

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 870 528**

51 Int. Cl.:

<b>B64B 1/58</b>	(2006.01)
<b>B32B 5/02</b>	(2006.01)
<b>B32B 7/04</b>	(2009.01)
<b>B32B 7/12</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/06</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/12</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/28</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/30</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/36</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2017 PCT/EP2017/077009**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2018 WO18077806**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2017 E 17797868 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021 EP 3529146**

54 Título: **Un vehículo más liviano que el aire con un casco, un laminado para dicho casco y un método de producción de dicho laminado**

30 Prioridad:

**24.10.2016 US 201662411764 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.10.2021**

73 Titular/es:

**SCEYE SA (100.0%)  
Place Saint-François 1  
1003 Lausanne, CH**

72 Inventor/es:

**VESTERGAARD FRANDBSEN, MIKKEL;  
KIM, DAVID;  
BRADFORD, PHILIP DAVID;  
SEYAM, ABDEL-FATTAH MOHAMED;  
VALLABH, RAHUL y  
LI, ANG**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 870 528 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**

Un vehículo más liviano que el aire con un casco, un laminado para dicho casco y un método de producción de dicho laminado

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un vehículo más liviano que el aire con un casco, un laminado para dicho casco y un método de producción de dicho laminado. Especialmente, se refiere a un laminado multifuncional con una capa de fibra de refuerzo y una película de barrera de gas.

10

Antecedentes de la invención

Los vehículos más livianos que el aire tienen un casco flexible que está lleno de gas, normalmente helio. En caso de que el vehículo no tenga un armazón estructural interno, también se le llama dirigible, donde la forma de la aeronave, normalmente alargada, se mantiene mediante presión interna. El casco tiene que estar hecho de un laminado que sea lo suficientemente estable como para no estallar y que también funcione como una barrera de gas, normalmente para el helio, He, dentro del casco.

15

El material del casco para vehículos más livianos que el aire a gran altitud está sujeto a una serie de requisitos. Debe ser liviano y, al mismo tiempo, proporcionar estabilidad mecánica. Tiene que resistir químicamente la atmósfera agresiva a gran altura, especialmente el contenido de ozono en el aire. También debe ser resistente a los rayos UV y ser estable y flexible a altas y bajas temperaturas. Aunque se conocen materiales para cada uno de estos requisitos, la combinación de los mismos implica un severo desafío para el desarrollo de los materiales del casco.

20

25

La patente de Estados Unidos No. 7,354,636 de Lavan et al, cedida a Lockheed Martin Corporation, divulga un laminado con una capa de fibra de polímero de cristal líquido, por ejemplo Vectran®, una capa de poliimida (PI) fijada a la capa de fibra de polímero de cristal líquido; y una capa de fluoruro de polivinilideno (PVDF) fijada a la capa de PI. Las capas se fijan entre sí con un adhesivo de poliuretano (PU). Los laminados adyacentes se pueden fijar entre sí mediante una cinta de recubrimiento de PVDF sobre las superficies exteriores y una cinta estructural sobre las superficies interiores. La cinta estructural incluye una capa de fibra de polímero de cristal líquido y una capa de PI para garantizar la integridad del vehículo. Un material alternativo puede incluir una capa de fibra de polímero de cristal líquido y una capa de PVDF dispuesta a ambos lados de la capa de fibra de polímero de cristal líquido. El peso es de alrededor de 5 onzas por yarda cuadrada (170 gramos/metro cuadrado). La resistencia a la tracción es de alrededor de 240 libras por pulgada, lo que corresponde a 420 N/cm.

30

35

Teniendo en cuenta que la capacidad de carga útil está directamente relacionada con el peso del casco, sería deseable reducir el peso manteniendo o incluso aumentando la resistencia.

40

Se encuentra una mejor relación peso/resistencia en el artículo "Tear propagation of a High-performance Airship Envelope Material" publicado en Journal of Aircraft Vol. 45, No. 5, Sept-Oct. 2008. El material divulgado tenía un peso de 157 g/m<sup>2</sup> y una resistencia a la tracción de 997 N/cm. El laminado comprende fibras de Zylon® para su tejido base. Zylon® es una marca comercial de Toyobo Corporation para polímero de cristal líquido liotrópico de barra rígida. Más detalladamente, es un polioxazol líquido-cristalino termoestable, poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol), también llamado PBO.

45

Zylon® (PBO) tiene una alta resistencia específica en comparación con otras fibras de alto rendimiento disponibles comercialmente. Los hilos Zylon® también tienen una alta resistencia al alargamiento por fluencia y, por lo tanto, son útiles para el refuerzo de fibra (FR) en el material laminado. Sin embargo, también se sabe que el PBO es muy susceptible a la fotodegradación no solo por los rayos UV sino también por la luz visible. Se ha encontrado que la presencia de humedad y oxígeno acelera la fotodegradación. Por estas razones, a pesar de las aparentes ventajas en términos de alta resistencia y baja fluencia, otros desafíos acompañan a este material de fibra cuando se utiliza para aeronaves estratosféricas.

50

Otro material de casco se divulga en las patentes de Estados Unidos US6074722 de Cuccias et al. cedida a Lockheed Martin, en el que el laminado está hecho de una capa fibrosa laminada con material de resina plástica. La capa fibrosa es un material tejido o una capa múltiple de material filamentosos unidireccional. Los laminados con telas tejidas para aeronaves también se divulgan en el documento US7713890 de Vogt et al. cedido a Milliken & Company. La integración de componentes electrónicos en la capa del casco se divulga en el documento US8152093 de Liggett et al. cedido a Lockheed Martin Corporation.

55

60

Se discuten varios materiales del casco en el artículo "Material challenges for Lighter-Than-Air Systems in High Altitude Applications" por Zhai y Euler, publicado por the American Institute of Aeronautics and Astronautics at the AIAA 5th Aviation, Technology, Integration, and Operations Conference (ATIO) 26-28 Sept. 2005, Arlington California. Este artículo discute varios materiales para globos más livianos que el aire, en particular materiales para la capa de retención de gas, así como para la capa estructural tejida que soporta la carga, que absorbe la carga/tensión.

65

Estas capas están unidas entre sí mediante una capa adhesiva. La unión adhesiva se describe con referencia a poliuretano, epoxi y acrílico. Para la capa de retención de gas, el artículo establece la flexibilidad a baja temperatura como el parámetro más importante entre varias propiedades deseables, que también incluyen baja permeabilidad al gas, peso mínimo, buena adherencia, resistencia a la abrasión y resistencia al ozono. En la tabla 5 de este artículo, se menciona que el copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) tiene poca flexibilidad a baja temperatura, lo que indica que el EVOH no es adecuado como material de casco o globo para aeronaves más livianas que el aire a bajas temperaturas, que normalmente se encuentran en altitudes altas. Por esta razón aparente, este artículo menciona en su lugar poliolefina, poliuretano, caucho de monómero de etileno propileno dieno (EPDM) y caucho de silicona como los materiales poliméricos más prometedores para la capa de retención de gas.

Aunque el artículo de Zhai y Euler indica que EVOH no es útil para aeronaves de gran altitud, se encuentran indicios de que el EVOH es útil cuando se utiliza en una capa intercalada junto con poliuretanos, que también se consideran materiales prometedores en el artículo anterior. A este respecto, se hace referencia al folleto de ventas de Eval Europe NV, una subsidiaria de Kuraray Co. Ltd., que se encuentra en el sitio de Internet <http://eval-americas.com/media/15453/eval%20Industrial%20application.pdf>. En este folleto, se mencionan una gran flexibilidad y excelentes barreras de gas, además de la idoneidad en condiciones atmosféricas frías para una estructura de película coextrudida donde la resina EVOH (Eval™) se intercala entre capas de poliuretano termoplástico (TPU), el intercalado se describe brevemente como TPU/Eval™/TPU. Uno de los usos propuestos de esta película intercalada es como material para dirigibles estratosféricos. Este folleto indica que un intercalado de EVOH entre dos películas de TPU supera la desventaja de la escasa flexibilidad a baja temperatura del propio EVOH. Sin embargo, para un material de casco liviano, que es esencial para la capacidad de elevación adecuada de las aeronaves, el intercalado de EVOH entre capas de TPU agrega de manera desventajosa peso al casco sin optimizar la resistencia del material final del casco.

El documento US2009042037 A divulga un vehículo más liviano que el aire, que comprende un casco que en si mismo comprende al menos una pieza de material laminado que incluye una capa de hilo de monofilamento de chapa recta; una capa de hilo de monofilamento de chapa de sesgo fijada a dicha capa de chapa recta; una capa de película polimérica fijada a dicha capa de chapa de sesgo; y una capa de revestimiento de metal fijada a dicha capa de película polimérica. Dicho laminado comprende adicionalmente adhesivo de poliuretano dispuesto entre dicha capa de chapa recta y dicha capa de chapa de sesgo, y entre dicha capa de chapa de sesgo y dicha capa de película polimérica.

El documento US2007128963 A divulga un sustrato compuesto laminado flexible similar a una hoja para ser utilizado en vehículos más livianos que el aire, que comprende, en combinación, una capa de tela, una capa de película y una capa adhesiva en contacto con dicha capa de tela y dicha capa de película, en la que dicha capa de tela está compuesta por hilos que tienen un módulo relativamente alto que están dispuestos en una construcción que permite un desplazamiento limitado y controlado de hilos durante la laminación y que proporciona una resistencia al rasgado que mejora a medida que el punto de rasgado se mueve a través de múltiples hilos.

De acuerdo con lo anterior, parece que todavía no se ha encontrado una solución óptima para un material de casco. Como conclusión, aunque se encuentran numerosas propuestas en la técnica anterior para cascos de aeronaves, todavía subsiste la necesidad constante de mejoras y optimización.

#### Descripción/resumen de la invención

Por tanto, un objetivo de la invención es proporcionar una mejora en la técnica. Un objetivo adicional es proporcionar un vehículo más liviano que el aire con un casco mejorado. Específicamente, el casco laminado mejorado se optimiza con respecto al peso en relación con la resistencia, así como la permeabilidad al gas minimizada. Estos objetivos se consiguen con un vehículo más liviano que el aire que tiene un casco que comprende un laminado como se describe con más detalle a continuación.

Se utilizan las siguientes abreviaturas:

ypi (hilos por pulgada), 1 pulgada = 2.54 cm, 1 ypi = 1/(2.54) hilos por cm

tpi (torsión por pulgada); tpm (torsiones por metro); 1 tpi = 39 tpm

gsm (gramos por metro cuadrado)

sqm (metro cuadrado)

Meteorización por UV-Vis: degradación por exposición a radiación UV y/o luz visible

El laminado para el casco comprende un material laminado como una barrera de gas y estructura de soporte de carga, el laminado comprende una capa de fibra de refuerzo y una primera película de alcohol etileno vinílico, EVOH, unida por fusión en la capa de fibra sobre un lado de la capa de fibra, en la que el EVOH está en contacto directo con la capa de fibra de refuerzo.

El término "contacto directo" implica que no se dispone ninguna capa de otro material entre la capa de EVOH y la capa de fibra. Especialmente, no se proporciona la película de EVOH como parte de una película de material compuesto, donde el EVOH se intercala entre dos capas de TPU antes de unirlos por fusión a la capa de fibra.

Opcionalmente, el laminado comprende una segunda película de EVOH unida por fusión en la capa de fibra sobre un lado opuesto de la capa de fibra, en la que también el EVOH de la segunda película de EVOH está en contacto directo con la capa de fibra de refuerzo. En este caso, la capa de fibra de refuerzo se intercala entre una primera y una segunda película elaboradas de alcohol etileno vinílico, EVOH, que se funde en la capa de fibra en cada lado.

El EVOH tiene una permeabilidad al gas muy baja para el helio, que es muy útil. Es estable a los rayos UV y resistente al ozono. Adicionalmente, es termosellable. La afirmación de la técnica anterior de escasa flexibilidad a baja temperatura no se encontró experimentalmente como un problema cuando se utilizó solo o cuando se utilizó en los laminados que se proporcionaron con EVOH como capa de barrera de gas.

Para el material del casco, una primera película de EVOH se une por fusión sobre y al menos parcialmente en la capa de fibra desde un lado, y opcionalmente una segunda película de EVOH se une por fusión sobre y al menos parcialmente en la capa de fibra desde el lado opuesto de la capa de fibra. Dicha unión por fusión se logra al presionar con calor las capas juntas. Como ejemplo, es útil una temperatura en el rango de 175 – 180 °C. En el laminado como se describe en los siguientes párrafos, la película de EVOH no solo sirve como adhesivo para unir las capas entre sí, sino que también actúa como barrera de gas. Por lo tanto, sirve como una capa multifuncional.

Para proporcionar una alta resistencia y un peso liviano de la capa de refuerzo de fibra (FR), las fibras de cristal líquido son un buen candidato, por ejemplo, poli [p-fenileno-2,6-benzobisoxazo], PBO. Estas fibras se comercializan como fibras Zylon®, como ya se explicó en la introducción.

Para optimizar la resistencia y/o uniformidad, en algunos casos es ventajoso incluir al menos una de fibras retorcidas, fibras encoladas y fibras encoladas y retorcidas. Opcionalmente, las fibras encoladas ayudan a la unión adicional entre las capas, especialmente si el material encolado es compatible con la capa adhesiva. Ejemplos de material encolado son ciertas fibras de PVA (acetato de polivinilo). Otro ejemplo son las fibras comercializadas bajo el nombre comercial Exceval. Por ejemplo, el encolado de las fibras se logra al aplicar el material de encolado como acabado de hilado a las fibras.

Un agente de encolado adecuado es el alcohol polivinílico. Dicho agente está disponible comercialmente, por ejemplo, de la compañía japonesa Kuraray® Co, Ltd. También se ha utilizado experimentalmente con buenos resultados un alcohol polivinílico modificado hidrófobamente con el nombre comercial Exceval™ de Kuraray®. Dichos agentes de encolado a base de alcohol polivinílico son muy elásticos, químicamente resistentes y resultaron ser compatibles con EVOH. Se demostró experimentalmente que el alcohol polivinílico fortalecía los hilos Zylon®. También proporcionó una mejor adherencia entre la tela y el EVOH.

Por ejemplo, se retuerce un primer conjunto de fibras en la capa de fibra, opcionalmente fibras de cristal líquido, mientras que no se retuerce un segundo conjunto de fibras en la capa de fibra, opcionalmente fibras de cristal líquido.

En algunas realizaciones, los dos conjuntos de fibras se disponen en diferentes direcciones. Por ejemplo, no se retuercen un primer conjunto de las fibras orientado en una primera dirección se retuercen y un segundo conjunto de fibras orientado en una segunda dirección. Por ejemplo, la primera y la segunda dirección tienen un ángulo entre las direcciones de al menos 30 grados, por ejemplo 45 grados, opcionalmente perpendicular. Se han obtenido buenos resultados con fibras retorcidas que comprenden una torsión de entre 30 y 50 torsiones por metro.

