas compuestas mediante un procedimiento en el que se difunde una matriz termoplástica o termoendurecible externa en el seno de dicho material, que comprende por lo menos una napa (1) de fibras de carbono unidireccionales (2) asociada, sobre por lo menos una de sus caras (1a, 1b), a por lo menos un componente conductor (5, 11, 12, 13, 14) asociado o integrado a una capa permeable (3a, 3b, 10), caracterizado por que dicha capa permeable está realizada en un material termoplástico o en una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, y por que se presenta en forma de un polvo, de una película porosa, o preferentemente de un no-tejido (3a, 3b, 10).
- 10 2. Material (I) según la reivindicación 1 anterior, caracterizado por que el material (I) contiene del 0,5 al 10% de material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible.
- 15 3. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende una sola napa (1) de fibras de carbono unidireccionales (2), asociada sobre una sola o sobre cada una de sus caras (1a, 1b) a por lo menos un componente conductor (5, 11, 12, 13, 14) asociado o integrado a una capa permeable (3a, 3b, 10) de un material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, presentándose dicha capa permeable en forma de un polvo, de una película porosa, o preferentemente de un no-tejido (3a, 3b, 10).
- 20 4. Material (I) según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que comprende varias napas (1) de fibras de carbono unidireccionales (2), con por lo menos dos napas de fibras de carbono unidireccionales que se extienden según unas direcciones diferentes, y por que por lo menos un componente conductor (5, 11, 12, 13, 14) asociado o integrado a una capa permeable (3a, 3b, 10) de un material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, presentándose dicha capa permeable en forma de un polvo, de una película porosa, o preferentemente, de un no-tejido (3a, 3b, 10) está intercalado entre dos napas sucesivas de fibras de carbono unidireccionales.
- 25 5. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la o las napas (1) de fibras de carbono unidireccionales (2) y el o los componentes conductores (5, 11, 12, 13, 14) asociado(s) o integrado(s) a una capa permeable (3a, 3b, 10) de un material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, presentándose dicha capa permeable en forma de un polvo, de una película porosa, o preferentemente, de un no-tejido (3a, 3b, 10), presentes en el material están unidos por costura, por tricotado, por un adhesivo o por termoligadura.
- 30 6. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente conductor (5, 11, 12, 13, 14) está en forma de partículas (5), de fibras cortas o de hilos (11, 12, 13, 14).
- 35 7. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación másica componente conductor/material termoplástico o componente conductor/materiales termoplástico y termoendurecible es del 0,3 al 50%, preferentemente del 0,5 al 5%.
- 40 8. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que cada conjunto capa permeable (3a, 3b, 10) + elemento(s) conductor(es) (5, 11, 12, 13, 14) presenta un factor de apertura que se sitúa en el intervalo que va del 30 al 99%, preferentemente en el intervalo que va del 40 al 70%.
- 45 9. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que cada conjunto de capa permeable (3a, 3b, 10) + elemento(s) conductor(es) (5, 11, 12, 13, 14) tiene una densidad superficial en el intervalo que va de 0,5 a 30 g/m², preferentemente en el intervalo que va de 1 a 15 g/m².
- 50 10. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que cada conjunto de capa permeable (3a, 3b, 10) + elemento(s) conductor(es) (5, 11, 12, 13, 14) presente en el material tiene un grosor de 5 a 30 micrones, preferentemente de 5 a 20 micrones.
- 55 11. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que cada conjunto capa permeable (3a, 3b, 10) + elemento(s) conductor(es) (5, 11, 12, 13, 14) presenta una conductividad en por lo menos una dirección de por lo menos 500 S/m, y preferentemente de 5000 a 20000 S/m.
- 60 12. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la o las napas (1) de fibras de carbono unidireccionales (2) y el o los componentes conductores (5, 11, 12, 13, 14) presentes en el material están unidos gracias al material termoplástico o termoendurecible de la capa permeable por termoligadura.
- 65 13. Material (I) según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el componente conductor (5) se presenta en forma de partículas o de fibras conductoras repartidas en una matriz (4) de un material termoplástico de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible, formando un tejido o, preferentemente, un no-tejido (6).

