

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 954 423**

(51) Int. Cl.:

B32B 5/02 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 27/10 (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2016 PCT/US2016/064002**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **08.06.2017 WO17095810**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2016 E 16819743 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3383640**

(54) Título: **Materiales de revestimiento para estructuras de material compuesto**

(30) Prioridad:

30.11.2015 US 201562260824 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2023

(73) Titular/es:

**CYTEC INDUSTRIES INC. (100.0%)
504 Carnegie Center
Princeton, NJ 08540, US**

(72) Inventor/es:

**SANG, JUNJIE, JEFFREY;
KOHLI, DALIP, KUMAR y
MULLERY, KEVIN, R.**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 954 423 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

Materiales de revestimiento para estructuras de material compuesto

- 5 En los últimos años, los materiales compuestos reforzados con fibra e impregnados con resina se han utilizado para fabricar componentes estructurales aeroespaciales tales como alas y fuselajes de aeronaves. Los materiales compuestos utilizados en la fabricación de piezas de componentes aeroespaciales deben tener unas determinadas características para proteger las piezas de daños o peligros provocados por sucesos ambientales comunes tales como rayos, lluvia, nieve y humedad. Los rayos pueden dañar gravemente y/o perforar partes de los componentes si dichas 10 partes no son adecuadamente conductoras y no están conectadas a la aeronave de forma que esta actúe de toma de tierra. La entrada de fluidos y humedad en los paneles de material compuesto de tipo sándwich que contienen una parte central de nido de abeja o de espuma es un problema común. Por lo tanto, es deseable que dichos componentes se fabriquen de forma que presenten características que, entre otras características, prevengan o mitiguen los daños causados por los rayos y la entrada de fluidos.
- 15 El documento US 2015/0174860 A1 divulga un laminado o una estructura que comprende una capa conductora, una capa fibrosa y una capa de soporte que se adhiere a una cara exterior del laminado o estructura, evitando la capa de soporte la distorsión de la capa conductora durante el corte del laminado o estructura para formar una tira conductora. Este documento no divulga ningún material de revestimiento eléctricamente conductor que comprenda una capa 20 rigidizadora que sea una capa termoplástica no porosa que comprenda uno o más polímeros de poliariletercetona (PAEK).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 25 La figura 1 muestra esquemáticamente los componentes de un material de revestimiento conductor integrado según una forma de realización.
- La figura 2 es una imagen fotográfica de una cinta de revestimiento que se ha cortado para su aplicación mediante colocación automatizada de fibra (AFP), mostrando bordes limpios.
- 30 La figura 3 es una imagen fotográfica de dos cintas de revestimiento AFP con superficies PEKK orientadas hacia arriba.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 35 Para minimizar el daño por rayos en una estructura de material compuesto, existe la necesidad de mejorar la conductividad eléctrica de la estructura de material compuesto para proporcionar protección contra rayos (LSP) para piezas aeroespaciales de material compuesto. Sin embargo, no es deseable incorporar materiales conductores que aumenten significativamente el peso total de la aeronave.
- 40 Un aspecto de la presente divulgación se refiere a un material de revestimiento eléctricamente conductor integrado que es capaz de proporcionar protección contra rayos. Este material de revestimiento se puede aplicar sobre una superficie exterior de una estructura de material compuesto, por ejemplo una pieza de material compuesto de una aeronave, como material de protección.
- 45 El material de revestimiento conductor puede tener la forma de una cinta flexible, que es ligera en peso y está configurada para un proceso de colocación automatizado tal como colocación automatizada de cinta (ATL) o colocación automatizada de fibra (AFP). Debido a sus propiedades de flexibilidad y ligereza, la cinta de revestimiento se puede colocar a un ritmo significativamente más rápido en comparación con las cintas de preimpregnado impregnadas con resina convencionales. La cinta de revestimiento puede tener una anchura de 0,125 a 12 pulgadas (o de 3,17 mm a 305 mm). En una forma de realización, la cinta de revestimiento tiene una anchura de 0,125 a 1,5 pulgadas (o de 3,17 mm a 38,1 mm), incluyendo de 0,25 a 0,50 pulgadas (o de 6,35 mm a 12,77 mm). En otra forma de realización, la cinta de revestimiento tiene una anchura de 6 a 12 pulgadas (o 152 mm a 305 mm). La longitud de la cinta es continua o muy larga con respecto a su anchura, por ejemplo, 100-100.000 veces su anchura. En forma continua, la cinta de revestimiento se puede enrollar en un rollo para su almacenamiento antes de su aplicación en un proceso automatizado.
- 55 La ATL y la AFP son procesos que utilizan robótica guiada por ordenador para disponer cintas continuas sobre la superficie de un molde (por ejemplo, un mandril) para construir una estructura de material compuesto o una preforma fibrosa. El proceso ATL/AFP implica dispensar una o más cintas una al lado de la otra sobre la superficie de un mandril para crear una capa de la anchura y la largura deseadas, y después se forman capas adicionales sobre una capa anterior para proporcionar una capa compuesta con el espesor deseado. Las cintas subsiguientes pueden orientarse en diferentes ángulos con respecto a las cintas anteriores. El sistema ATL/AFP está equipado con medios para dispensar y compactar las cintas directamente sobre la superficie del mandril.
- 65

La AFP puede colocar automáticamente múltiples haces de filamentos (o cintas cortadas de forma muy estrecha) (por ejemplo, 0,125 pulgadas - 1,5 pulgadas) individuales en un mandril para formar una anchura de banda total determinada. La colocación del material se realiza a alta velocidad, utilizando un cabezal de colocación controlado numéricamente para dispensar, sujetar, cortar y reiniciar cada haz de filamentos durante la colocación. La máquina ATL puede colocar cintas impregnadas con resina o tiras continuas de tela, que son más anchas que los haces de filamentos utilizados en AFP. Por lo general, con ambos procesos, el material se aplica a través de un cabezal controlado robóticamente, que contiene el mecanismo necesario para la colocación del material. La AFP se utiliza tradicionalmente en superficies muy complejas.

10 Según una forma de realización, que se ilustra esquemáticamente en la figura 1, el material de revestimiento conductor es una estructura integrada, que comprende una capa conductora muy fina 11 intercalada entre una capa rigidizadora 12 y una capa de resina curable 13, y una capa de material no tejido 14 en contacto con la capa de resina curable 13. Cuando se aplica el material de revestimiento sobre un sustrato de material compuesto, la capa rigidizadora 12 se encuentra en contacto con el sustrato de material compuesto de manera que la capa de material no tejido 14 sea la capa más externa sobre el sustrato de material compuesto después de la colocación del material de revestimiento. Las superficies exteriores de la capa rigidizadora 12 y la capa de material no tejido 14 están sustancialmente o completamente exentas de pegajosidad.