Las capas fibrosas equilibradas y no equilibradas son potencialmente útiles. En algunas realizaciones, las fibras en el segundo conjunto de fibras son al menos dos veces más gruesas que el primer conjunto de fibras. En algunas realizaciones, el primer conjunto de fibras tiene una primera densidad de hebra y el segundo conjunto de fibras tiene una segunda densidad de hebra que difiere de la primera densidad de hebra en al menos un factor de dos.

Para un vehículo más liviano que el aire, en el que el peso es crucial, se obtuvieron resultados experimentales para una capa de fibra con un peso de entre 40 y 70 g por sqm.

Por ejemplo, el grosor de la capa de EVOH está entre 10 y 20 micrómetros.

Ventajosamente, el laminado comprende una capa de meteorización multifuncional unida por fusión a la primera capa de EVOH, en la que la capa de meteorización comprende una película de polímero metalizado, que tiene una sola capa de metal sobre un solo lado o, alternativamente, sobre ambos lados de la película de polímero. En caso de que la capa de meteorización tenga solo una capa de metal, se orienta ventajosamente con la capa de metal hacia el EVOH y se adhiere por fusión sobre la primera capa de película de EVOH. De esta manera, está protegido por el polímero dirigido hacia el exterior, por ejemplo poliimida, de la capa de meteorización. Dicha capa de meteorización debe proteger el casco contra el ozono reactivo y otros ataques químicos, así como proteger la capa de fibra de refuerzo contra la radiación UV. Como se discutió inicialmente, PBO, por ejemplo Zylon®, se degrada muy rápidamente con luz ultravioleta. Además, funciona como una barrera de gas adicional. Un buen candidato para el polímero en la capa de meteorización es poliimida, PI. Un ejemplo de un material alternativo para este propósito es el fluoruro de polivinilo, PVF. Por ejemplo, el grosor de la capa de meteorización está entre 10 y 20 micrómetros.

Se señala que la capa de polímero dirigida hacia afuera también es útil para crear una apariencia fuerte entre laminados adyacentes.

Aunque el EVOH es una buena barrera de gas, la hermeticidad a los gases se puede mejorar al agregar una capa de barrera de gas metalizada al laminado sobre el lado interior del casco, que es opuesto a la capa de meteorización. Para este propósito, la barrera de gas metalizada se une opcionalmente por fusión sobre la segunda película de EVOH. Un candidato para la capa de película de polímero metalizado es un tereftalato de polietileno, PET; por ejemplo una capa de PET con un grosor de entre 4 y 8 micrómetros. Opcionalmente, la capa de PET tiene un grosor de entre 2 y 6 micrómetros.

En experimentos, se ha demostrado, como también se describirá con mayor detalle a continuación, que se podría fabricar un laminado estable y hermético a los gases con un peso en el intervalo entre 90 y 110 gsm. Opcionalmente, el laminado tiene un peso entre 85 y 120 gsm. Por ejemplo, se encontró experimentalmente que la relación tenacidad/peso del laminado era superior a 890 kNm/kg.

En algunas realizaciones, la capa de fibra es una capa tejida con una urdimbre y una trama. Para los dirigibles alargados, la resistencia necesaria en la dirección transversal del casco es mayor que en la dirección longitudinal. De acuerdo con lo anterior, la urdimbre y la trama, opcionalmente, tienen filamentos de diferente grosor y/o densidad. Cuando se utiliza una capa de fibra que no se riza, está compuesta por una pluralidad de capas con filamentos unidireccionales, las diferentes capas tienen diferentes direcciones de filamento, por ejemplo direcciones perpendiculares. También en este caso, los filamentos en una dirección son ventajosamente más gruesos y/o más densos que en la segunda dirección para optimizar la resistencia sin agregar peso innecesario.

Se encontró que eran útiles tanto las estructuras equilibradas como las no equilibradas. La selección de estructuras equilibradas o no equilibradas depende del propósito. Por ejemplo, se puede desear una mayor resistencia en una dirección en comparación con la otra. Esto es importante para la estabilidad de la forma del casco, así como para la minimización del peso, ya que las estructuras no equilibradas suelen tener un mayor potencial para optimizar las relaciones resistencia/peso, ya que la fuerza sobre la tela debido a la forma alargada del casco difiere en la dirección longitudinal y transversal.

Como aparece en lo anterior, el laminado incluye numerosas capas, cuya combinación es multifuncional. La funcionalidad incluye protección contra la radiación ultravioleta, la luz visible, el ozono, el oxígeno singlete y el calor. La capa más externa también proporciona gestión térmica al tener una baja emisividad.

Para rangos entre un primer y un segundo valor, el primer y segundo valor se incluyen opcionalmente.

#### Breve descripción de los dibujos

La invención se explicará con más detalle con referencia a los dibujos, en los que

- La FIG. 1 ilustra un esquema principal para el laminado del material del casco;
- La FIG. 2 ilustra un esquema principal alternativo para el laminado del material del casco;
- La FIG. 3 ilustra una capa de refuerzo de fibra (FR) a) chapa cruzada, chapa 2 sin rizado y b) tejido; c) chapa 3 sin rizado;
- La FIG. 4 Prototipo P3, a) diseño esquemático y b) fotografías del exterior e interior;
- La FIG. 5 Prototipo P4, a) diseño esquemático y b) fotografías del exterior e interior;
- La FIG. 6 Prototipo P9, a) diseño esquemático y b) fotografías del exterior e interior;
- La FIG. 7 Prototipo P10, a) diseño esquemático y b) fotografías del exterior e interior;
- La FIG. 8 Comparación de la resistencia y peso de los nuevos prototipos laminados y materiales laminados desarrollados en otros estudios;
- La FIG. 9 Comparación de la relación de resistencia a peso de los nuevos prototipos laminados y materiales laminados desarrollados en otros estudios;
- La FIG. 10 Comparación de resistencia a la tracción de prototipos antes y después de exposición térmica y meteorización por UV-Vis acelerada;
- La FIG. 11 Pérdida de resistencia después de exposición térmica y meteorización por UV-Vis acelerada;
- La FIG. 12 Diagrama esquemático de un espécimen de rasgado de ranura de corte;
- La FIG. 13 Curva de extensión de carga de prototipo P4 sometida a una carga constante de 1250 N;
- La FIG. 14 Prototipo P12, diseño esquemático;
- La FIG. 15 Prototipo P13, diseño esquemático;
- La FIG. 16 Prototipo P14, diseño esquemático;
- La FIG. 17 ilustra mediciones de DMA realizadas para a) película de EVOH, b) película de Mylar, c) película de PI, d) la urdimbre de prototipo P4.

#### Descripción detallada/realización preferida

Para proporcionar un laminado de material de casco delgado y liviano, que al mismo tiempo sea hermético a los gases, resistente a los rayos UV, resistente al calor y químicamente resistente, especialmente contra el oxígeno singlete y el ozono, se utilizó el siguiente esquema principal, que se ejemplifica en la FIG. 1. Una capa de refuerzo fibroso (FR) que soporta carga se intercala entre dos capas adhesivas, que se utilizan para unir el FR a capas adicionales, por ejemplo, una capa exterior del casco, en lo sucesivo llamada capa de meteorización, y una potencial capa interior del casco como barrera de gas. En particular, las capas adhesivas se configuran como una barrera de gas eficaz con baja permeabilidad a los gases. Por ejemplo, las capas adhesivas son capas principales de barrera de gas, de modo que la permeabilidad total al gas de las capas adhesivas es menor que la permeabilidad al gas de las capas restantes. Esta combinación de funciones de adhesividad y baja permeabilidad a los gases no es convencional. En contraste con esto, en la técnica anterior, existen capas de barrera de gas principales específicas diferentes de las capas adhesivas, donde las barreras de gas principales tienen una permeabilidad a los gases menor que las capas de adhesivo. En este contexto, la permeabilidad al gas se refiere al gas dentro del casco, normalmente gas helio o hidrógeno.

Como ejemplo, ilustrado con más detalle en la FIG. 1, una capa de soporte de carga fibrosa se intercala entre dos capas de EVOH, que no solo trabajan como barreras de gas, sino que también se utilizan para asumir la función de adhesivo para posibles capas adicionales, especialmente una capa exterior del casco, en lo sucesivo denominada capa de meteorización, y una posible capa interior del casco como barrera de gas adicional. Otras funciones de las capas, especialmente la capa de meteorización, son la protección contra la radiación ultravioleta, la luz visible, el ozono, el oxígeno singlete y el calor.

Aunque se han utilizado dos capas de película de EVOH en el proceso de optimización, se considera que una sola capa de EVOH unida por fusión en la capa de fibra también sería más ventajosa que los sistemas laminados de la técnica anterior.

Una variación del concepto de diseño de la FIG. 1 se muestra en la FIG. 2. En este caso, el material laminado no tiene ninguna capa de barrera de gas primaria interna separada. En cambio, la superficie interior del laminado se metaliza después de la formación del laminado. El uso de EVOH como material adhesivo con baja permeabilidad a los gases y la metalización de la superficie interior producen excelentes propiedades de barrera de gas del material laminado. La eliminación de la capa de barrera de gas reduce el peso total del laminado, mientras que la resistencia a la tracción del laminado no se ve afectada.

A continuación, se comentan los materiales y los métodos de producción en relación con los experimentos que se realizaron para optimizar el material laminado del casco.

### Selección de hilo

Para optimizar simultáneamente el bajo peso y la alta resistencia, se utilizan ventajosamente fibras de alta resistencia. Un ejemplo de un material ventajoso para la capa de carga fibrosa se encontró en fibras cristalinas de PBO (polioxazol cristalino, poli (p-fenileno-2,6-benzobisoxazol), especialmente de la marca Zylon® porque estas fibras tienen una resistencia muy alta y módulo específico entre las fibras de alto rendimiento disponibles comercialmente. Estos hilos también tienen una alta resistencia al alargamiento por fluencia. Por lo tanto, se seleccionaron los hilos Zylon® para el refuerzo de fibra en el material laminado utilizado en los experimentos. Sin embargo, se sabe que el PBO es muy susceptible a la fotodegradación. La presencia de humedad y oxígeno ha acelerado la fotodegradación, razón por la cual se tuvo que buscar un mecanismo de protección.

Para la capa de refuerzo de fibra, se pueden utilizar estructuras tanto equilibradas como no equilibradas. En algunas realizaciones, se eligió una construcción no equilibrada para proporcionar la resistencia diferente requerida en la dirección longitudinal y del aro de la aeronave LTA.

Toyobo Co., Ltd. proporcionó hilos Zylon® con recuentos de hilo de 99 denier, 150 denier y 250 denier. Los hilos suministrados, que tenían torsión cero (sin torsión), se probaron para determinar su resistencia a la tracción. Las resistencias a la tracción promedio de los hilos no retorcidos de 99 denier y 250 denier fueron 35.5 gf/denier (4.8% de cv; cv = coeficiente de variación) y 34.9 gf/denier (3.0% de cv), respectivamente. Reconociendo el hecho de que agregar un grado óptimo de torsión (factor de torsión) a un hilo proporciona su mayor resistencia a la tracción, se llevaron a cabo una serie de pruebas para determinar el factor de torsión óptimo y la correspondiente resistencia a la tracción más alta que se puede lograr en hilos Zylon® de 99 denier y 250 denier. El Factor de Torsión (TF), que depende tanto de la cantidad de torsión (torsiones por pulgada, tpi; torsiones por metro, tpm; 1 tpi = 39 tpm), como del recuento del hilo se calcula utilizando la fórmula  $TF = 0.124 \cdot tpi \cdot dtex^{0.5}$  donde dtex es la unidad de recuento, también llamada densidad lineal del hilo (1 denier es igual a 0.9 dtex).

Los hilos con 99 denier (110 dtex) y 250 denier (278 dtex) se retorcieron con diversas cantidades de torsión (tpi, tpm) y se probaron para determinar su resistencia a la tracción. Los resultados tabulados en la Tabla 1 muestran que la resistencia a la tracción de los hilos de 99 denier y 250 denier es más alta para el Factor de Torsión de 10 que corresponde a 7.69 tpi (o 303 torsiones por metro, tpm) para el hilo de 99 denier y 4.84 tpi (o 190 tpm) para el hilo de 250 deniers.

Tabla 1

Factor de torsión	Recuento de hilos, denier	Vueltas por pulgada, tpi	Tenacidad, gf/denier		Deformación en carga de pico.	
			Prom.	% de cv	Prom.	% de cv
10.00	99	7.69	40.6	3.3	3.9	9.6
13.21	99	10.16	39.9	3.1	3.8	2.1
9.19	250	4.45	37.5	2.7	3.6	~0
10.00	250	4.84	39.0	1.5	3.7	3.0
11.55	250	5.59	38.0	3.5	3.7	3.7
13.13	250	6.35	38.9	1.4	3.8	~0

## Configuración de refuerzo de fibra

- 5 En experimentos, para la capa de soporte de carga, se aplicaron varios principios. Una era una capa de refuerzo de fibra de chapa cruzada, de chapa 2 sin rizar, como se ilustra en la FIG. 3a y la otra una capa de refuerzo de fibra tejida como se ilustra en la FIG. 3b. Un tercer principio con capas de 90/±45 grados se ilustra en la FIG. 3c.

## Selección de película para laminación

- 10 El EVOH (copolímero de etileno alcohol vinílico) tiene una permeabilidad muy baja con respecto al gas, especialmente al He, por lo que es un buen candidato para la capa adhesiva.

- 15 Un buen candidato para la capa de meteorización exterior contra la atmósfera exterior se encontró en PI (poliimida), aunque también son posibles otros polímeros, por ejemplo, fluoruro de polivinilo (PVF). Ventajosamente, la capa de meteorización exterior se metalizó para repeler la radiación y el calor. Para proteger el metal contra daños, el revestimiento metálico se dirigió hacia adentro, que está entre el polímero de la capa de meteorización y el EVOH. De esta manera, el polímero protege el metal contra el ambiente corrosivo en la estratosfera.

- 20 Alternativamente, la capa de meteorización está metalizada en ambos lados. Si la capa de meteorización está metalizada en ambos lados o tiene un lado metalizado que está expuesto al medio ambiente, está ventajosamente protegida por un revestimiento de resistencia a la corrosión

- 25 En algunas realizaciones, se agregó una barrera de gas interior al lado opuesto de la multicapa en comparación con la capa de meteorización, donde la capa de barrera de gas interior era una película de tereftalato de polietileno (PET) metalizado, por ejemplo Mylar®.

- 30 La laminación se realizó para laminados con un tamaño de 7.5 pulgadas x 7.5 pulgadas (19 cm x 19 cm) bajo presión a 285 psi = 1965 kPa entre dos placas de aluminio estacionarias con una temperatura de 175-178 °C durante 15 minutos, el extremo superior del intervalo de temperatura muestra los mejores resultados de laminación. Estas muestras se utilizan para pruebas de varios tipos, como se describe a continuación.

- 35 Sin embargo, son posibles diferentes combinaciones de temperatura y tiempo de permanencia. En otros experimentos, se logró una presión más baja y un tiempo de permanencia más bajo a una temperatura más alta en el rango de 180-200 °C. Por ejemplo, se utilizó una temperatura de 196 °C durante 2 segundos a una presión de 60 psi = 414 kPa.