14. Material (I) según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el componente conductor (13, 14) está dispuesto entre una napa (1) de fibras de carbono unidireccionales (2) y la capa permeable (10) de material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible.
- 5 15. Material (I) según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la capa permeable (10) de material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible está dispuesta entre una napa (1) de fibras de carbono (2) unidireccionales y el componente conductor (11, 12, 13, 14).
- 10 16. Material (I) según una de las reivindicaciones 1 a 12, 14 o 15, caracterizado por que el componente conductor (11, 12, 13, 14) está depositado sobre por lo menos una parte de la superficie de un tejido, o preferentemente de un no-tejido (6), de fibras termoplásticos o de fibras termoplásticas y termoendurecibles en mezcla.
- 15 17. Material (I) según la reivindicación 14 a 16, caracterizado por que el componente conductor se presenta en forma de partículas o de fibras conductoras, de un depósito metálico conductor o bien de hilos conductores (11, 12, 13, 14).
- 20 18. Material (I) según la reivindicación 17, caracterizado por que el componente conductor se presenta en forma de un depósito metálico o de hilos conductores (11, 12, 13, 14) que recubren por lo menos el 5% de la superficie sobre la cual se deposita, preferentemente por lo menos del 10 al 40% de esta superficie, y en particular del 10 al 60% de esta superficie, y crea, preferentemente, una red conductora continua.
- 25 19. Material (I) según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el componente conductor se presenta en forma de partículas o de fibras cortas, en mezcla con un polvo de un material termoplástico o de una mezcla de materiales termoplástico y termoendurecible.
- 30 20. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa permeable (3a, 3b, 10) está realizada en un material termoplástico únicamente.
- 35 21. Material (I) según la reivindicación 20, caracterizado por que el componente conductor (5, 11, 12, 13, 14) está asociado o integrado a una capa permeable (3a, 3b, 10) de un material termoplástico seleccionado de entre las poliamidas, las copoliamidas, las poliamidas - bloque éter o éster, las poliftalamidas, los poliésteres, los copoliésteres, los poliuretanos termoplásticos, los poliacetales, las poliolefinas de C2-C8, las polietersulfonas, las polisulfonas, las polifenilenosulfonas, las polieteretercetonas, las polietercetonaacetona, los poli(sulfuro de fenileno), las polieterimidias, las poliimidias termoplásticas, los polímeros de cristales líquidos, los fenoxis, los copolímeros en bloque tales como los copolímeros estireno-butadieno-metilmetacrilato, los copolímeros metilmetacrilato-acrilato de butilo-metilmetacrilato y sus mezclas.
- 40 22. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente conductor (5, 11, 12, 13, 14) está realizado en un material conductor o sólo su superficie está realizada en un material conductor, siendo dicho material conductor seleccionado de entre el carbono, el níquel, el oro, el platino, el paladio, la plata, el cobre o el cobalto.
- 45 23. Material (I) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la o las napas (1) de fibras de carbono unidireccionales (2) presentes en el material tienen una densidad superficial de 100 a 280 g/m².
- 50 24. Procedimiento de fabricación de una pieza compuesta, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
- a) disponer de por lo menos un material (I) según una de las reivindicaciones 1 a 23,
- b) difundir, por infusión o inyección, una resina termoendurecible, una resina termoplástica o una mezcla de este tipo de resinas, en el seno del o de los materiales,
- c) consolidar la pieza deseada mediante una etapa de polimerización/reticulación según un ciclo definido de temperatura y a presión, seguido de un enfriamiento.
- 55 25. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado por que comprende una etapa de apilamiento de varios materiales (I) según una de las reivindicaciones 1 a 23.
- 60 26. Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado por que comprende una etapa que consiste en solidarizar el apilamiento en forma de una preforma.
- 65 27. Procedimiento según una de las reivindicaciones 24 a 26, caracterizado por que la resina termoendurecible o termoplástica o una mezcla de este tipo de resinas se añade al (a los) material(es) por infusión a presión reducida, en particular a una presión inferior a la presión atmosférica, en particular inferior a 1 bar y preferentemente comprendida entre 0,1 y 1 bar.