20 La capa conductora puede ser una capa continua no porosa de material conductor metálico o no metálico con un espesor inferior a 102 µm, en algunas formas de realización, en el intervalo de 5 µm a 75 µm, o de 3 µm a 5 µm. Alternativamente, la capa conductora puede ser una capa porosa, por ejemplo, una pantalla con un peso superficial dentro del intervalo de 60 gsm a 350 gsm, en algunas formas de realización, de 60 gsm a 195 gsm. Además, la capa conductora porosa puede tener un espesor dentro del intervalo de 50 µm a 102 µm (o 2-4 mils). "gsm" se refiere a g/m². Cuando la capa conductora es una capa de metal, el metal puede seleccionarse de entre cobre, aluminio, bronce, titanio y aleaciones de los mismos. En algunas formas de realización, la capa conductora porosa es una pantalla de metal o una lámina de metal expandido. En otras formas de realización, la capa conductora está formada por un material no metálico con conductividad eléctrica intrínseca, tal como carbono en forma de lámina, que incluye lámina de grafeno y papel de nanotubos de carbono (CNT). Un ejemplo específico de papel CNT es el papel CNT Bucky flexible.

30 La capa de resina curable 13 puede tener un peso superficial inferior a 500 gsm, por ejemplo, de 50 gsm a 150 gsm. Está desprovista de fibras de refuerzo tales como fibras de carbono. La composición de la capa de resina curable se analiza con mayor detalle más adelante.

35 Cuando el material de revestimiento conductor se encuentra en forma de cinta continua o alargada, la totalidad de la cinta puede tener un peso superficial total de 270 gsm a 380 gsm. El espesor total de la cinta puede encontrarse en el intervalo de 76 µm a 229 µm (o 3 a 9 mils).

40 La capa rigidizadora 12 proporciona resistencia, rigidez y soporte a la cinta de revestimiento durante la colocación automatizada y evita el efecto "acordeón" cuando el material de revestimiento en forma de cintas de anchura estrecha (o haces de filamentos cortados) se dispone mediante colocación automática. El efecto "acordeón" se refiere a las arrugas y amontonamientos de la cinta (o haz de filamentos cortado) durante la colocación automática, tal como en el proceso AFP o ATL.

45 La capa de material no tejido 14 se aplica a la superficie expuesta de la capa de resina curable 13 para impedir que la capa de resina curable, que es pegajosa, se adhiera a otras superficies antes del uso previsto del material de revestimiento. Pero la capa de resina curable 13 no penetra a través del espesor de la capa de material no tejido 14. La capa de material no tejido 14 es una lámina no tejida de fibras orientadas aleatoriamente y puede fabricarse mediante un proceso convencional de colocación en húmedo. Las fibras de la capa de material no tejido 14 pueden ser fibras poliméricas, tales como fibras de poliéster y poliamida, o fibras inorgánicas, tales como fibras de vidrio y fibras de carbono. También se contempla una capa de material no tejido de fibras recubiertas de metal, tales como fibras de carbono recubiertas de metal, fibras de poliéster recubiertas de metal, fibras de vidrio recubiertas de metal y fibras de poliamida recubiertas de metal. El recubrimiento metálico de las fibras puede ser cualquier metal, incluidos cobre, níquel, plata y una combinación de los mismos. La capa de material no tejido 14 puede tener un peso superficial de 10 gsm a 50 gsm, en algunas formas de realización de 10 gsm a 22 gsm.

55 En otra forma de realización, la capa de material no tejido 14 es una capa de fibras sin recubrir, por ejemplo fibras poliméricas o fibras de carbono, recubiertas con un fino recubrimiento metálico en una o ambas superficies después de que se haya formado la capa de material no tejido. Por ejemplo, la capa de material no tejido 14 puede ser una lámina no tejida de fibras de carbono o fibras de poliéster con un recubrimiento metálico fino (por ejemplo, cobre, níquel, plata o una combinación de los mismos) depositado sobre la superficie que no está en contacto con la capa curable 13. El peso superficial del recubrimiento metálico puede encontrarse en el intervalo de 1 gsm a 25 gsm (o del 10% al 50% en peso de la capa de material no tejido recubierto con metal).

Formas de realización con capa termoplástica

La capa rigidizadora es una capa termoplástica no porosa continua que también puede servir como barrera contra fluidos y puede mejorar la tolerancia al daño de las estructuras de material compuesto. La capa termoplástica puede tener un espesor de 50 µm a 153 µm (o de 2 a 6 mils), particularmente cuando el material de revestimiento se encuentra en forma de cintas continuas o alargadas para colocación automática. Pero es posible un mayor espesor dependiendo de la aplicación del material de revestimiento. En esta forma de realización, la capa termoplástica no contiene fibras de refuerzo, y el material de revestimiento integrado tampoco incluye ninguna capa adicional de fibras de refuerzo, tales como fibras de carbono.

La capa termoplástica se caracteriza por las propiedades estructurales siguientes: un módulo de tracción de 640 MPa (o 93 ksi) a 2,1 GPa (o 305 ksi), medido según la norma ASTM D-882; una resistencia a la tracción a la fluencia de 27 MPa (o 4 ksi) a 76 MPa (o 11 ksi), medida según la norma ASTM D-882, una resistencia a la tracción a la rotura de 41 MPa (o 5,9 ksi) a 110 MPa (o 16 ksi), medida según la norma ASTM D-882; y un alargamiento a la fluencia o a la rotura del 4% al 10%, medido según la norma ASTM D-882, determinándose todas las propiedades a aproximadamente 23 °C. Además, la capa termoplástica no es pegajosa a temperatura ambiente (20 °C a 25 °C), lo que significa que está seca (es decir, no pegajosa) al tacto.

En una forma de realización, la capa termoplástica está formada por un polímero termoplástico semicristalino que tiene una temperatura de fusión (T_f) superior a 280 °C, más específicamente de 280 °C a 360 °C, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de rampa de 10 °C/minuto. El polímero es poliariletercetona (PAEK).

Los polímeros PAEK son polímeros que contienen la unidad -Ar-O-Ar-C(=O)-, en la que cada Ar es independientemente un resto aromático. Los ejemplos específicos de polímeros PAEK incluyen poli(etercetona) ("PEK"), poli(eteretercetona) ("PEEK"), poli(eter-cetona-cetona) ("PEKK"), poli(eter-cetona-eter-cetona-cetona) ("PEKEKK"), poli(eter-eter-cetona-eter-eter-cetona) ("PEEKEEK"), poli(eter-difenil-cetona) ("PEDK"), poli(eter-difenil-eter-cetona) ("PEDEK"), poli(eter-difenil-eter-cetona-cetona) ("PEDEKK") y poli(eter-cetona-eter-naftaleno) ("PEKEN"). Los polímeros PAEK disponibles comercialmente incluyen APC-2® PEEK, CYPEK®-DSM o DSE o FC, y CYPEK®-HTE, que están disponibles comercialmente de Cytec Industries Inc.