## Medidas de resistencia

- 40 Las medidas de resistencia a la tracción se realizaron de acuerdo con el Método de Prueba Estándar para la Fuerza de Rotura y Alargamiento de Telas Textiles (Método de Tira) ASTM D5035. Los valores de resistencia a la tracción se expresan en unidades de N/cm y gf/denier (mN/tex = 88.3 gf/den). La resistencia a la tracción en N/cm representa la tenacidad de la muestra por unidad de ancho en cm. La resistencia a la tracción en gf/denier representa la tenacidad de la muestra por denier total de hilos en la dirección de carga. La resistencia a la tracción en gf/denier se utiliza como una métrica normalizada para determinar qué parte de la resistencia del hilo se traduce en resistencia de refuerzo de fibra laminada/no laminada.

- 50 Para estructuras no equilibradas, como se explica en detalle a continuación, las resistencias a la tracción estimadas (calculadas en base a la resistencia del hilo y los parámetros de construcción de refuerzo de fibra) fueron 1033 N/cm y 516 N/cm en las direcciones de urdimbre y trama, respectivamente. En general, se encontró que la resistencia a la tracción en la dirección de la urdimbre de todas las muestras (excepto los refuerzos de fibra tejida laminada) era cercana a 1000 N/cm, mientras que la trama de todas las muestras resultó ser mayor de 500 N/cm. Los valores de los parámetros correspondientes en términos de gf/den estaban en el rango de 31-35.

- 55 También se realizaron experimentos para estructuras de telas equilibradas basadas en hilo Zylon® en la tela. Se utilizaron hilos Zylon® de baja torsión (3-5 tpi) de 99 denier y con una densidad de 46-50 ypi (aproximadamente 18-20 hilos por cm) tanto para la urdimbre como para la trama en un tejido sencillo. El hilo Zylon® se encoló con alcohol

polivinílico. Las resistencias a la tracción se midieron en el intervalo de 520 a 615 N/cm y de 28 a 34 gf/den en las direcciones de urdimbre y trama, y un alargamiento a la rotura de 2.9-3.2 %. Estos resultados también son muy buenos para el propósito, ya que se trata de valores para la tela y no para todo el laminado. Se midieron con más detalle los siguientes datos.

5 Como conclusión, se ha demostrado que son muy útiles tanto las estructuras equilibradas como las no equilibradas con hilos de alta resistencia.

#### Ejemplo 1 - P3

10 La FIG. 4a muestra una realización específica del esquema principal de la FIG. 2. A la izquierda de la figura, el peso de cada capa se muestra en unidades de gramos por metro cuadrado (gsm) y el grosor en micrómetros se muestra a la derecha. Las fotografías de los laminados producidos se muestran en la FIG. 4b.

15 El diseño esquemático de este prototipo laminado, en el experimento denominado P3, comprende una tela no rizada (dos chapas) chapa cruzada no equilibrada como refuerzo de fibra. La tela tiene hilos Zylon® de 250 deniers en direcciones de 90 y 0 grados. El peso base de la tela es de 48 gsm con una densidad de hilo de 30 ypi (30 hilos por pulgada son aproximadamente 12 hilos por cm) en la dirección de 90 grados y 15 ypi (aproximadamente 6 hilos por cm) en la dirección de 0 grados, por lo tanto, produciendo más resistencia en la dirección de 90 grados que en la  
20 dirección de 0 grados. El diseño del prototipo incluye tres capas de película de EVOH que proporcionan una excelente adhesión y propiedades de barrera de gas. Se encontró que el peso estimado y medido de este prototipo laminado era de 111 gsm y 109 gsm, respectivamente.

#### Ejemplo 2 - P4

25 La FIG. 5a muestra una realización específica del esquema principal de la FIG. 1. A la izquierda de la figura, el peso de cada capa se muestra en unidades de gramos por metro cuadrado (gsm) y el grosor se muestra a la derecha. Las fotografías de los laminados producidos se muestran en la FIG. 5b.

30 El diseño esquemático de este prototipo laminado, en el experimento denominado P4, comprende una tela no rizada (dos chapas) chapa cruzada no equilibrada como el refuerzo de fibra. La tela tiene hilos PBO de 250 deniers en dirección longitudinal y transversal. El peso base de la tela es de 48 gsm con una densidad de hilo de 30 ypi (aproximadamente 12 hilos por cm) en la dirección de 90 grados y 15 ypi (aproximadamente 6 hilos por cm) en la dirección de 0 grados. Para lograr un peso laminado más bajo, el diseño utiliza dos capas de película de EVOH y una  
35 capa de fondo de una película de PET metalizada liviana (Mylar®) que sirve como capa principal de barrera de gas. El peso estimado y medido de este prototipo laminado es de 103 gsm.

#### Ejemplo 3 - P9

40 La FIG. 6a muestra una realización específica del esquema principal de la FIG. 1. A la izquierda de la figura, el peso de cada capa se muestra en unidades de gramos por metro cuadrado (gsm) y el grosor se muestra a la derecha. Las fotografías de los laminados producidos se muestran en la FIG. 6b.

45 El diseño esquemático de este prototipo laminado, en el experimento denominado P9, comprende una tela tejida no equilibrada como refuerzo de fibra. La tela tejida tiene hilos Zylon® de 99 deniers con 40 tpm de torsión en la dirección de la urdimbre e hilos Zylon® de 250 deniers no retorcidos en las direcciones de la trama, respectivamente. El peso base de la tela es de 50 gsm con una densidad de hilo de 40 ypi (aproximadamente 16 hilos por cm) en la dirección de la urdimbre y 30 ypi (aproximadamente 12 hilos por cm) en la dirección de la trama. Al igual que el prototipo P4, la  
50 capa de fondo es una película de PET metalizada liviana (Mylar®) que sirve como capa de barrera de gas primaria. Aunque la temperatura de laminación de 175 °C produjo una adhesión satisfactoria entre las capas, el aumento de la temperatura de laminación a 178 °C mejoró la adhesión entre capas. Se encontró que los pesos estimados y medidos de este prototipo laminado eran 105 gsm.

#### Ejemplo 4 - P10

55 La FIG. 7a muestra una realización específica del esquema principal de la FIG. 1. A la izquierda de la figura, el peso de cada capa se muestra en unidades de gramos por metro cuadrado (gsm) y el grosor se muestra a la derecha. Las fotografías de los laminados producidos se muestran en la FIG. 7b.

60 El diseño esquemático de este prototipo laminado, en el experimento denominado P10, comprende una tela tejida no equilibrada como refuerzo de fibra. A diferencia del prototipo P9, el prototipo P10 utiliza tela tejida con hilos Zylon® de 99 deniers con torsión de 40 tpm en la dirección de la urdimbre e hilos Zylon® de 99 deniers no retorcidos en las direcciones de la trama, respectivamente. El peso base de la tela es de 50 gsm con una densidad de hilo de 40 ypi (aproximadamente 16 hilos por cm) en la dirección de la urdimbre y 75 ypi (30 hilos por cm) en la dirección de la trama.  
65 Se espera que el ypi (hilos por pulgada) más alto en la dirección de la trama forme una estructura de tela más estable con una textura de superficie más suave. En las pistas iniciales, se utilizó una temperatura de laminación de 175 °C,

sin embargo, esto dio como resultado una calidad de laminación deficiente con una adhesión débil de la película de PI metalizada. El aumento de la temperatura de laminación a 178 °C mejoró la calidad de la laminación, pero la adhesión no fue tan buena como la del prototipo P9, pero aún así fue satisfactoria. Se encontró que el peso estimado y medido de este prototipo laminado era de 105 gsm.

5

Rendimiento de barrera de gas

Los resultados de la prueba de permeabilidad al helio (Tabla 2) muestran que mientras que los prototipos de laminado P3 y P4 tienen una permeabilidad de helio mucho menor que el valor objetivo de 132 cc/m<sup>2</sup>.día.atm, el prototipo laminado P4 tiene una permeabilidad de helio significativamente menor en comparación con el del prototipo P3. La menor permeabilidad del prototipo P4 se atribuye a la presencia de la capa de Mylar® metalizada que también redujo el peso total del prototipo P4.

10

Tabla 2

Prototipo laminado	Peso laminado, gsm	Permeabilidad al gas (He),	cc/m <sup>2</sup> .día.atm
P3	109	23	
P4	103	8	

15

Dados los mismos esquemas de estratificación, se esperaba que los valores de permeabilidad al helio de los prototipos P9 y P10 fueran los mismos que los del prototipo P4, que con respecto a la hermeticidad al gas se vieron favorecidos sobre P3.

20

Resistencia laminada

La resistencia a la tracción en la dirección de la urdimbre y la trama de los prototipos laminados P4, P9 y P10 se muestran en la Tabla 3. Se encontró que la resistencia a la tracción de un espécimen del prototipo P3 era 1086 N/cm.

Tabla 3

Prototipo de laminado	Peso laminado, gsm	Resistencia a la tracción, N/cm				Resistencia a la tracción, gf/denier				Elongación % @ ruptura			
		Urdimbre		Trama		Urdimbre		Trama		Urdimbre rp		Trama	
		Prom.	% de cv	Prom.	% de cv	Prom.	% de cv	Prom.	% de cv	Prom.	% de cv	Prom.	% de cv
P4	103	945.4	5.5	507.8	7.9	32.1	5.7	35.3	5.0	3.17	7.3	2.91	5.0
P9	105	486.9	6.0	970.8	3.7	32.0	5.5	32.9	4.5	3.01	7.8	3.26	8.8
P10	105	476.8	-	956.4	-	30.7	-	33.3	-	2.68	-	3.41	-

Las resistencias a la tracción estimadas, calculadas en base a la resistencia del hilo y los parámetros de construcción del refuerzo de fibras, son 1033 N/cm y 516 N/cm en las dos direcciones. La resistencia a la tracción medida de los prototipos fue livianamente inferior a los valores estimados. Las resistencias a la tracción más bajas en comparación con la resistencia a la tracción estimada se atribuyen a la preparación experimental manual de prototipos laminados, lo que provoca una falta de alineación completa de los hilos y una tensión no uniforme en los hilos. Estas imperfecciones dan como resultado una compartición de carga no uniforme entre los hilos que soportan la carga, lo que finalmente provoca la ruptura prematura de los especímenes durante la prueba de tracción. Se considera que las resistencias a la tracción mejoran y son similares a los valores teóricos cuando los laminados se producen en una instalación de producción dedicada a gran escala. Sin embargo, se señala que los valores experimentales se desvían menos del 10% de los valores teóricos, lo que es un resultado muy satisfactorio.

Comparación con otros estudios

Se muestra una comparación de la resistencia y el peso de los nuevos prototipos de laminados y materiales laminados desarrollados en otros estudios de la bibliografía en la FIG. 8. Las referencias se encuentran al final de esta sección en relación con la Tabla 4.

La comparación de la relación resistencia-peso del nuevo laminado con los laminados desarrollados por otros estudios se muestra en la FIG. 9. Los nuevos prototipos de laminados no solo son significativamente más livianos que cualquier otro laminado con una resistencia a la tracción similar, sino que también son significativamente más fuertes que cualquier laminado con el mismo peso. Las relaciones resistencia a peso de los nuevos prototipos de laminados son más altas que todos los laminados desarrollados en otros estudios.

Como se ve en esta comparación, la resistencia de los laminados P3, P4, P9 y P10 es muy alta en comparación con el peso, lo que los hace muy adecuados para su uso en vehículos más livianos que los aéreos. Sin embargo, se señala que la relación superior de tenacidad a peso, como se ilustra en la FIG. 9, se considera que es escalable a laminados más gruesos, lo que favorece a los laminados ejemplificados también sobre aquellos laminados que tienen una tenacidad global más alta en la FIG. 8.

Tabla 4

#	Estudio de organización	Observaciones	Descripción del material	Tenacidad, N/cm	Peso, gsm	Relación tenacidad a peso, kN.m/kg
A1	Desarrollo de material envolvente de alta resistencia específica <sup>1</sup>	"Z500-100" significa que se utiliza fibra Zylon 500d & 100 gsm	Z500-100PUXL	1300	244	533
A2			Z250-94PU-XL	1240	235	528
A3			Z250-79PU-XL	1100	226	487
A4			Z250-47PU-XL	615	193	319
A5			Z250-47PU	610	164	372
A6			Z250-40PU	510	154	331
B1	Desarrollo de material de envolvente de alta resistencia específica <sup>1</sup>	Se desarrollan B3, B5. B1, B2, B4 ya están disponibles; V: Vectran, PU: Poliuretano, PE: Polietileno, XL: EVOH, XLA: Aluminio pegado EVOH	V-PU-XL	610	198	308
B2			V100-31PEXLA	620	150	413
B3			V-PU-XL	350	111	315
B4			V200-102PUXL	1060	274	387
C1	Desarrollo de material de envolvente de alta resistencia específica <sup>1</sup>	A1-A6 se modifican en esta categoría; TA: Tedlar con depósito de aluminio, T: Tedlar, Z: Zylon, PUA: Poliuretano con depósito de aluminio	TAZ250-110PU	1327	198	670
C2			T-Z250-110PU	1313	225	584
D1			Z250-110PUAXLD	1337	163	820
D2			Z250110PU-XLD	1350	171	789
E1	Desarrollo de material envolvente de alta resistencia específica <sup>1</sup>	para bolsa de gas interno o uso de peso liviano; N: nylon, K: kevlar, H: hidrel; MI: Mictron	N30-40PU-XLD	105	78	135
E2			K200-H-MI	450	130	346
E3			VH-MI	500	104	481
E4			ZH-MI	440	117	376

(continuación)

#	Estudio de organización	Observaciones	Descripción del material	Tenacidad, N/cm	Peso, gsm	Relación tenacidad a peso, kN.m/kg
F1	Desarrollo de material envolvente de alta resistencia específica <sup>1</sup>	Las fibras de Zylon gruesas se intercalan entre dos películas de Mylar	Z500-37M	680	161	422
F2			Z1000-74M	1220	198	616
F3			Z1500-111M	1800	236	763
F4			Z 1000-44M	770	170	453
F5			Z 1500-67M	1090	193	565
F6			Z2000-89M	1400	210	667
G1	Agencia de Exploración Aeroespacial de Japón (JAXA) 2,3,4	Adecuado para aeronave operacional (longitud total: 250 m)	AL-PVF + PU + tela de Zylon + PU	1310	203	645
H1	Agencia de Exploración Aeroespacial de Japón (JAXA) 4,5,6	Aeronave "Demostrador de tecnología" (longitud total: 150 m)	AL-PVF + PU + Tela de Zylon + PU	993	157	632
J 1	Cubic Tech Corp <sup>7</sup>	Tela no rizada de Zylon pesada	Zylon FR (349 g/m <sup>2</sup> )	2833	-	-
J2	Cubic Tech Corp <sup>7</sup>	Tela no rizada Vectran Medio	Vectran FR (139 gsm)	916	-	-
K1	Kang et al 2006 <sup>8</sup>	Tela tejida Vectran	Vectran FR (109) + revestimiento de PU + PVF + película de PU	883	220	401
L1	Gu 2007 <sup>9</sup>	Envolvente de Aeronave Lindstrand HALE	Vectran FR	1460	295	495
L2	Gu 2007 <sup>9</sup>	Envolvente de aeronave estratosférico (longitud total 200 m)	na	1360	210	648
M1	Cao & Gao 2009 <sup>10</sup>	Tejido liso de Zylon (Urdimbre)	PBO FR (87) + PVF (52) + PU (25*2) + revestimiento de PU (5-8)	1013	189	536
		Tejido liso de Zylon (trama)		1281		678
N1	Li et al. 2010 <sup>11</sup>	Tejido liso de Zylon (Urdimbre)	990 denier PBO (78) + PET (40) + PVF (30) + PU (30)	1578	178	887
		Tejido liso de Zylon (Trama)		1356		762