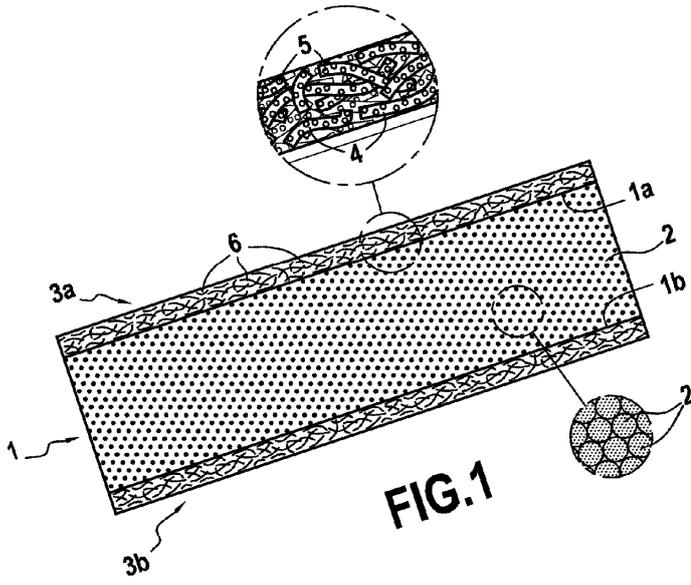


FIG. 1

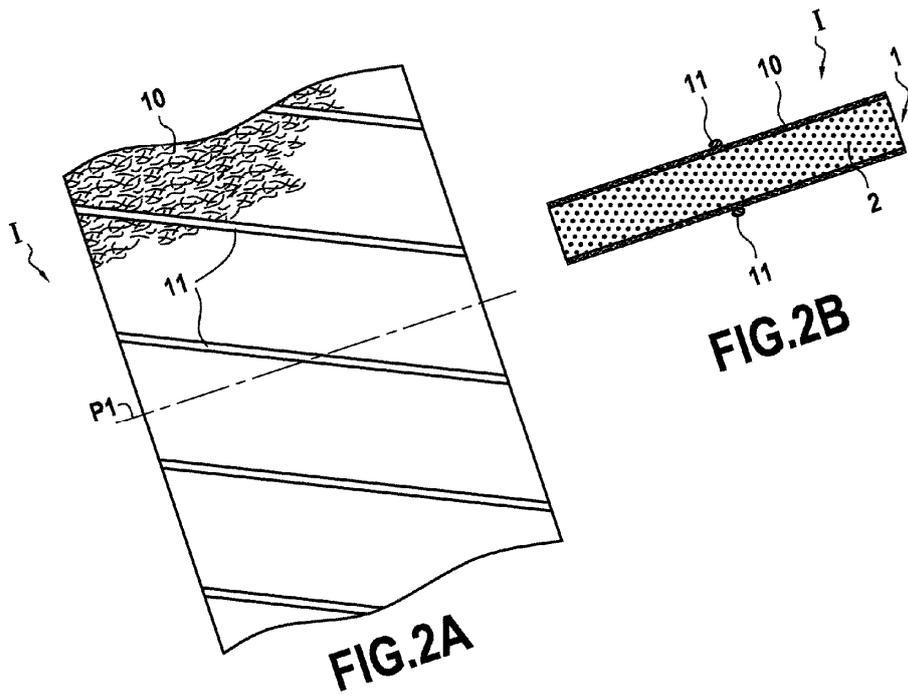


FIG. 2A

FIG. 2B

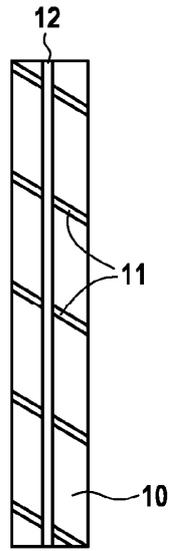


FIG. 3A

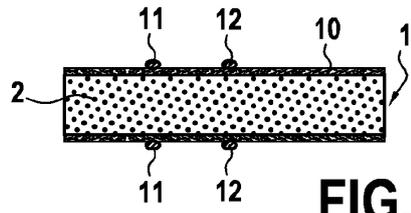


FIG. 3C

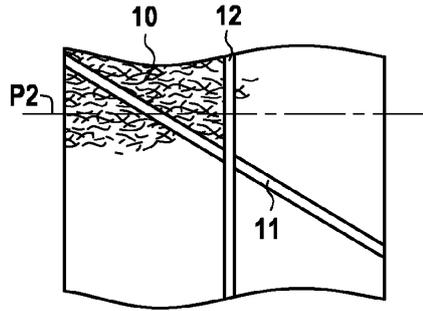


FIG. 3B

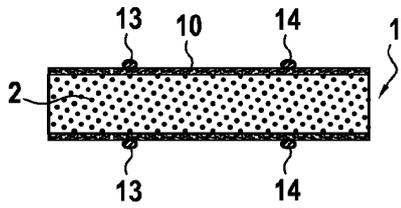


FIG. 4B

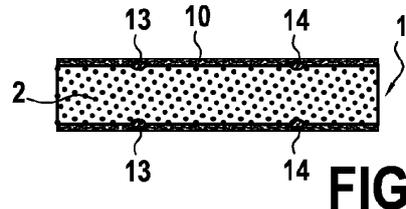


FIG. 4C

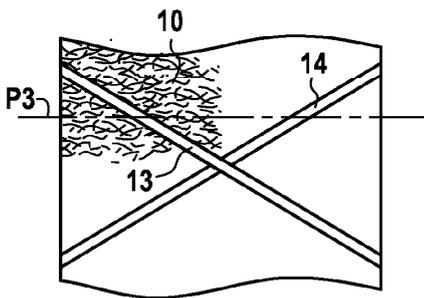


FIG. 4A

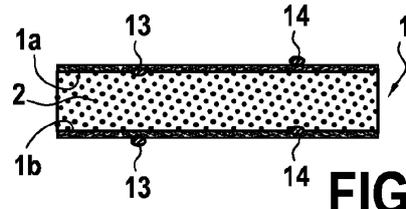


FIG. 4D

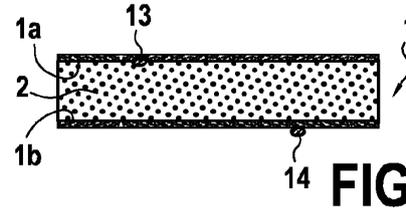


FIG. 4E