Se pueden usar adicionalmente otros polímeros termoplásticos para formar la capa termoplástica siempre que estos polímeros tengan el módulo de tracción, la resistencia a la tracción y el alargamiento indicados anteriormente. Otros polímeros termoplásticos adecuados incluyen poliimida (por ejemplo, Kapton® película de poliimida tipo HN y VN de Dupont), polieterimida (por ejemplo, película Ultem™ PEI 1000B de SABIC), poliamida-imida (por ejemplo, Torlon® 4000TF de Solvay), poliamida (por ejemplo, película de poliamida 46 de alto rendimiento Stanyl® de DSM), poliéster (por ejemplo, películas de polietileno-tereftalato-políester (PET, PETP) Mylar® de Valox), polisulfona (por ejemplo, película PSU Udel® de CS Hyde Company) y combinaciones de los mismos.

Resina curable

Los términos "curado" (referido al material) y "curado" (referido al proceso) tal como se utilizan en el presente documento se refieren al endurecimiento irreversible de un material prepolimérico o un precursor de resina producido por calentamiento a temperaturas elevadas, exposición a luz ultravioleta y radiación, o aditivos químicos. El término "curable" significa que es posible curarlo para dar un material endurecido. "Parcialmente curado" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a menos del 100% de grado de curado.

Cada una de las capas de resina curables descritas en las diversas formas de realización, particularmente con referencia a la figura 1, se forma a partir de una composición termoendurecible que contiene una o más resinas termoendurecibles y un agente de curado.

Los ejemplos de resinas termoendurecibles adecuadas incluyen, pero sin limitación, resinas epoxi, resinas fenólicas, ésteres de cianato, bismaleimidas, benzoxazinas (incluidas polibenzoxazinas), poliésteres insaturados, resinas de éster de vinilo y combinaciones de los mismos.

En algunas formas de realización, la composición termoendurecible contiene una o más resinas epoxi multifuncionales. La resina epoxi multifuncional (o poliepóxido) contiene dos o más grupos funcionales epoxi por molécula.

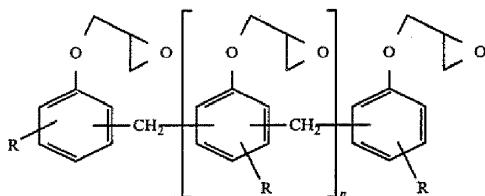
Los ejemplos de resinas epoxi multifuncionales adecuadas incluyen los poliglicidil éteres, que se preparan por reacción de epiclorhidrina o epibromohidrina con un polifenol en presencia de álcali. Polifenoles adecuados son, por ejemplo, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano y 1,5-hidroxinaftaleno.

También se incluyen los poliglicidil éteres de polialcoholes. Dichos polialcoholes incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, trietilenglicol, 1,5-pantanodiol, 1,6-hexanodiol y trimetilolpropano.

Otras resinas epoxi incluyen ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, productos de reacción de glicidol o epiclorhidrina con ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico o un ácido graso dimérico.

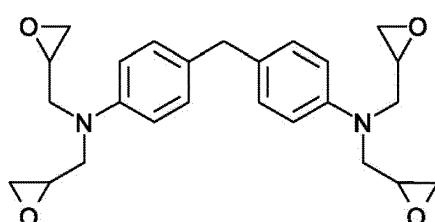
Otros epóxidos pueden incluir los derivados de los productos de epoxidación de compuestos cicloalifáticos olefínicamente insaturados o de aceites y grasas naturales.

- 5 También se incluyen resinas epoxi líquidas que son productos de reacción de bisfenol A o bisfenol F y epiclorhidrina. Estas resinas epoxi son líquidas a temperatura ambiente y generalmente tienen un peso equivalente de epoxi (g/eq) de 150 a 480 determinado según la norma ASTM D-1652.
- 10 Particularmente adecuadas son las resinas epoxi novolaca que son derivados poliglicidílicos de novolacas de fenol-formaldehído o novolacas de cresol-formaldehído que tienen la estructura química siguiente:



- 15 en la que $n = 0$ a 5 , y $R = H$ o CH_3 . Cuando $R=H$, la resina es una resina de novolaca de fenol. Cuando $R=CH_3$, la resina es una resina de novolaca de cresol. La primera está comercialmente disponible como DEN 428, DEN 431, DEN 438, DEN 439 y DEN 485 de Dow Chemical Co. La última está comercialmente disponible como ECN 1235, ECN 1273 y ECN 1299 de Ciba-Geigy Corp. Otras novolacas adecuadas que se pueden usar incluyen SU-8 de Celanese Polymer Specialty Co. En una forma de realización preferida, la resina epoxi novolaca tiene una viscosidad de 4000-10.000 mPa·s a 25 °C y un peso equivalente de epóxido (EEW) de aproximadamente 190 g/eq a aproximadamente 235 g/eq determinado según la norma ASTM D-1652.

- 20 Una resina epoxi multifuncional particularmente adecuada es una resina epoxi aromática tetrafuncional que tiene cuatro grupos funcionales epoxi por molécula y al menos un grupo glicidilamina. Un ejemplo es el tetraglicidil éter de metilendianilina que tiene la siguiente estructura química general:



- 25 Los grupos amino en estructura se muestran en las posiciones para- o 4,4' de las estructuras del anillo aromático, sin embargo, debe entenderse que otros isómeros, tales como 2,1', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', son posibles alternativas. Ejemplos de resinas epoxi tetrafuncionales disponibles comercialmente son Araldite® MY 9663, MY 9634, MY 9655, MY-721, MY-720, MY-725 suministradas por Huntsman Advanced Materials.

- 30 Otra resina epoxi multifuncional particularmente adecuada es una resina epoxi trifuncional, por ejemplo, triglicidil éter de aminofenol. Ejemplos específicos de resinas epoxi trifuncionales comercialmente disponibles son Araldite® MY 0510, MY 0500, MY 0600, MY 0610 suministradas por Huntsman Advanced Materials.

- 35 La composición de resina curable se puede formular para producir una alta T_g y alta densidad reticulada. En algunas formas de realización, se usa una combinación de resina(s) epoxi novolaca y resina(s) epoxi multifuncional(es) que no son de novolaca (particularmente, epoxi trifuncional(es) y/o tetrafuncional(es)). Las cantidades relativas de resina epoxi novolaca y resina epoxi multifuncional que no es de novolaca pueden variar, pero se prefiere que la cantidad de resina epoxi novolaca se encuentre en el intervalo de 80 a 100 partes por 100 partes de resina epoxi multifuncional que no es de novolaca. La combinación de resina epoxi novolaca y resina epoxi multifuncional en la proporción especificada contribuye a la alta T_g y la densidad reticulada tras el curado deseadas.

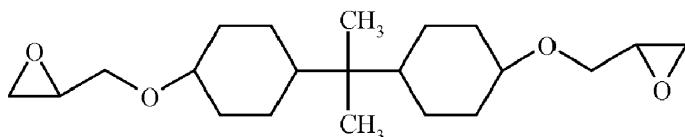
- 40 45 La cantidad total de todas las resinas constituye al menos el 15% en peso con respecto al peso total de la composición de película de resina. Como ejemplo, la cantidad total de resinas puede constituir del 30% al 60% en peso con respecto al peso total de la composición termoendurecible, o del 15% al 25% en peso.