Referencias a la Tabla 4:

- 5 1. Kamatsu, K, Sano, M., and Kakuta, Y., "Development of High Specific Strength Envelope Material", AIAA 3rd Annual Aviation Technology, Integration, and Operations (ATIO) Tech, Nov 17-18 2003, Denver, Colorado.
2. Sasaki Y., Eguchi, K, Kono T, and Maekawa, S, "Scenario for Development of the SPF Airship Technology Demonstrator", The Fifth Stratospheric Platform Systems Workshop, Feb 23-24, 2005, Tokyo, Japan.
- 10 3. Maekawa S, "On the Design Issue of a Stratospheric Platform Airship Structure" NAL TM-722, National Aerospace Laboratory of Japan, May 2003.
4. Maekawa, S and Yoshino, T, "Tear propagation of a High-Performance Airship Envelope Material", Journal of Aircraft, 45 (5), Sept-Oct 2008.
5. Nkadate, M., Maekawa, S., Maeda, T., Hiyoshi, M., Kitada, T., and Segawa, S. "Reinforcement of an Opening for High Strength and Light Weight Envelope Material Zylon" 18th AIAA Lighter-Than-Air Systems Technology Conference, May 4-7 2009, Seattle, Washington, USA.
- 15 6. Nakadate, M., Maekawa, S., Shibasaki, K, Kurose, T, Kitada, T, and Segawa, S., "Development of High Strength and Light Weight Envelope Material Zylon" 7th International Airship Convention 2008, Friedrichshafen Germany, Oct 9-11 2008.
- 20 7. High Strength-to-Weight Ratio Non-Woven Technical Fabrics for Aerospace Applications" Cubic Tech Corp, 2009, Mesa, Arizona.
8. Kang, W, Suh, Y, and Woo, K., "Mechanical property characterization of film-fabric laminate for stratospheric airship envelope" Composite Structures, 75, pp.151-155, 2006.

9. Gu Z., "Research of Stratospheric Airships Skin Material' Spacecraft Recovery& Remote Sensing, 28(1), pp.62-66, 2007.

10. Cao, X, and Gao, C. "Fabrication and Investigation of Envelope Materials for Stratospheric Aircraft with PBO Fabric as Load-carriers" High-tech Fibre & Application, 34(4), pp.0-5, 2009.

5 11. Li B, Xing L, Zhou Z, Jiang S, and Chen X., "Study on Mechanical Properties of High Performance Envelope Materials" Material Engineering, pp.1-5, 2010. Effect of thermal and UV-Vis weathering

Efecto de la meteorización térmica y por UV-Vis.

10 Los prototipos laminados P4, P9 y P10 se sometieron a dos condiciones de meteorización diferentes. En una exposición a la meteorización, los prototipos se sometieron a exposición térmica durante 24 horas en un horno a 80 °C. La otra exposición a la meteorización implicó la exposición acelerada a los rayos UV y al espectro de luz visible (UV-Vis) de ~275 a 700 nm durante una duración de 170 horas (~60 días de exposición en tiempo real a una altitud de 10 km). Los prototipos se expusieron en un Atlas Ci 3000+ Weather-Ometer (www.atlas-mts.com) con un nivel de irradiancia de 1.1 Watts/m2 a 340 nm. Durante la meteorización por UV-Vis, la temperatura de los prototipos se mantuvo a aproximadamente 80 °C. Para la meteorización por UV-Vis, los especímenes se montaron en bastidores de metal y el lado interno (lado Mylar®) de las muestras se cubrió con dos capas de papel de cartón negro para evitar cualquier exposición del lado interno. Luego, los bastidores se montaron sobre rieles redondos dentro de la cámara de meteorización del Atlas Ci 3000+ Weather-Ometer de manera que el exterior de los especímenes estuviera orientado hacia la fuente de luz UV y visible.

15

20

Se probó la resistencia a la tracción de los prototipos después de cada exposición a la meteorización. La pérdida de resistencia en porcentaje se definió de la siguiente manera:

$$\% \text{ de pérdida de resistencia} = \frac{\text{Resistencia a la tracción}_{\text{antes de exposición}} - \text{Resistencia a la tracción}_{\text{después de exposición}}}{\text{Resistencia a la tracción}_{\text{antes de exposición}}} \times 100$$

25

Esta se utilizó como métrica para evaluar la degradación térmica y la fotodegradación.

Se encontró que la resistencia a la tracción promedio antes y después de la exposición térmica y la meteorización por UV-Vis eran estadísticamente iguales (el análisis estadístico se realizó utilizando la prueba t con un nivel de confianza del 95%). Por lo tanto, se puede concluir que existe una degradación insignificante causada por la meteorización térmica y UV-Vis. Es importante notar que los especímenes probados antes y después de la exposición a la meteorización fueron tomados de diferentes réplicas del mismo prototipo. Debido a la preparación manual de los prototipos, existen variaciones inherentes dentro de una réplica, así como variaciones entre las diferentes réplicas del mismo prototipo. Algunas de las muestras expuestas al calor mostraron mayor resistencia en comparación con las muestras no expuestas correspondientes, lo que apunta fuertemente a la variabilidad de los especímenes dentro de una muestra. Se muestra una comparación gráfica de las resistencias a la tracción de los prototipos P4, P9 y P10 antes y después de la exposición térmica y la meteorización por UV-Visualización en la FIG. 10.

30

35

El % de pérdida de resistencia en los prototipos P4, P9 y P10 después de la exposición térmica y la meteorización por UV-Vis acelerada se muestra en la FIG. 11.

40

Se encontró que la resistencia a la tracción promedio antes y después de la exposición térmica y la meteorización por UV-Vis eran estadísticamente iguales (el análisis estadístico se realizó mediante la prueba t a un nivel de confianza del 95%). Por lo tanto, se puede concluir que existe una degradación insignificante provocada por la meteorización térmica y UV-Vis. Es importante señalar que los especímenes probados antes y después de las exposiciones a la meteorización se tomaron de diferentes réplicas del mismo prototipo. Debido a la preparación manual de los prototipos, existen variaciones inherentes dentro de una réplica, así como variaciones entre las diferentes réplicas del mismo prototipo. Algunas de las muestras expuestas al calor mostraron mayor resistencia en comparación con las muestras no expuestas correspondientes, lo que apunta fuertemente a la variabilidad de los especímenes dentro de una muestra.

45

50

Medidas de resistencia al rasgado

La resistencia al rasgado de los prototipos P4 y P9 se midió utilizando el método de prueba de rasgado de ranura de corte MIL-C-21189. El diagrama esquemático de un espécimen de rasgado se muestra en la FIG. 12. Se hace una ranura de corte de 1.25 pulgadas en el centro del espécimen perpendicular a la dirección de la prueba. Los especímenes son de 4 pulgadas de ancho con una longitud de calibre de prueba de 3 pulgadas entre las agarraderas.

55

La resistencia al rasgado de un espécimen se calculó al promediar las 5 cargas máximas más altas durante una prueba de rasgado. Se probaron tres especímenes por muestra en direcciones de urdimbre y trama. Los resultados de la resistencia al rasgado de los prototipos P4 y P9 se muestran en la Tabla 5.

60

Tabla 5

Prototipo laminado	Resistencia al rasgado, N			
	Urdimbre		Trama	
	Prom.	% de cv	Prom.	% de cv
P4	330.7	9.5	403.5	9.7
P9	290.0	6.6	533.7	5.2

La razón del mayor rasgado en la dirección de la urdimbre del prototipo P4 en comparación con el prototipo P9 se debe a la diferencia en el denier del hilo de urdimbre utilizado para construir las dos estructuras. En el prototipo P4 se utilizó hilo de 250 deniers, mientras que en el prototipo P9 se utilizó 99 deniers. Está bien establecido en la literatura que la carga de rasgado aumenta al aumentar la carga de frenado del hilo.

#### Resistencia al alargamiento por fluencia

Un espécimen de 1 pulgada de ancho del prototipo P4 se sometió a una carga constante de 1250 N durante un día en un bastidor de carga MTS ([www.mts.com](http://www.mts.com)) con el bastidor de carga funcionando en modo de control de carga. La longitud del calibre del espécimen de prueba fue de 3 pulgadas (76 mm). La curva de extensión de carga de la prueba se muestra en la FIG. 13. Después de una extensión instantánea de 1.6%, el espécimen P4 mostró una extensión de fluencia muy pequeña de 0.02%.

#### Laminados alternativos

La FIG. 14 y FIG. 15 muestran realizaciones específicas de peso liviano del esquema principal de la FIG. 2.

El diseño esquemático del prototipo laminado, denominado experimentalmente P12, ilustrado en la FIG. 14 utiliza una tela no rizada de chapas cruzadas no equilibrada o una tela tejida no equilibrada como refuerzo de fibra. La tela de 48 gsm está hecha de hilos PBO. La superficie interior del laminado (capa adhesiva) se metaliza después de la formación del laminado. El peso base estimado del prototipo laminado es de 96 gsm.

En su lugar, se esperaba que el uso de una tela sin rizado de tres chapas no solo redujera adicionalmente el peso del refuerzo de fibra sino que también aumentara la resistencia a la tracción del laminado. Un ejemplo de prototipo de laminado con refuerzo de fibra de tres chapas se describe a continuación en relación con la FIG. 15. El diseño esquemático de este prototipo laminado, denominado experimentalmente P13, ilustrado en la FIG. 15, utiliza una tela de tres chapas (hilo de 250 deniers) con 15 ypi (aproximadamente 6 hilos por cm) en la dirección de 90 ° y 11 ypi (aproximadamente 4 hilos por cm) en direcciones de +/- 45°. Las tres chapas se disponen como en la FIG. 3c. El peso del refuerzo de fibra es igual a 41 gsm. Similar al prototipo P12, la superficie interna del laminado (capa adhesiva) se metaliza después del proceso de laminación. Se espera que el peso estimado del laminado sea de 89 g/m<sup>2</sup>. Se estima que la resistencia a la tracción estimada del prototipo laminado P13 es mayor que 1000 N/cm.

El diseño esquemático del prototipo laminado, denominado experimentalmente P14 ilustrado en la FIG. 16 utiliza una tela de tres chapas (hilo de 250 deniers) con 22 ypi (aproximadamente 9 hilos por cm) en la dirección de 90 ° y 16 ypi (aproximadamente 6 hilos por cm) en direcciones de +/- 45°. El peso del refuerzo de fibra es de 59 gsm. Las tres chapas se disponen como en la FIG. 3c. Similar al prototipo P12, la superficie interna del laminado (capa adhesiva) se metaliza después del proceso de laminación. Se espera que el peso estimado del laminado sea de 107 gsm. Se estima que la resistencia a la tracción estimada del prototipo laminado P13 es superior a 1550 N/cm. Se estima que la relación resistencia-peso es cercana a 1400 kN.m/kg que es mucho más alto que todos los materiales laminados desarrollados en otros estudios.

#### Medidas de estabilidad de temperatura

Se realizó un Análisis Mecánico Dinámico (DMA) en varias muestras para un amplio rango de temperatura con el fin de dilucidar si las bajas temperaturas podrían convertirse en un problema para la flexibilidad del material. El rango de temperatura fue de -60 °C a 100 °C. En este intervalo, el módulo de pérdida, relacionado con las propiedades inelásticas y la disipación de energía, y el módulo de almacenamiento, relacionado con las propiedades elásticas, se midieron en unidades de MPa con un dispositivo de medición Q800 DMA proporcionado comercialmente por TA Instruments, New Castle, DE19720, EE. UU. ([Www.TAInstruments.com](http://www.TAInstruments.com)). Además, se calculó la relación entre los dos parámetros, también denominada Tan Delta. Las medidas se ilustran en la FIG. 17a, 17b y 17c.

#### Las medidas se ilustran en

la FIG. 17a para una muestra de película de EVOH con un tamaño de 20 x 7 x 0.0130 mm, la FIG. 17b para una muestra de película de Mylar con un tamaño de 22 x 7 x 0.0050 mm, la FIG. 17c para una muestra de película de poliimida (PI) con un tamaño de 23 x 7 x 0.0130 mm, la FIG. 17d para una muestra de tracción de Urdimbre P4 3 con un tamaño de 19 x 6 x 0.1020 mm.

Las mediciones mostraron que las películas de EVOH, Mylar y PI son estables a bajas temperaturas sin indicar debilidad a bajas temperaturas. Para la película de EVOH, esto es sorprendente en vista del artículo de Zhai y Euler discutido en la introducción. La curva Tan Delta indica transiciones de fase, que para las películas a bajas temperaturas parece no ocurrir. Para los laminados del Prototipo P4, no se observó evidencia de delaminación ni daño físico. Se considera que el calentamiento de la tela a 180 °C durante el procesamiento conduce a un entrecruzamiento de los polímeros en su estado final en la tela, lo que es ventajoso para la estabilidad.