- 50 En algunas formas de realización, la composición de resina incluye una combinación de determinadas resinas termoendurecibles multifuncionales, un componente de endurecimiento polimérico para endurecer la matriz de resina, un agente de curado basado en amina latente, microesferas cerámicas como componente de barrera de fluidos y cargas inorgánicas en partículas como componente modificador de la reología. Las resinas multifuncionales y las

microesferas cerámicas constituyen más del 35% en peso de la composición total, preferentemente más del 45% en peso.

Agentes endurecedores poliméricos

La composición termoendurecible puede incluir además uno o más agentes endurecedores poliméricos. Los agentes endurecedores poliméricos pueden seleccionarse del grupo que consiste en polímeros termoplásticos, elastómeros, partículas de caucho de núcleo-coraza, un aducto de prerreacción que es un producto de reacción de una resina epoxi, un bisfenol y un polímero elastomérico, y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, se usa una combinación de dos agentes endurecedores diferentes de este grupo. La cantidad de agente(s) endurecedor(es), en total, puede ser del 1% al 30%, en algunos casos del 10% al 20% en peso con respecto al peso total de la composición. Con respecto al aducto de prerreacción, las resinas epoxi adecuadas incluyen diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de tetrabromobisfenol A, diglicidil éter hidrogenado de bisfenol A o diglicidil éter hidrogenado de bisfenol F. También son adecuados los epoxis cicloalifáticos, que incluyen compuestos que contienen al menos un grupo cicloalifático y al menos dos anillos de oxirano por molécula. Los ejemplos específicos incluyen diepóxido de alcohol cicloalifático, bisfenol A hidrogenado representado por la estructura siguiente:



- Un ejemplo de resina epoxi cicloalifática de este tipo es EPALLOY® 5000 (un epoxi cicloalifático preparado mediante hidrogenación de bisfenol A diglicidil éter) disponible de CVC Thermoset Specialties. Otros epóxidos cicloalifáticos adecuados para su uso en el aducto de prerreacción pueden incluir resinas epoxi cicloalifáticas EPONEX, por ejemplo resina EPONEX 1510 suministrada por Momentive Specialty Chemicals.
- El bisfenol en el aducto de prerreacción funciona como un agente de extensión de cadena para el epoxi lineal o cicloalifático. Los bisfenoles adecuados incluyen bisfenol A, tetrabromobisfenol A (TBBA), bisfenol Z y tetrametilbisfenol A (TMBP-A).
- Los elastómeros adecuados para formar el aducto de prerreacción incluyen, pero sin limitación, elastómeros líquidos tales como butadieno-acrilonitrilo terminado en amina (ATBN), butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN) y butadieno terminado en carboxilo (CTB). También son posibles elastómeros de fluorocarbono, elastómeros de silicona, polímeros de estireno-butadieno. En una forma de realización, el elastómero utilizado en el aducto de prerreacción es ATNB, CTBN o CTB.
- En una forma de realización, la resina epoxi se hace reaccionar con el agente de extensión de cadena de bisfenol y el polímero elastomérico en presencia de un catalizador, tal como trifenilfosfina (TPP), a aproximadamente 300 °F (o 148,9 °C) para unir la cadena de resinas epoxi y para formar un aducto de prerreacción de resina epoxi de alto peso molecular, formador de película y de alta viscosidad. El aducto de prerreacción se mezcla después con los componentes restantes de la composición termoendurecible.
- Los endurecedores termoplásticos adecuados incluyen polímeros de poliarilsulfona tales como polietersulfona (PES), polieteretersulfona (PEES). En algunas formas de realización, el agente endurecedor es un copolímero de PES y PEES, que se describe en la patente de Estados Unidos N° 7084213. En algunas formas de realización, el endurecedor es polí(oxi-1,4-fenilenosulfonil-1,4-fenileno), que tiene una T_g de aproximadamente 200 °C medida por DSC.
- El componente endurecedor puede ser partículas de caucho de núcleo-coraza (CSR) que tienen un tamaño de partícula de 300 nm o inferior. Las partículas CSR pueden ser cualquiera de las partículas de núcleo-coraza en las que un núcleo blando está rodeado por una coraza dura. Las partículas de CSR preferidas son las que tienen un núcleo de caucho de polibutadieno o un núcleo de caucho de butadieno-acrilonitrilo y una coraza de poliacrilato. Sin embargo, también se pueden usar partículas CSR que tienen un núcleo duro rodeado por una coraza blanda. Las partículas de CSR se pueden suministrar como un porcentaje del 25% al 40% en peso de partículas de CSR dispersas en una resina epoxi líquida. Partículas de CSR que tienen núcleos de caucho y corazas de poliacrilato están disponibles comercialmente de Kaneka Texas Corporation (Houston, Tex.) con los nombres comerciales Kane Ace MX. Se prefiere, pero no es necesario, que las partículas de caucho de núcleo-coraza se añadan a la composición de la película de revestimiento como una suspensión de partículas en una resina epoxi líquida adecuada. Kane Ace MX 411 es una suspensión del 25% en peso de partículas de caucho de núcleo-coraza en resina epoxi MY 721 y es una fuente adecuada de partículas de caucho de núcleo-coraza. Kane Ace MX 120, MX 125 o MX 156, que contiene del 25 al 37% en peso de las mismas partículas de caucho de núcleo-coraza dispersas en resina DER 331, también es una fuente adecuada de partículas de caucho de núcleo-coraza. También se puede utilizar otra fuente adecuada de partículas de caucho de núcleo-coraza, tal como MX 257, MX 215, MX217 y MX 451. Otra fuente comercial de partículas de caucho de núcleo-coraza es Paraloid™ EXL-2691 de Dow Chemical Co. (partículas CSR de metacrilato-butadieno-estireno con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 200 nm).

Agentes de curado

Las resinas epoxídicas multifuncionales se pueden curar con una diversidad de agentes de curado basados en aminas latentes, que se activan a temperaturas elevadas (por ejemplo, temperaturas superiores a 150 °F (65 °C)). Los ejemplos de agentes de curado adecuados incluyen dicianodiamida (DICY), guanamina, guanidina, aminoguanidina y derivados de los mismos. También se pueden usar compuestos de la clase de imidazol y complejos de amina. En una forma de realización, el agente de curado es dicianodiamida. El agente de curado basado en amina está presente en una cantidad dentro del intervalo del 1% al 5% en peso con respecto al peso total de la composición de la película de resina.

Se puede usar un acelerador de curado junto con el agente de curado basado en amina para promover la reacción de curado entre las resinas epoxi y el agente de curado basado en amina. Los aceleradores de curado adecuados pueden incluir ureas sustituidas con alquilo y arilo (incluida una dimetilurea aromática o alicíclica), y bisureas basadas en toluenodiamina o metilendianilina. Un ejemplo de bisurea es la 4,4'-metilen-bis(fenil-dimetil-urea), comercialmente disponible como Omicure U-52 o CA 152 de CVC Chemicals, que es un acelerador adecuado para la dicianodiamida. Otro ejemplo es el 2,4-tolueno-bis(dimetilurea), comercialmente disponible como Omicure U-24 o CA 150 de CVC Chemicals. El acelerador de curado puede estar presente en una cantidad dentro del intervalo del 0,5% al 3% en peso con respecto al peso total de la composición termoendurecible.

Microesferas cerámicas

Se pueden añadir microesferas cerámicas a la composición termoendurecible para mejorar la lisura de la superficie de la película de resina formada a partir de la misma. Pueden ser microesferas cerámicas huecas o macizas. En una forma de realización, se utilizan microesferas cerámicas huecas fabricadas de un material cerámico de sílice-alúmina inerte. Las microesferas cerámicas pueden tener una resistencia al aplastamiento de más de 60.000 psi, una constante dieléctrica de 3,7 a 4,6, un punto de reblandecimiento en el intervalo de 1000 a 1100 °C (o 1832 a 2012 °F) y diámetros de partícula que varían de 0,1 micrómetros a 50 micrómetros, o de 1-50 micrómetros. El alto punto de reblandecimiento de las microesferas cerámicas les permite ser no absorbentes a disolventes, no inflamables y altamente resistentes a productos químicos. Se ha descubierto que las microesferas que tienen diámetros que varían de 0,1 µm a 20 µm, y preferentemente de 1 µm a 15 µm, son particularmente adecuadas. Un ejemplo de microesferas cerámicas comercialmente disponibles que son particularmente adecuadas para su uso en la presente composición de película de resina se comercializa por Zeelan Industries, Inc. con el nombre comercial Zeeospheres®, por ejemplo, G-200, G210 y W-200. Estas son esferas huecas de sílice-alúmina con paredes gruesas, inodoras y de color gris claro. En una forma de realización preferida, la combinación de las resinas multifuncionales y las microesferas cerámicas constituye más del 50% en peso, preferentemente más del 60% en peso, de la composición de la película de resina. En determinadas formas de realización, la cantidad de microesferas cerámicas es de al menos el 20% en peso, con respecto al peso total de la composición de la película de resina. En algunas formas de realización, la cantidad de microesferas cerámicas puede encontrarse dentro del intervalo del 20% al 40% en peso, o del 25% al 35% en peso con respecto al peso total de la composición termoendurecible. En otras formas de realización, la cantidad de microesferas cerámicas puede encontrarse dentro del intervalo del 3% al 15% en peso, o del 5% al 10% en peso.

Agentes de control de flujo

Se añaden cargas inorgánicas en forma de partículas (por ejemplo, polvo) a la composición termoendurecible como componente modificador de la reología para controlar el flujo de la composición resinosa y evitar la aglomeración en la misma. Las cargas inorgánicas adecuadas que se pueden usar en la composición de la película de resina incluyen talco, mica, carbonato de calcio, alúmina y sílice pirógena. En una forma de realización, se usa sílice de pirólisis hidrofóbica (por ejemplo, Cab-O-Sil TS-720) como carga inorgánica. La cantidad de cargas inorgánicas puede encontrarse dentro del intervalo del 1% al 5% en peso con respecto al peso total de la composición termoendurecible.

Aditivos opcionales

La composición termoendurecible puede incluir además uno o más aditivosopcionales que afectan a una o más propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y térmicas de la película de resina curada o sin curar. Dichos aditivos incluyen, pero sin limitación, estabilizantes ultravioleta (UV), pigmentos/tintes y materiales conductores. Cuando se utilizan dichos aditivos, su cantidad total es inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la composición termoendurecible.

Los ejemplos de estabilizantes UV que se pueden añadir a la composición de resina incluyen hidroxitolueno butilado (BHT); 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona (por ejemplo, UV-9); 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina (por ejemplo, fotoabsorbente CYASORB® UV-1164); ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico; éster n-hexadecílico (por ejemplo, fotoestabilizante CYASORB® UV-2908); tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol (por ejemplo, IRGANOX 1010). También se puede utilizar como estabilizante UV adecuado el fotoestabilizante de amina impedida líquido de Ciba Specialty Chemicals, tal como 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-diterc-pentilfenol (por ejemplo, TINUVIN 328), 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato de metilo (por ejemplo,

TINUVIN 292), ácido decanodioico, éster bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidinílico (por ejemplo, TINUVIN 123). Además, también se pueden usar como estabilizantes UV el óxido de zinc de tamaño nanométrico (n-ZnO), por ejemplo, NanoSunGuard 3015 y nanopartículas de óxido de titanio (n-TiO₂).

- 5 Pueden añadirse a la composición de la película de resina pigmentos y/o colorantes conocidos en la técnica para añadir color a los sistemas resinosos. Los ejemplos de pigmentos y/o colorantes incluyen, pero sin limitación, óxido de hierro rojo, cromo verde, negro de carbón y óxido de titanio. En una forma de realización, se añade pigmento de óxido de titanio (blanco) a la composición de película de resina. En otra forma de realización, se añade pigmento negro de carbono.
- 10 También se pueden añadir materiales conductores en forma de partículas, por ejemplo partículas o escamas, a la composición de película de resina para impartir conductividad eléctrica a la película de resina final. Los ejemplos de materiales conductores adecuados incluyen metales tales como plata, oro, níquel, cobre, aluminio, bronce y sus aleaciones, en forma de escamas o partículas. También se pueden usar materiales basados en carbono, tales como los nanotubos de carbono (nanotubos de pared simple o nanotubos de pared múltiple), las nanofibras de carbono y el grafeno como aditivos conductores para impartir conductividad eléctrica a la película de resina. Las nanofibras pueden tener diámetros que varían de 70 a 200 nanómetros y una longitud de aproximadamente 50-200 micrómetros. Los nanotubos pueden tener un diámetro exterior de aproximadamente 10 nanómetros, una longitud de aproximadamente 10.000 nanómetros y una relación de aspecto (L/D) de aproximadamente 1000. Además, los aditivos conductores también pueden incluir partículas de negro de carbono (tales como Printex XE2 de DeGussa).
- 15 En una forma de realización, la composición termoendurecible para formar la capa o matriz de resina curable tiene la siguiente formulación, en porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición: 20%-25% de resina epoxi novolaca de fenol; 20%-25% de resina epoxi tetrafuncional; 10%-15% de aducto de prerreacción, 1%-3% de copolímero PES-PEES, 25%-35% de microesferas cerámicas; 1%-5% de agente de curado a base de amina latente; 0,5%-3% de acelerador de curado; 1%-3% de cargas inorgánicas; y opcionalmente 0,1-1% de pigmento de color.
- 20 En otra forma de realización, la composición termoendurecible tiene la siguiente formulación, en porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición: 5%-15% de resina epoxi novolaca de fenol; 5%-15% de resina epoxi tetrafuncional; 10%-20% de aducto de prerreacción, 1%-3% de copolímero PES-PEES, 25%-35% de microesferas cerámicas; 1%-5% de agente de curado a base de amina latente; 0,5%-3% de acelerador de curado; 1%-3% de cargas inorgánicas; y 45%-70% de aditivos conductores, tales como escamas de plata o escamas de plata-cobre, o materiales de tamaño nanométrico basados en carbono mencionados anteriormente.
- 25 Los componentes de la composición termoendurecible se pueden añadir a un mezclador de cizallamiento equipado con mecanismos de mezclado, calentamiento y/o enfriamiento. Además, también se pueden añadir a la mezcla uno o más disolventes orgánicos, según sea necesario, para facilitar el mezclado de los componentes. Los ejemplos de dichos disolventes pueden incluir, pero sin limitación, metiletilcetona (MEK), acetona, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona.
- 30 Para facilitar la manipulación de la capa de resina, la composición termoendurecible se aplica sobre una capa de soporte retirable tal como se ha descrito anteriormente para formar una capa de resina. La capa de resina se puede formar utilizando un proceso de recubrimiento por fusión en caliente si no se utiliza disolvente o un proceso de recubrimiento en solución si se utiliza disolvente. Si se utiliza disolvente, será necesario el secado posterior de la capa de resina para eliminar los productos volátiles.
- 35