#### Conclusiones

10 Se desarrollaron materiales laminados de peso liviano para el casco de vehículos de gran altitud más livianos el aire, que tienen propiedades mejoradas. Los nuevos prototipos de laminados no solo son significativamente más livianos que los laminados de la técnica anterior con una resistencia a la tracción similar, sino también significativamente más fuertes que los laminados de la técnica anterior con un peso similar. La resistencia específica (relación resistencia-peso) de los prototipos de laminado es significativamente más alta que el estado actual de la técnica. Los prototipos de laminados también tienen una excelente resistencia a la degradación térmica, la fotodegradación, la resistencia química, especialmente contra el oxígeno singlete y el ozono, excelentes propiedades de barrera de gas y excelente resistencia al alargamiento por fluencia. Adicionalmente, la película/capa más externa también proporciona una excelente gestión térmica, que incluye una baja emisividad. De acuerdo con lo anterior, el material en capas tiene propiedades multifuncionales a alto nivel. El concepto de diseño laminado se puede utilizar para ajustar los materiales laminados a un peso más bajo o más alto mientras se mantiene en gran medida la relación resistencia a peso.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un vehículo más liviano que el aire que comprende un casco, el casco comprende un material laminado como una barrera de gas y estructura de soporte de carga, el material laminado comprende una capa de fibra de refuerzo y una primera película de alcohol etileno vinílico, EVOH, unida por fusión en la capa de fibra sobre un lado de la capa de fibra, en la que el EVOH está en contacto directo con la capa de fibra de refuerzo.
- 10 2. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una segunda película de EVOH se une por fusión en la capa de fibra sobre un lado opuesto de la capa de fibra, en la que el EVOH de la segunda película de EVOH está en contacto directo con la capa de fibra de refuerzo.
- 15 3. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la capa de fibra de refuerzo comprende fibras elaboradas de cristal líquido.
- 20 4. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el cristal líquido es Poli [p-fenileno-2,6-benzobisoxazole], PBO.
- 25 5. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en el que al menos se retuercen algunas de las fibras de cristal líquido.
- 30 6. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 5, en el que las fibras retorcidas de cristal líquido comprenden una torsión de entre 30 y 50 por metro.
- 35 7. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en el que la capa de fibra comprende al menos un primer conjunto de fibras y un segundo conjunto de fibras, en el que las fibras en el primer conjunto de fibras son fibras de cristal líquido retorcidas y están orientadas en una primera dirección, y en el que las fibras en el segundo conjunto de fibras no son fibras de cristal líquido retorcidas y están orientadas en una segunda dirección que es diferente de la primera dirección.
- 40 8. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la primera y la segunda dirección tienen un ángulo entre las direcciones de al menos 30 grados.
- 45 9. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 7 o 8, en el que la primera y la segunda direcciones son perpendiculares.
- 50 10. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en el que el primer conjunto de fibras tiene una primera densidad de hebra y el segundo conjunto de fibras tiene una segunda densidad de hebra que difiere de la primera densidad de hebra en al menos un factor de dos.
- 55 11. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el peso de la capa de fibra está entre 40 y 70 g por sqm.
- 60 12. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el grosor de la primera película de EVOH está entre 10 y 20 micrómetros.
- 65 13. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 2 o sus reivindicaciones dependientes, en el que el grosor de la segunda película de EVOH está entre 10 y 20 micrómetros.
14. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el laminado comprende una capa de meteorización unida por fusión a la primera película de EVOH, en el que la capa de meteorización comprende una película de polímero metalizado.
15. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la película de polímero metalizado comprende una capa de metal unida por fusión por y sobre la primera capa de película de EVOH.
16. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en el que el grosor de la capa de meteorización está entre 10 y 20 micrómetros.
17. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 2 o sus reivindicaciones dependientes en el que el laminado comprende una capa de barrera de gas metalizada unida por fusión sobre la segunda película de EVOH sobre el lado opuesto del laminado relativamente a la capa de meteorización.
18. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la capa de barrera de gas metalizada comprende una película de polímero metalizado que se une por fusión a la segunda película de EVOH, una capa de metal sobre el lado opuesto de la película de polímero metalizado relativamente a la segunda película de EVOH.

19. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con la reivindicación 18, en el que la capa de película de polímero metalizado es una capa de tereftalato de polietileno, PET, con un grosor de entre 4 y 8 micrómetros.

5 20. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el laminado tiene un peso de entre 90 y 110 gsm.

21. Un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la relación tenacidad a peso para el laminado está por encima de 890 kNm/kg.

10 22. Un método de producción de un material laminado para un vehículo más liviano que el aire de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, el método comprende proporcionar una capa de fibra de refuerzo y una primera película de EVOH sobre un lado de la capa de fibra y prensar por calor las capas juntas a una temperatura de entre 175 °C y 200 °C para unir por fusión.

15



FIG. 1

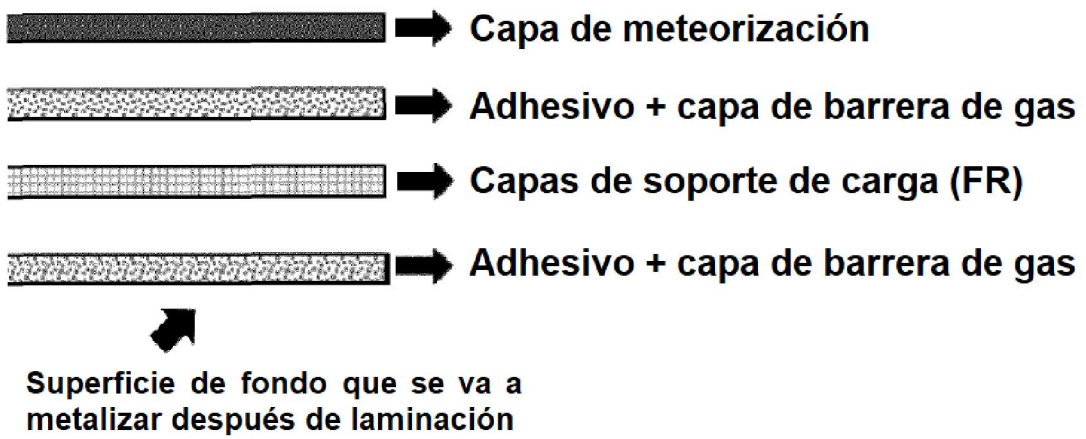


FIG. 2

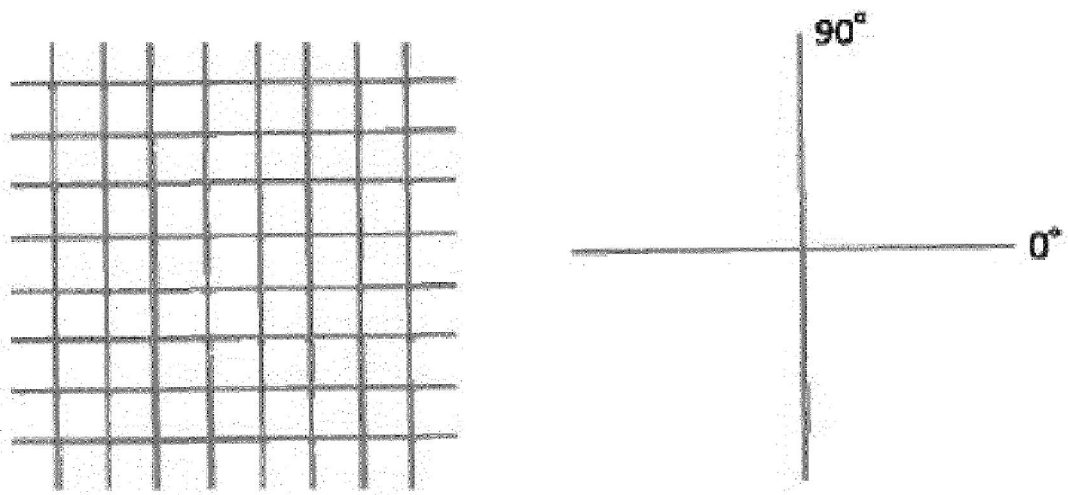


FIG. 3a

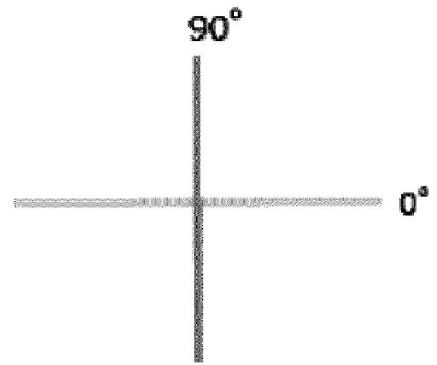
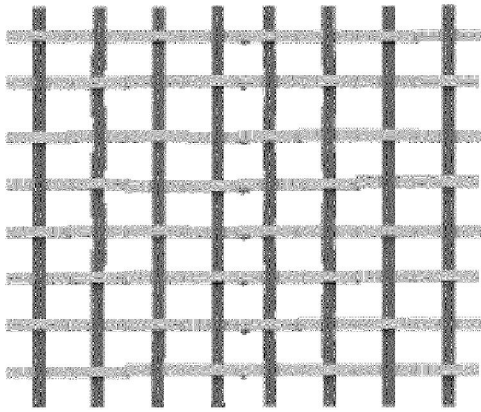


FIG. 3b

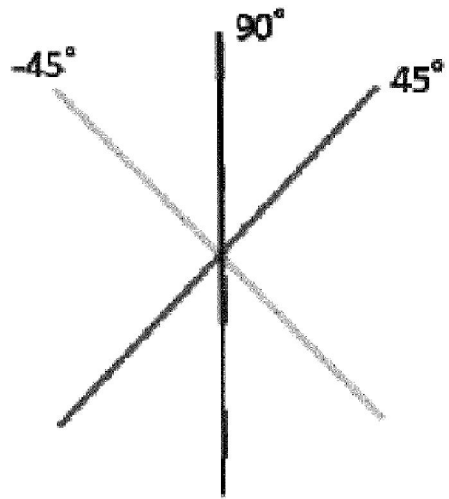
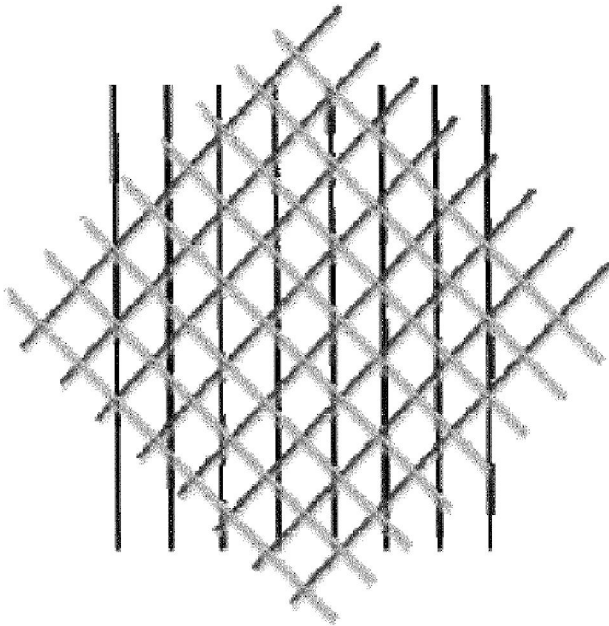


FIG. 3c

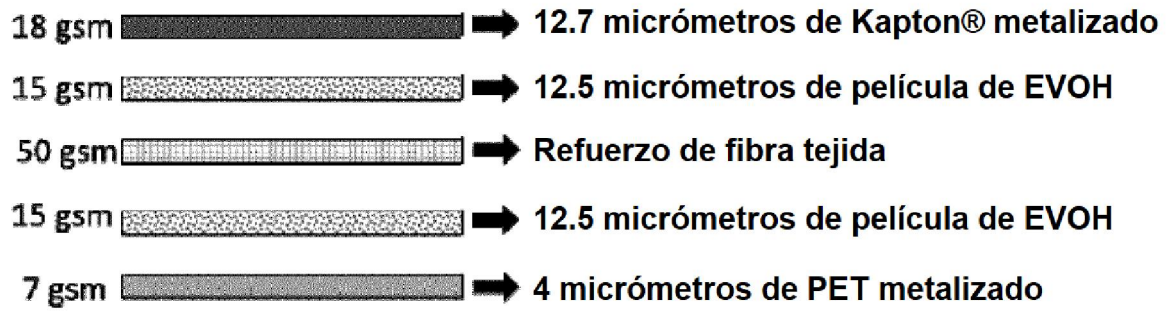


FIG. 4a

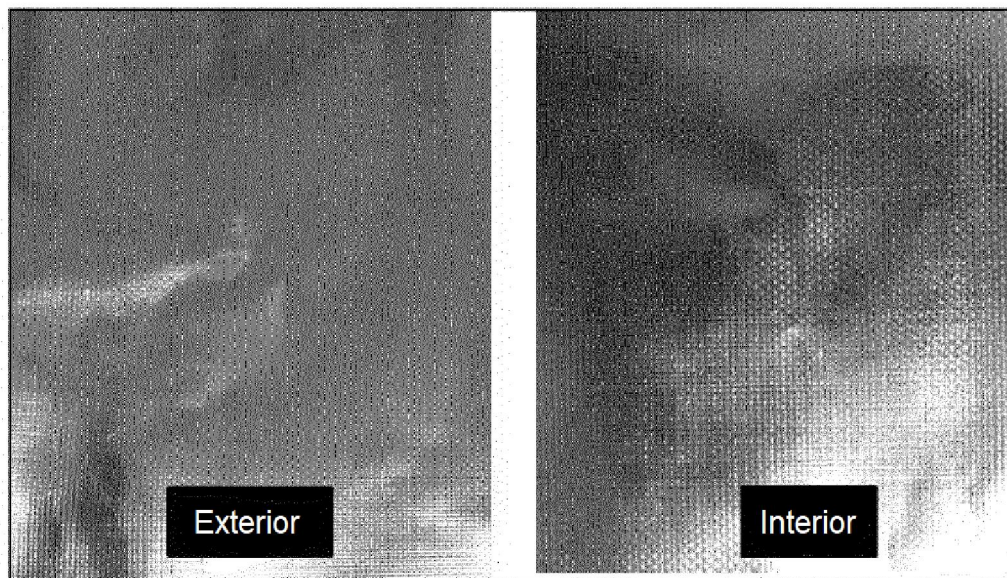


FIG. 4b





- 18 gsm  → 12.7 micrómetros de película (PI) Kapton® metalizada
- 15 gsm  → 12.5 micrómetros de película de EVOH
- 48 gsm  → Refuerzo de fibra de chapas cruzadas
- 15 gsm  → 12.5 micrómetros de película de EVOH
- 7 gsm  → 4 micrómetros de PET metalizado

FIG. 5a

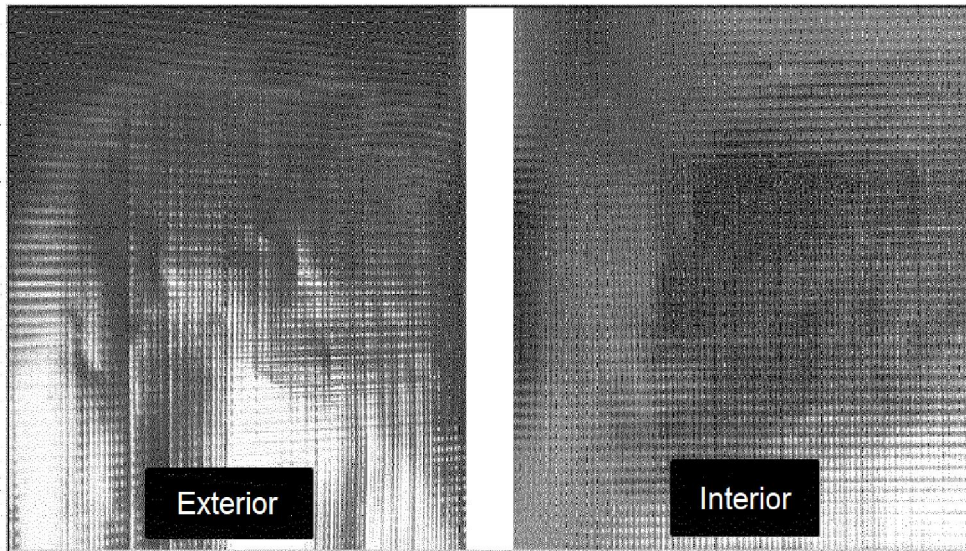


FIG. 5b






- 18 gsm  ➔ 12.7 micrómetros de película (PI) Kapton® metalizada
- 15 gsm  ➔ 12.5 micrómetros de película de EVOH
- 50 gsm  ➔ Refuerzo de fibra tejida
- 15 gsm  ➔ 12.5 micrómetros de película de EVOH
- 7 gsm  ➔ 4 micrómetros de PET metalizado