Aplicaciones

- 50 Los materiales de revestimiento divulgados en el presente documento se pueden aplicar y curar conjuntamente con un sustrato de material compuesto polimérico reforzado con fibra a una temperatura superior a 150 °F (65 °C), más particularmente dentro del intervalo de 200 °F a 365 °F (o 93°C a 185°C). El sustrato de material compuesto polimérico reforzado con fibra está compuesto por fibras de refuerzo que se han impregnado o infundido con una resina de matriz curable. En algunas formas de realización, el sustrato de material compuesto puede ser una capa constitutiva de preimpregnado o una capa compuesta de preimpregnado. La capa compuesta de preimpregnado está compuesta por una pluralidad de capas constitutivas de preimpregnado dispuestas en una secuencia de apilamiento. Cada capa constitutiva de preimpregnado se compone de fibras de refuerzo en forma de tela o fibras continuas alineadas direccionalmente que se han impregnado/infundido con una resina de matriz, por ejemplo una resina epoxi. Las fibras alineadas direccionalmente pueden ser fibras unidireccionales o multidireccionales. En general, el material de revestimiento conductor curable se puede aplicar sobre un sustrato de material compuesto polimérico reforzado con fibra, que está en un estado sin curar o parcialmente curado, seguido de un curado conjunto para formar una estructura de material compuesto completamente curada que tiene una película de revestimiento endurecida unida al mismo como la capa más externa.
- 55 En forma de cinta de revestimiento continua, el material de revestimiento se puede colocar sobre un sustrato de material compuesto mediante colocación automatizada, tal como los procesos ATL y AFP. La cinta de revestimiento se puede incorporar en un proceso ATL/AFP que coloca automáticamente cintas de preimpregnado impregnadas con
- 60
- 65

resina continuas para formar la estructura de material compuesto. Cada cinta de preimpregnado está compuesta por fibras de refuerzo unidireccionales, por ejemplo fibras de carbono, que están embebidas en una matriz de resina curable, por ejemplo una matriz basada en epoxi. En el proceso de colocación automatizado, las cintas de preimpregnado individuales se colocan directamente sobre una superficie de mandril o molde a alta velocidad, utilizando uno o más cabezales de colocación controlados numéricamente para dispensar, sujetar, cortar y reiniciar cada cinta durante la colocación. Las cintas de preimpregnado se dispensan una al lado de la otra para crear una capa de la anchura y la largura deseadas, y después se construyen capas adicionales sobre una capa anterior para proporcionar una capa compuesta de preimpregnado con el espesor deseado. Después, las cintas de revestimiento se colocan sobre la capa compuesta de preimpregnado para formar la capa más externa. Dicho proceso ATL/AFP se usa convencionalmente para la fabricación de grandes estructuras aeroespaciales de material compuesto, tales como secciones de fuselaje o recubrimientos de alas de aeronaves. Este proceso de colocación automatizado elimina algunas de las etapas de procesamiento intermedios que son típicas en los procedimientos convencionales de aplicación manual de películas de revestimiento grandes sobre una capa compuesta de preimpregnado existente.

Para el material de revestimiento con propiedad de barrera contra fluidos, el material de revestimiento de barrera contra fluidos divulgado se puede usar para fabricar partes de la estructura del avión (tales como ala, fuselaje, cola y estructura de la góndola del motor, etc.). El uso de dicho material de revestimiento de barrera contra fluidos multifuncional como capa protectora externa proporciona beneficios multifacéticos, que incluyen la eliminación de la entrada de fluidos, buenas propiedades de superficie y LSP con un ahorro de costes significativo.

EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes sirven para proporcionar formas de realización específicas de los materiales de revestimiento según la presente divulgación, pero no pretenden limitar el alcance de la presente divulgación de ninguna manera.

Ejemplo 1

Se alimentó PEKK en forma de gránulos a una extrusora de un único tornillo, que se calentó a las temperaturas requeridas para fundir los gránulos de PEKK a medida que viajaban a través del cilindro de la extrusora. El material fundido que salía de la extrusora entraba en una boquilla para formar una película de PEKK, que posteriormente se enfriaba.

A continuación, la película de PEKK se laminó en una pantalla de cobre (73 gsm) y una capa de revestimiento curable SM 905 (90 gsm) de Cytec Industries Inc. con la pantalla de cobre intercalada entre la capa de PEKK y la capa de revestimiento. Se laminó una estera de poliéster no tejido de 12 gsm sobre la superficie expuesta de la película de revestimiento con aplicación de calor y presión, dando como resultado una estructura laminada integrada. La laminación no provocó que la resina de la capa de revestimiento penetrara a través del espesor de la estera de poliéster no tejido. Además, el laminado resultante tenía superficies exteriores sin pegajosidad. A continuación, el laminado se cortó en tiras estrechas con una anchura de aproximadamente 6,35 mm (o 0,25 pulgadas), lo que es adecuado para un proceso AFP. La figura 2 muestra la cinta recién cortada con la superficie de PEKK revelada. Se observó que los bordes laterales de la cinta cortada estaban limpios y no hubo deformación de la pantalla de cobre durante el corte. La figura 3 es una imagen fotográfica de dos cintas AFP cortadas con superficies de PEKK orientadas hacia arriba.

Términos, definiciones y abreviaturas

En la presente divulgación, el modificador "aproximadamente" utilizado con respecto a una cantidad incluye el valor indicado y tiene el significado dictado por el contexto (por ejemplo, incluye el grado de error asociado con la medición de la cantidad particular). Por ejemplo, un número que sigue a "aproximadamente" puede significar el número indicado más o menos el 0,1% al 1% de ese número indicado. El sufijo "(s)", tal como se utiliza en el presente documento, se pretende que incluya tanto el singular como el plural del término al que modifica, por lo que incluye uno o más de ese término (por ejemplo, metal(es) incluye uno o más metales). Los intervalos descritos en el presente documento incluyen los puntos finales y todos los valores intermedios de los intervalos, por ejemplo, "del 1% al 10%" incluye el 1%, el 1,5%, el 2%, el 2,5%, el 3%, el 3,5%, etc.

Aunque en el presente documento se describen varias formas de realización, se apreciará a partir de la memoria descriptiva que los expertos en la técnica pueden realizar diversas combinaciones de elementos, variaciones o mejoras en las mismas, y estas se encuentran dentro del alcance de la invención. Además, se pueden realizar muchas modificaciones para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la invención sin apartarse del alcance esencial de la misma. Por lo tanto, se pretende que la invención no se limite a la forma de realización particular divulgada como el mejor modo contemplado para llevar a cabo la presente invención, sino que la invención incluirá todas las formas de realización que se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un material de revestimiento eléctricamente conductor integrado que comprende:
 - (a) una capa rigidizadora;
 - (b) una capa de resina curable que comprende una o más resinas termoendurecibles y un agente de curado;
 - (c) una capa conductora entre la capa rigidizadora y la capa de resina curable; y
 - (d) una capa de material no tejido laminada a la capa de resina curable,

en el que la capa rigidizadora (a) y la capa de material no tejido (d) son las capas más externas y las superficies expuestas de las capas más externas están sustancialmente exentas de pegajosidad a temperatura ambiente (20 °C a 25 °C),

en el que la capa rigidizadora es una capa termoplástica no porosa que comprende uno o más polímeros de poliariletercetona (PAEK).

2. El material de revestimiento eléctricamente conductor de la reivindicación 1, en el que los polímeros PAEK se seleccionan del grupo que consiste en: polí(etercetona) ("PEK"), polí(eteretercetona) ("PEEK"), polí(eter-cetona-cetona) ("PEKK"), polí(eter-cetona-eter-cetona-cetona) ("PEKEKK"), polí(eter-eter-cetona-eter-eter-cetona) ("PEEKEEK"), polí(eter-difenil-cetona) ("PEDK"), polí(eter-difenil-eter-cetona) ("PEDEK"), polí(eter-difenil-eter-cetona-cetona) ("PEDEKK") y polí(eter-cetona-eter-naftaleno) ("PEKEN")..

3. El material de revestimiento eléctricamente conductor según la reivindicación 1 o 2, en el que la capa conductora es una capa metálica porosa o no porosa de cobre, aluminio, bronce, titanio o aleaciones de los mismos.

4. El material de revestimiento eléctricamente conductor según la reivindicación 1 o 2, en el que la capa conductora es una capa no porosa que tiene un espesor inferior a 76 µm, preferentemente, la capa conductora es una lámina metálica no porosa.

5. El material de revestimiento eléctricamente conductor según la reivindicación 1 o 2, en el que la capa conductora es una capa porosa con un peso superficial dentro del intervalo de 60 gsm a 350 gsm, preferentemente, la capa conductora es una pantalla de metal o una lámina de metal expandido.

6. El material de revestimiento eléctricamente conductor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de material no tejido (d) comprende fibras orientadas al azar seleccionadas del grupo que consiste en: fibras poliméricas, fibras inorgánicas, fibras recubiertas de metal y combinaciones de las mismas.

7. El material de revestimiento eléctricamente conductor de la reivindicación 6, en el que las fibras de la capa de material no tejido (d) se seleccionan del grupo que consiste en: fibras de carbono, fibras de carbono recubiertas de metal, fibras de vidrio recubiertas de metal, fibras de poliéster recubiertas de metal, fibras de poliamida recubiertas de metal y combinaciones de las mismas.

8. El material de revestimiento eléctricamente conductor de la reivindicación 7, en el que las fibras de la capa de material no tejido (d) se seleccionan del grupo que consiste en: fibras de poliamida, fibras de poliéster, fibras de vidrio y combinaciones de las mismas.

9. El material de revestimiento eléctricamente conductor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de material no tejido (d) tiene un peso superficial dentro del intervalo de 10 gsm a 50 gsm.

10. El material de revestimiento eléctricamente conductor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de material no tejido (d) comprende además un recubrimiento metálico, que no está en contacto con la capa de resina curable (b).

11. El material de revestimiento eléctricamente conductor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de revestimiento está en forma de una cinta continua o alargada que es adecuada para la colocación automatizada, preferentemente, la cinta tiene una anchura en el intervalo de 0,125 pulgadas a 12 pulgadas (o 3,17 mm a 305 mm) y una longitud de al menos diez (10) veces su anchura.

12. El material de revestimiento eléctricamente conductor según la reivindicación 11, en el que el espesor total de la cinta se encuentra dentro del intervalo de 76 µm a 229 µm.

13. Una estructura de material compuesto que comprende:
un sustrato de material compuesto que comprende fibras de refuerzo impregnadas con una resina de matriz curable; el material de revestimiento eléctricamente conductor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 laminado a una superficie del sustrato de material compuesto de forma que la capa rigidizadora se encuentre en contacto con el sustrato de material compuesto.

14. La estructura de material compuesto de la reivindicación 13, en la que dicho sustrato de material compuesto es una capa compuesta de preimpregnado, que comprende una pluralidad de capas constitutivas de preimpregnado

dispuestas en una disposición de apilamiento, comprendiendo cada capa constitutiva de preimpregnado fibras de refuerzo unidireccionales impregnadas con, o embebidas en, una resina de matriz curable.

15. Un procedimiento para formar una estructura de material compuesto que comprende:

- 5 formar un sustrato de material compuesto, que comprende fibras de refuerzo impregnadas con una resina de matriz curable, preferentemente, el sustrato de material compuesto se forma depositando cintas de preimpregnado en un proceso de colocación automatizado, que incluye dispensar y compactar cintas de preimpregnado directamente sobre una superficie de moldeo;
- 10 dispensar una pluralidad de materiales de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12 en forma de cintas continuas o alargadas, una al lado de otra, directamente sobre el sustrato de material compuesto mediante un proceso de colocación automatizado para formar una capa de revestimiento protectora sobre el sustrato de material compuesto, en el que la capa rigidizadora en el material de revestimiento se encuentra orientada hacia el sustrato de material compuesto durante la colocación automatizada; y
- 15 curar conjuntamente la capa de revestimiento protectora y el sustrato de material compuesto.