FIG. 6a

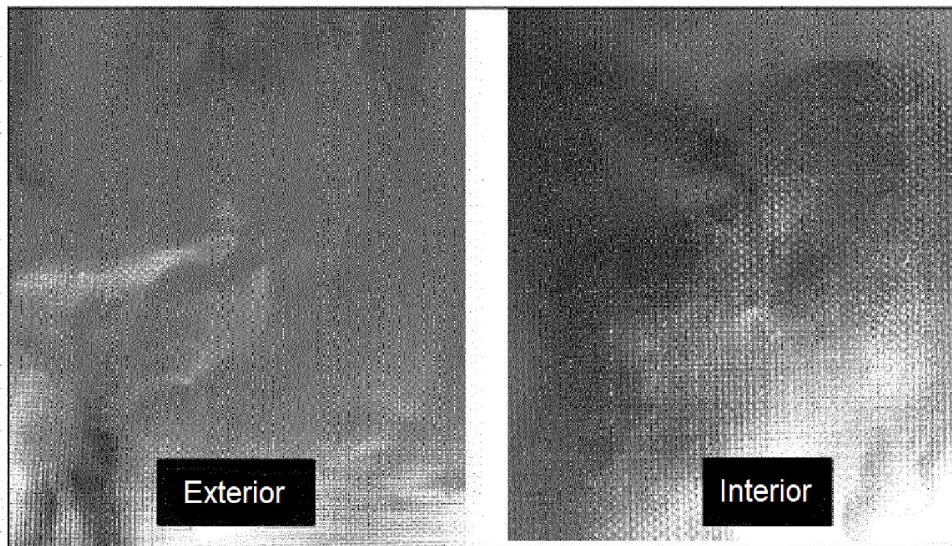


FIG. 6b

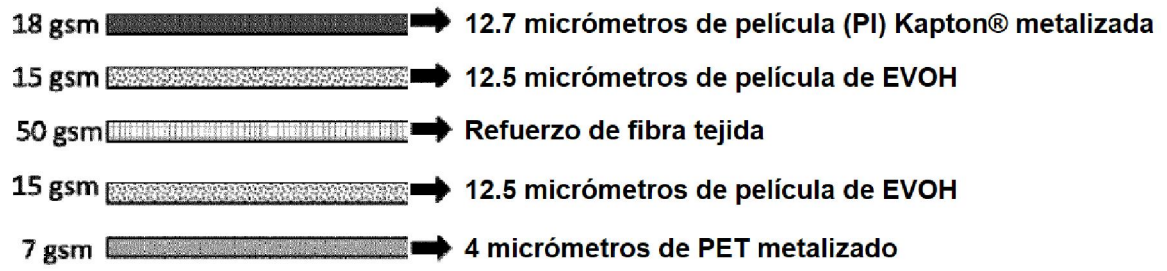


FIG. 7a

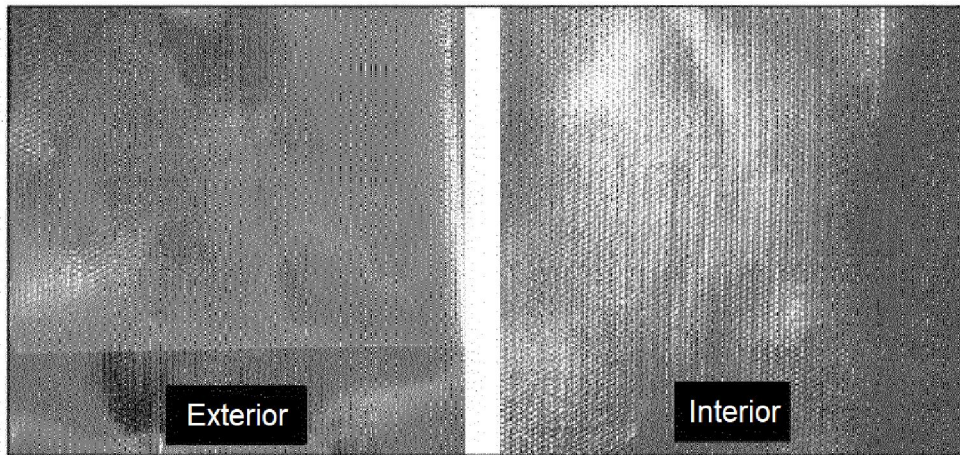


FIG. 7b

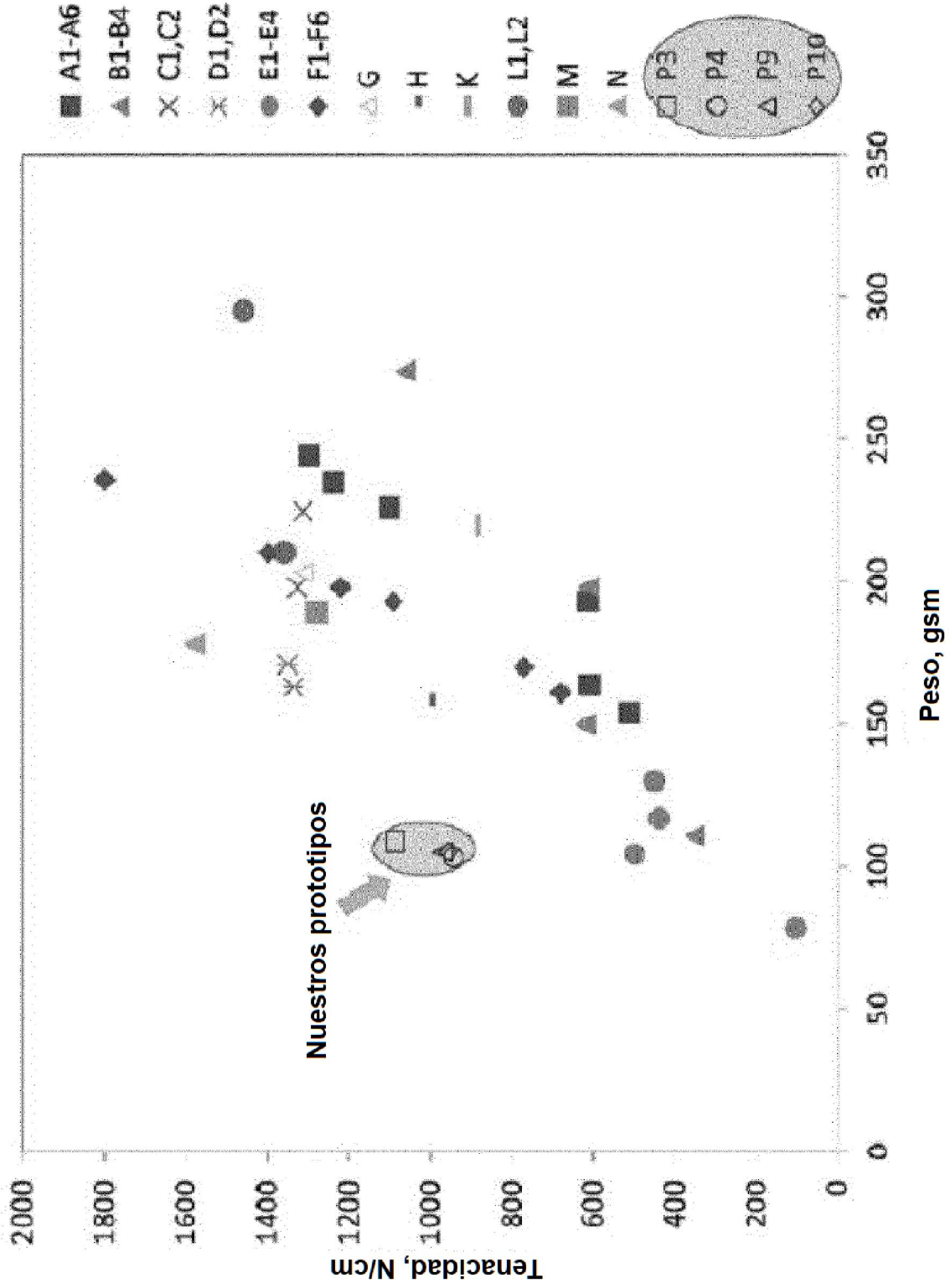


FIG. 8

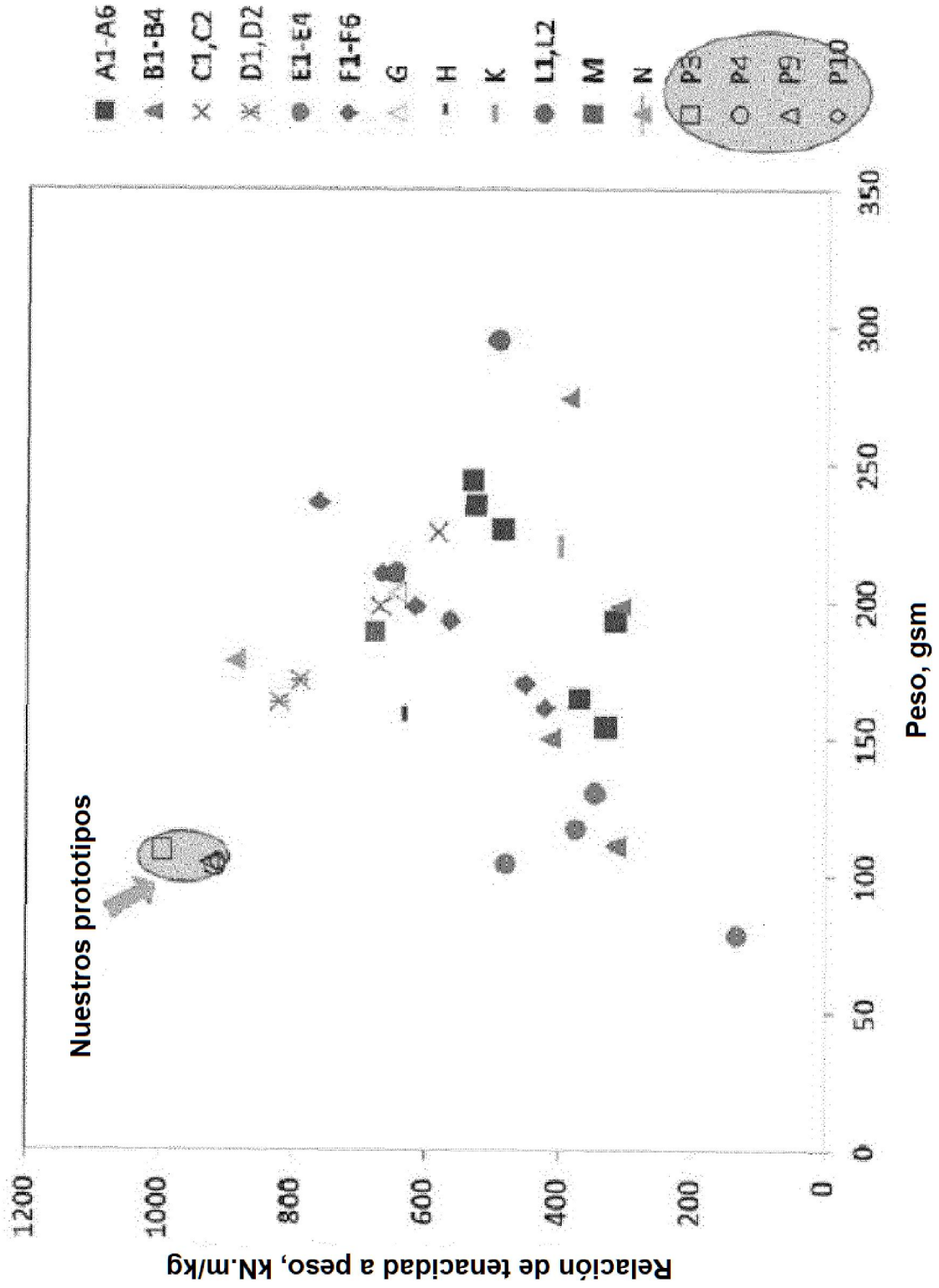


FIG. 9