15

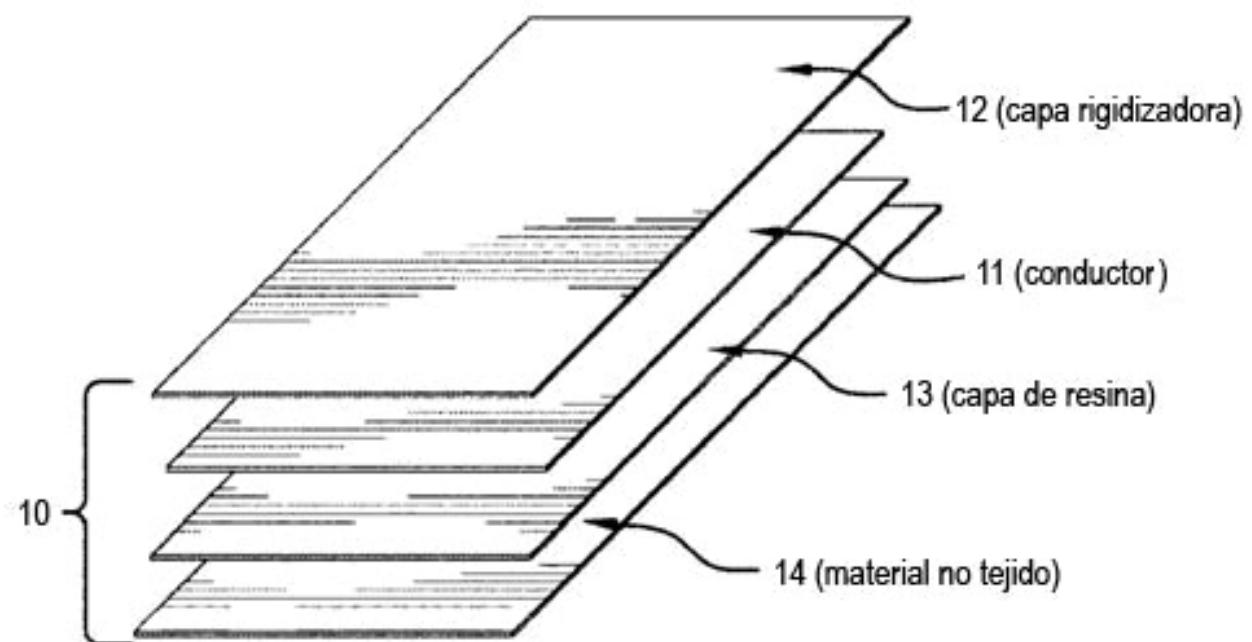


FIG. 1

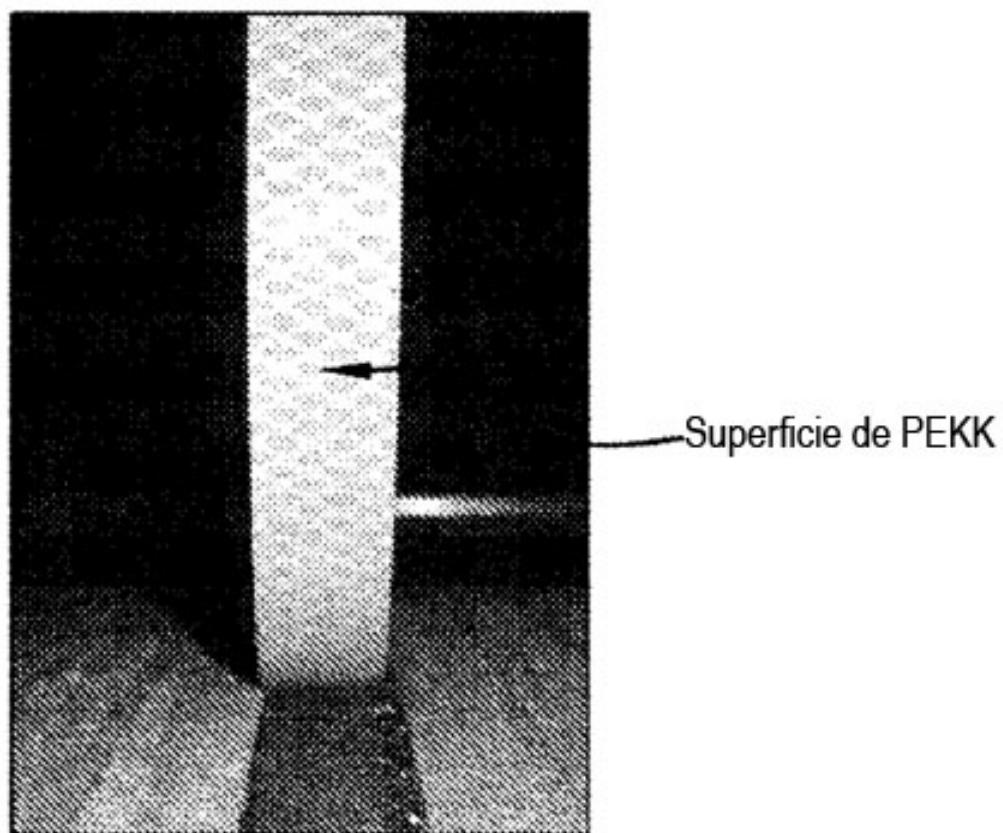


FIG. 2

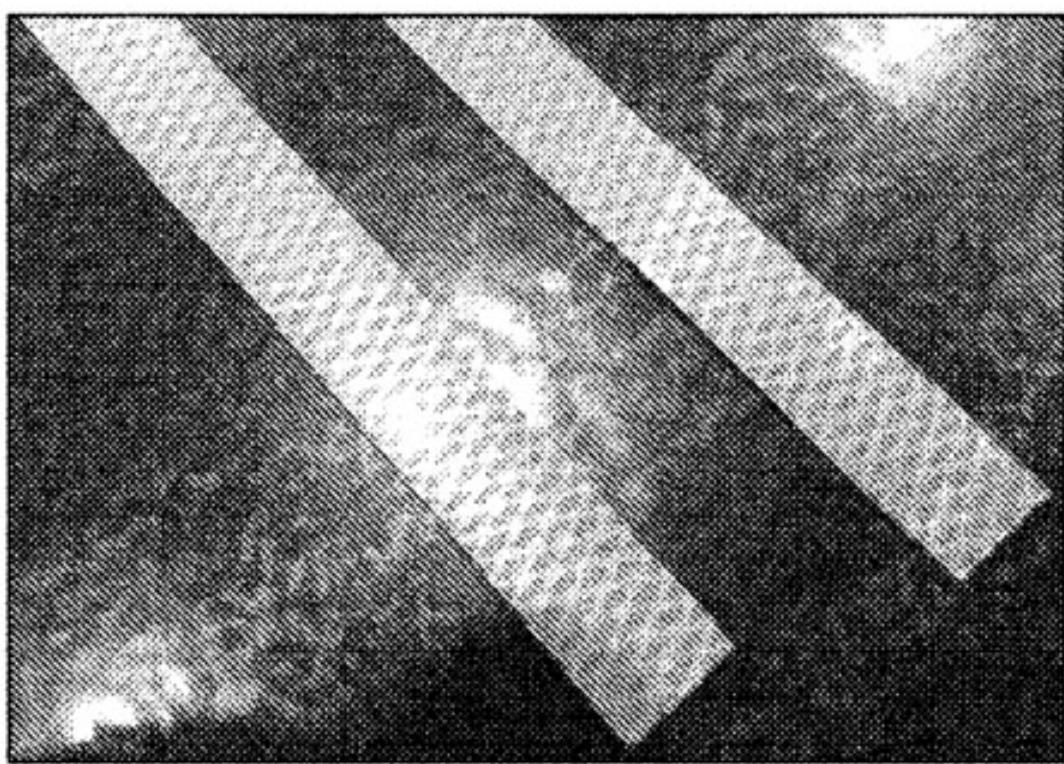


FIG. 3