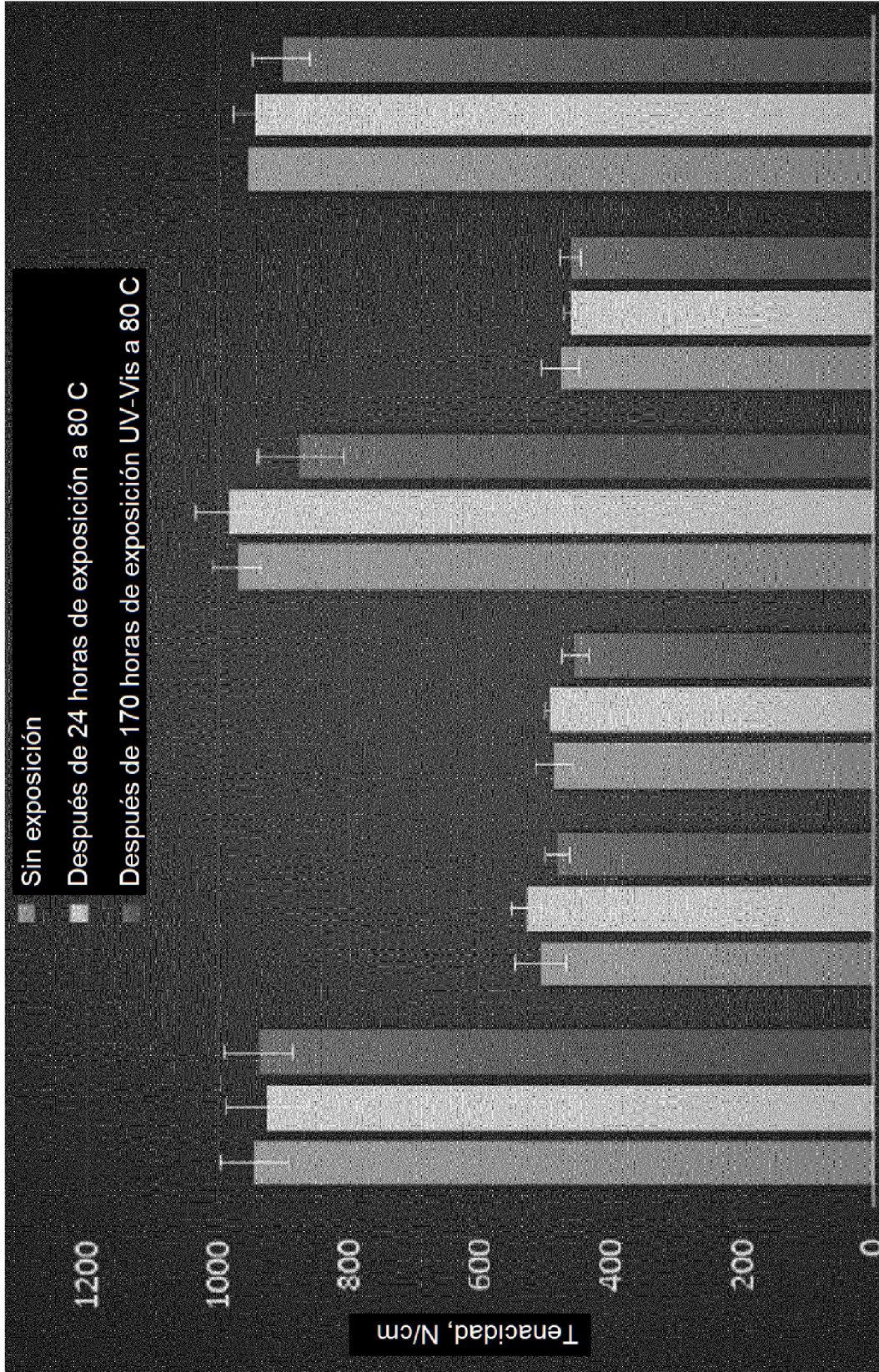


FIG. 10

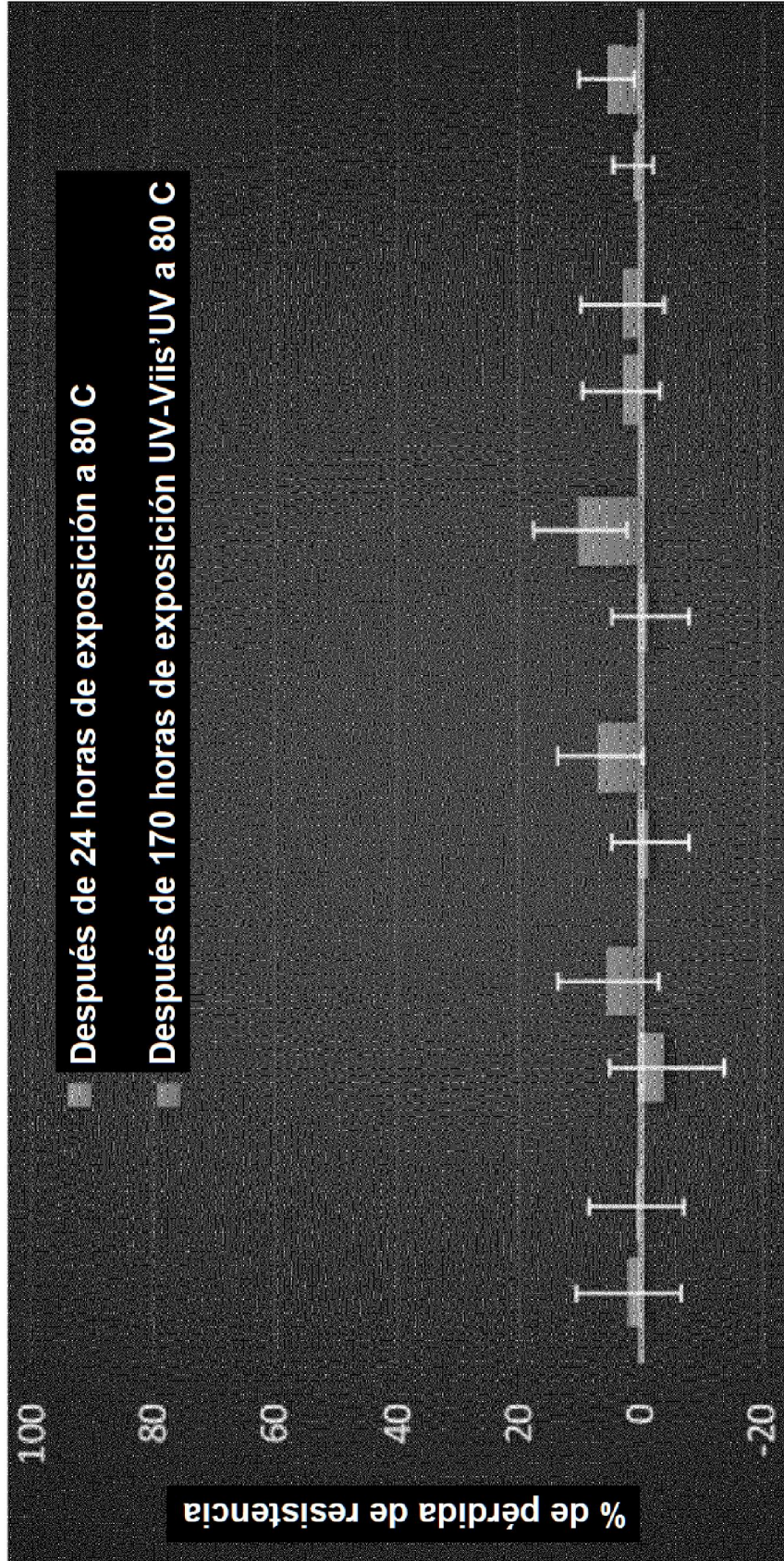


FIG 11

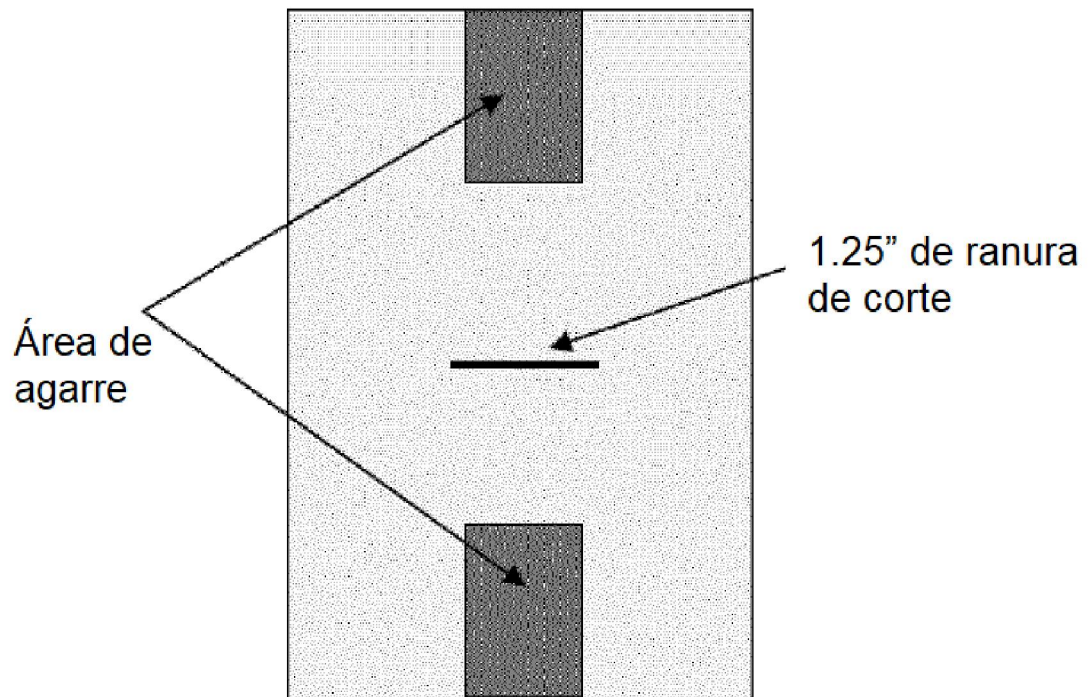


FIG. 12

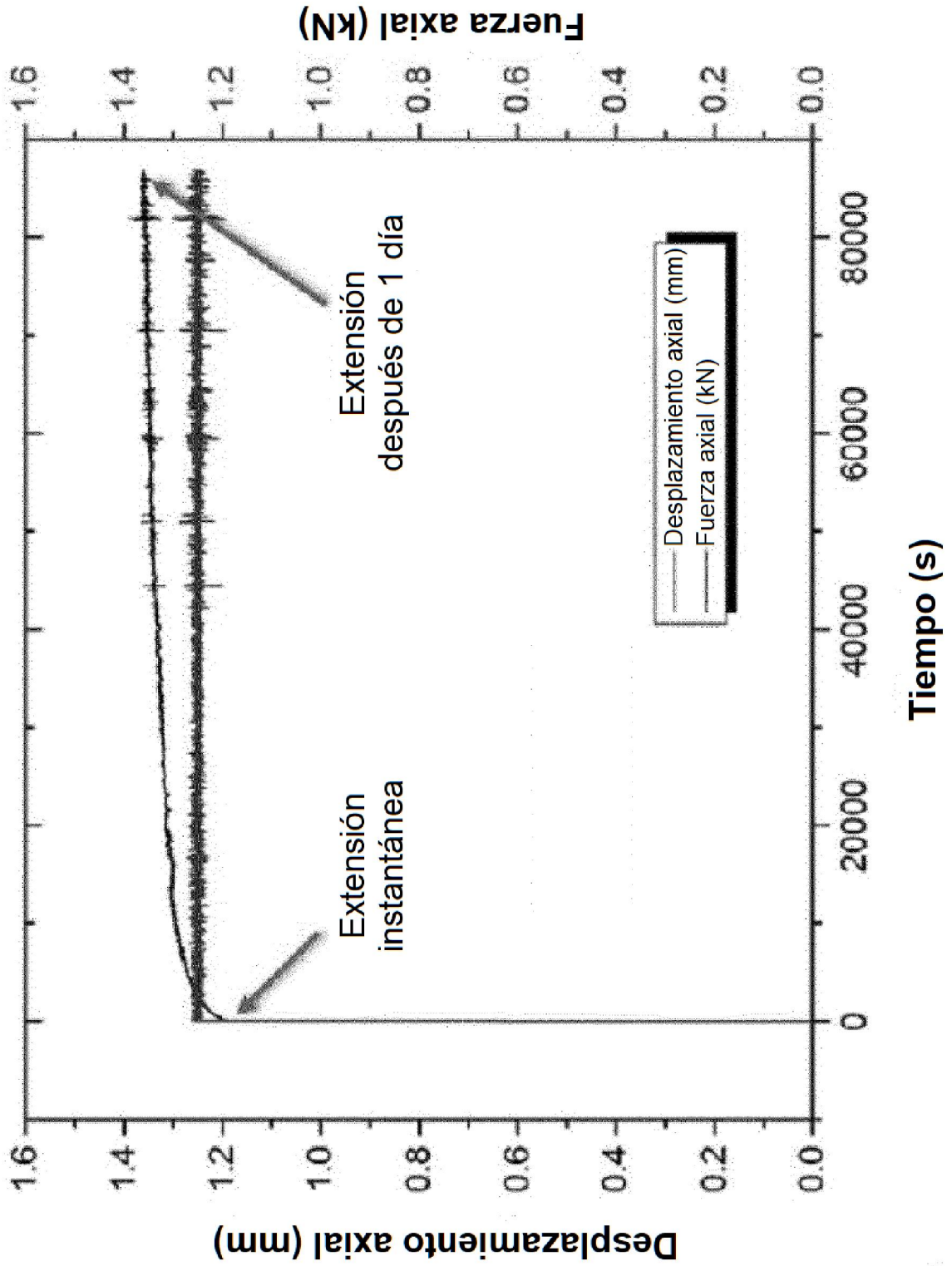


FIG. 13

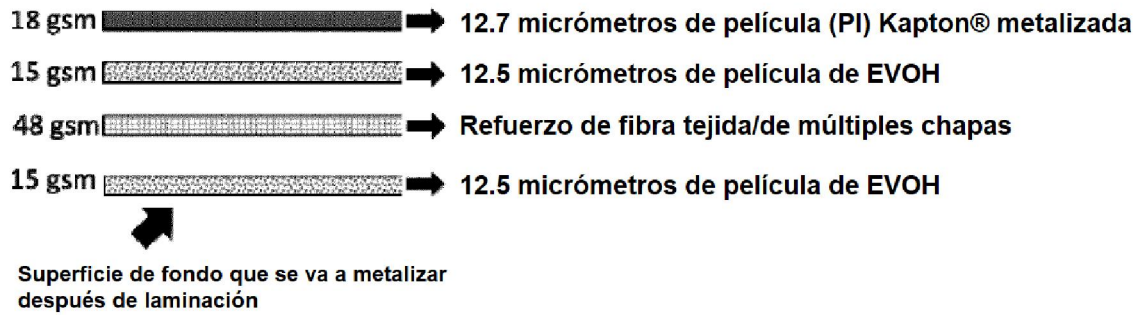


FIG. 14

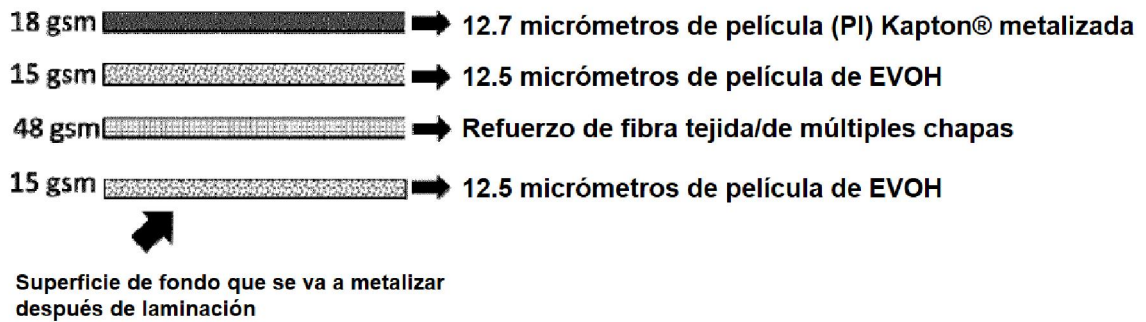


FIG. 15

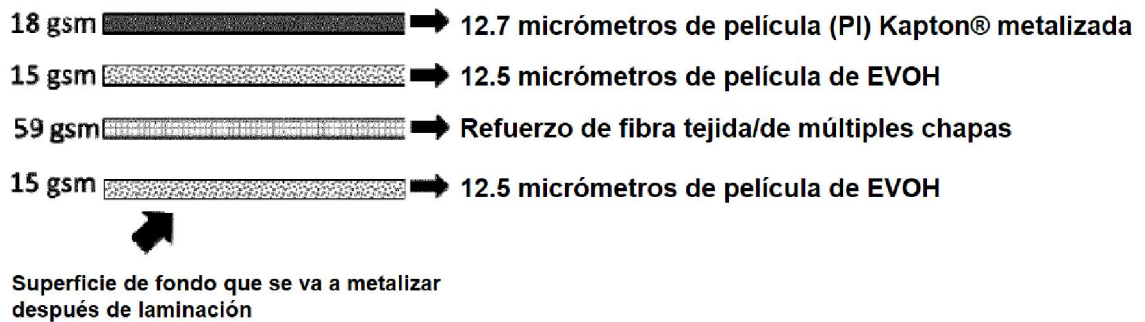


FIG. 16

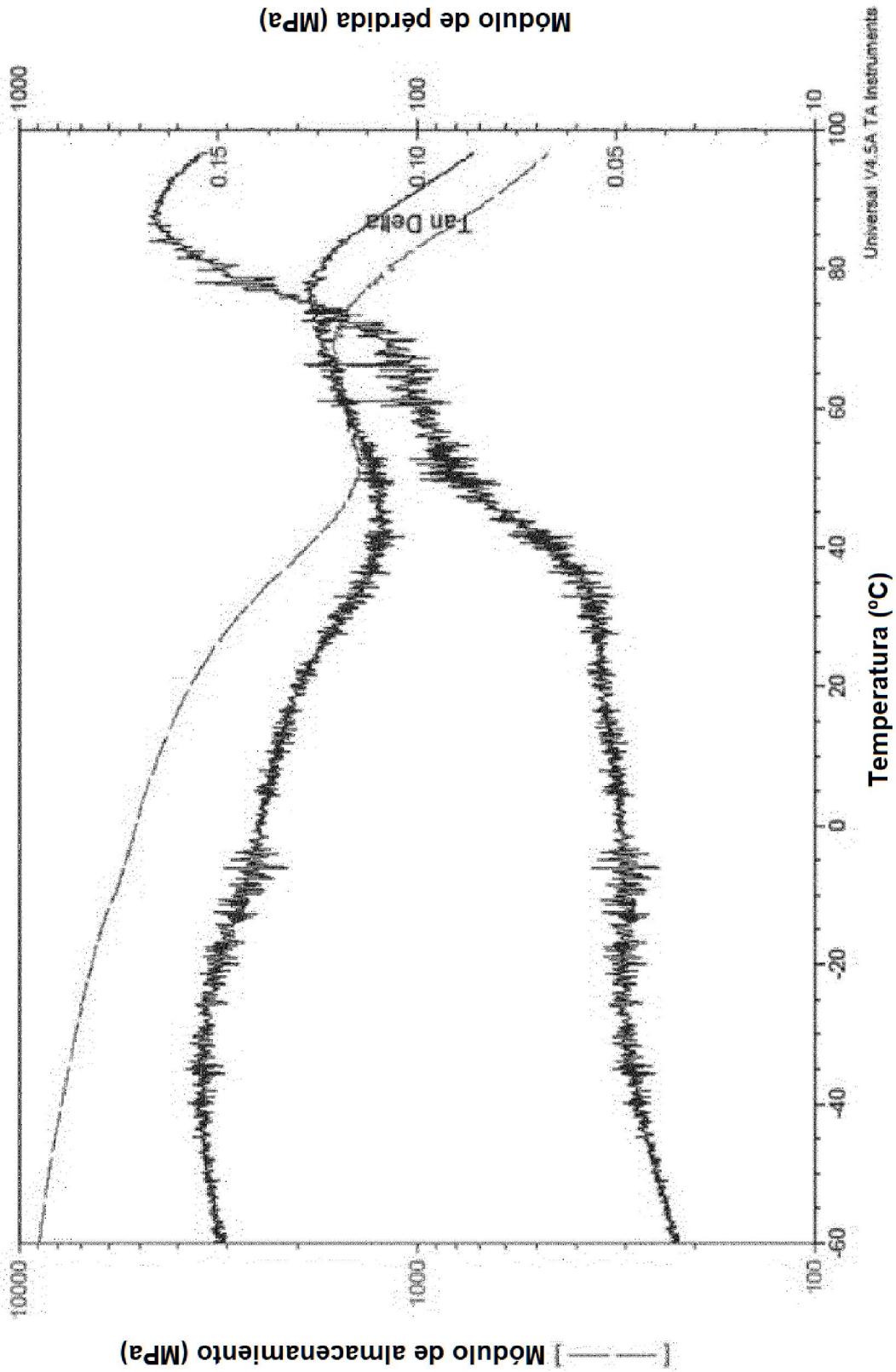


FIG. 17a

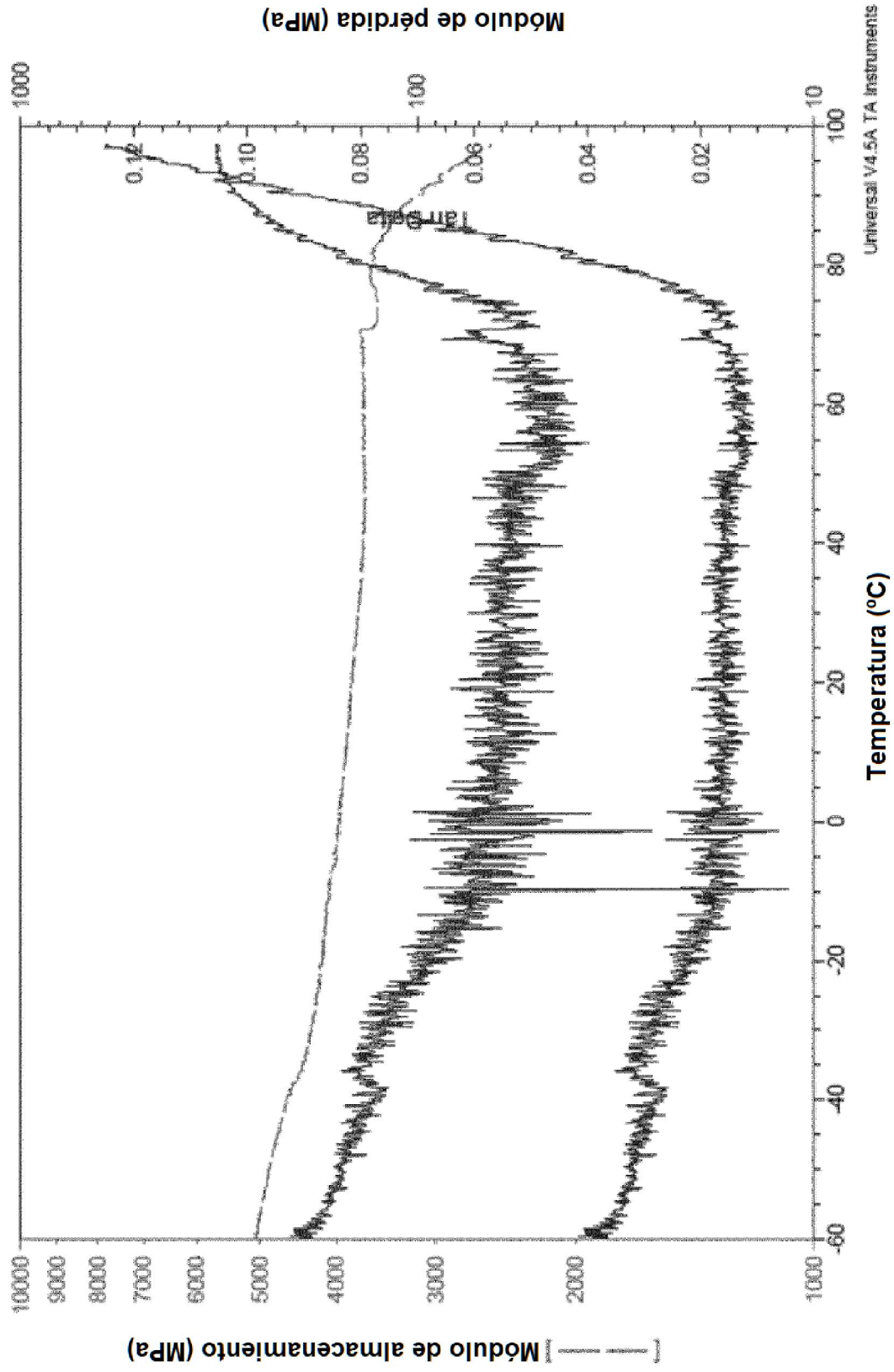


FIG. 17b

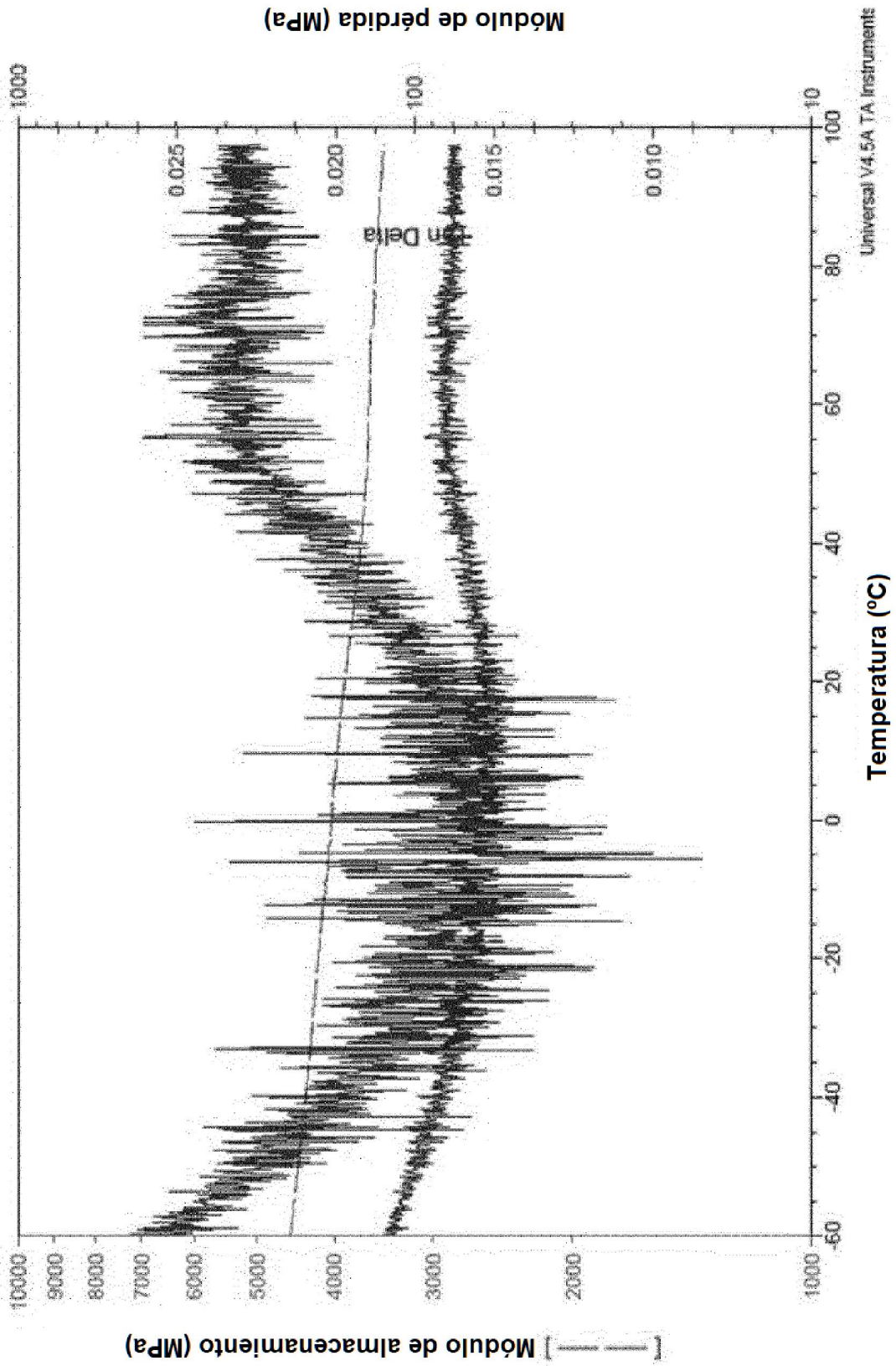


FIG. 17c

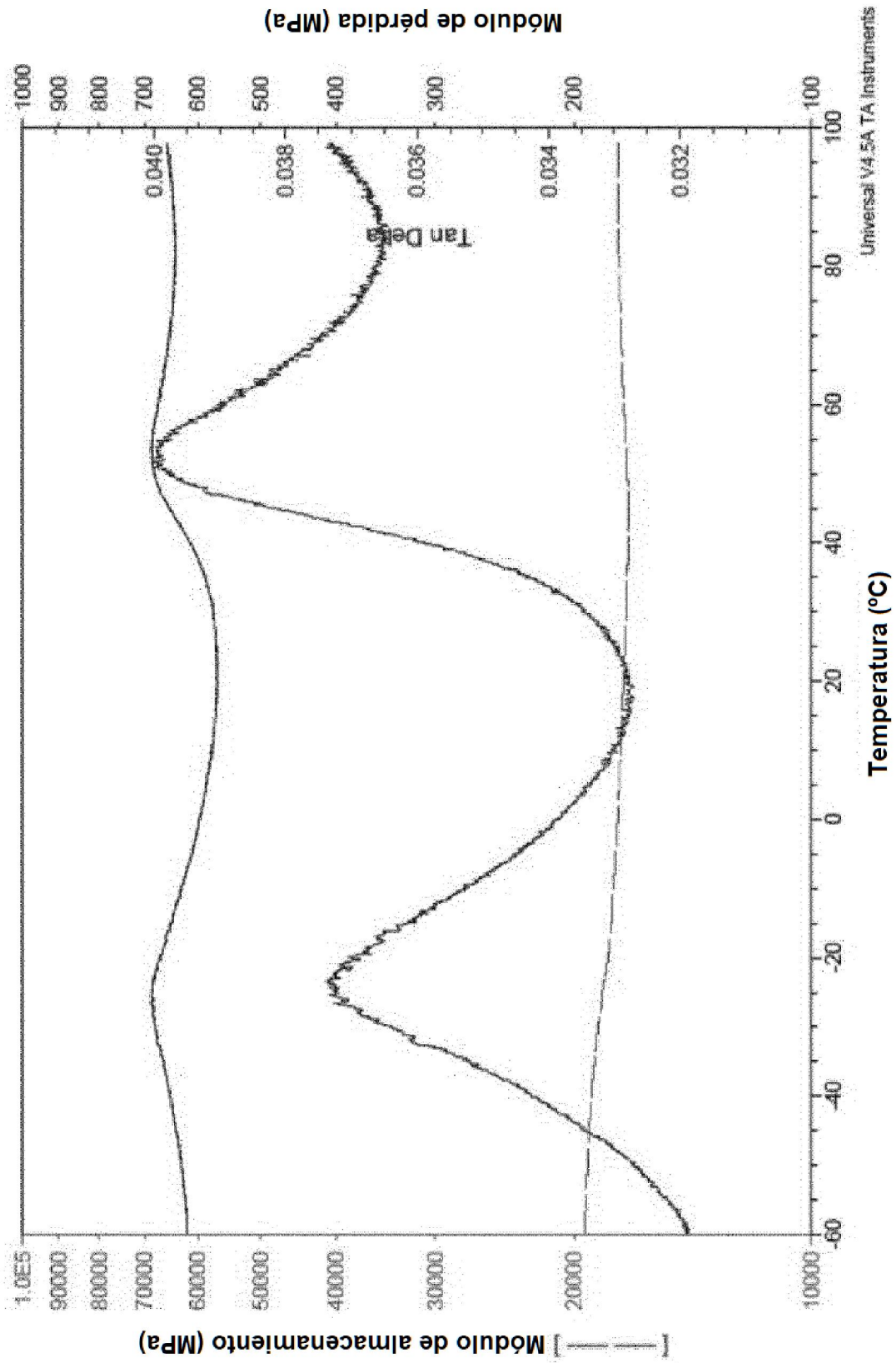


FIG. 17d