

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 674**

51 Int. Cl.:

B32B 9/04 (2006.01)

B32B 27/04 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

B32B 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2012** **E 12168278 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020** **EP 2524801**

54 Título: **Materiales compuestos resistentes a agentes ambientales**

30 Prioridad:

17.05.2011 IT TO20110438

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

03.12.2020

73 Titular/es:

LEONARDO S.P.A. (100.0%)
Piazza Monte Grappa 4
00195 Roma, IT

72 Inventor/es:

IANNONE, MICHELE

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 797 674 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 compuestos resistentes a agentes ambientales

- 5 La presente invención se refiere al campo de los materiales compuestos con una matriz polimérica, en particular para aplicaciones aeronáuticas.

10 Todos los materiales poliméricos, tanto termoplásticos como termoestables, una vez expuestos a sustancias de bajo peso molecular, tales como agua o disolventes orgánicos, son susceptibles de absorber las moléculas de tales sustancias que se ubican entre las macromoléculas, provocando un efecto de plastificación. Tal efecto provoca varios cambios de propiedades en el material polimérico, incluyendo la disminución de la temperatura de transición vítrea y de los módulos elásticos. En algunos casos, puede haber un ataque químico real, que puede conducir a la disolución parcial o completa de la cadena polimérica.

15 Por tanto, en el uso de materiales poliméricos como matriz de materiales compuestos para el campo de la aeronáutica, debe tenerse en cuenta tal efecto, en lo que respecta a la acción de algunas sustancias que se usan con frecuencia en aeronáutica (disolventes orgánicos del tipo de MEK, combustible para motores a reacción, fluido hidráulico Skydrol), así como la acción de la humedad atmosférica. A continuación en la presente descripción, todas las sustancias que producen un efecto de este tipo se denominarán "agentes ambientales".

20 El mecanismo por el cual los agentes ambientales atacan químicamente el material polimérico está altamente relacionado con su capacidad para penetrar en ese material. De hecho, es la superficie exterior de este último la que se expone directamente a tales agentes y, por tanto, con la excepción de aquellos casos en los que se produce una disolución, la acción sobre la masa del material tiene lugar sólo después de la penetración hacia el interior por el efecto de difusión de los agentes ambientales.

25 La ley que describe la velocidad de difusión de una sustancia dentro de un sólido es la ley de Fick, que, en el caso de una geometría monodimensional (un sólido que tiene un grosor muy reducido en comparación con la extensión de superficie) puede expresarse como $\Phi_x = -D \delta c / \delta x$, donde Φ_x es el flujo de la sustancia en la dirección del grosor, D es el coeficiente de difusión, c es la concentración de la misma, x es la coordenada lineal en la dirección del grosor.

30 Por tanto, la velocidad de difusión es un parámetro crítico para los objetivos del efecto mencionado anteriormente. En particular, cuando el material se expone de manera constante a un agente ambiental, la concentración de este último disminuye mientras se aleja de la superficie y aumenta con el tiempo.

35 La figura 1 ilustra la variación con el tiempo del porcentaje de absorción en el caso de una difusión lineal, con referencia a la absorción de humedad en un material compuesto y tomando el valor de saturación como el 100%. Las figuras 2a-2d muestran esquemáticamente la variación con el tiempo de la concentración del agente ambiental a través del grosor del material. Puede observarse que en la etapa inicial (figura 2a) hay zonas del material que el agente ambiental aún no ha alcanzado. El periodo transitorio de tal fenómeno es más prolongado en el tiempo cuanto menor es el coeficiente de difusión y cuanto mayor es el grosor.

40 El documento US-2011/0088931 da a conocer recubrimientos de sólo una superficie de un sustrato, que comprenden una capa formada por grafeno y un aglutinante. Tales recubrimientos deben comprender necesariamente al menos dos capas que tengan una composición diferente, y se usan para conferir propiedades de blindaje contra la radiación electromagnética a dispositivos y componentes eléctricos y electrónicos.

45 El objeto de la presente invención es evitar o al menos reducir la difusión de los agentes ambientales en los materiales compuestos con matriz polimérica, que es susceptible de provocar los efectos adversos mencionados anteriormente.

50 Tal objeto se logra mediante una película compuesta de material polimérico que contiene grafeno, que puede usarse para recubrir elementos estructurales empleados en aeronáutica, y en particular gracias a un artículo en capas que tiene las características que se muestran en la reivindicación 1 a continuación.

Otra realización de la presente invención es el proceso de fabricación de la reivindicación 11. Las realizaciones preferidas de la invención se exponen en las reivindicaciones dependientes.

55 Según la invención, el material polimérico se modifica debido a la adición de grafeno, que induce un efecto de barrera, ralentizando significativamente el fenómeno de difusión, confinándolo por tanto a la zona más externa, sin afectar sustancialmente a las capas internas del artículo en capas.

60 Particularmente ventajoso es el hecho de que el grafeno tiene una gran superficie específica, de modo que puede ejercer un efecto de barrera significativo también cuando está presente en pequeñas cantidades.

El grafeno puede obtenerse a partir del grafito, separando las láminas de las que está compuesto. Cada lámina de grafeno tiene el grosor de una sola capa atómica. El espacio interplanar de las capas de grafeno en el grafito es de 0,335 nm. Por tanto, en un grosor de 1 mm, hay aproximadamente 3 (más precisamente, 2,985) millones de capas de grafeno.

5 La densidad del grafito es de 2,25 g/cm³. La densidad de las matrices poliméricas varía en un intervalo de aproximadamente 1,2 g/cm³ (la densidad de la resina epoxídica es de aproximadamente 1,16 g/cm³, la densidad de la resina termoplástica de PEI es 1,25 g/cm³).

10 Considerando 1 cm² de una película de resina, que tiene un grosor de 1 mm, se obtiene un volumen total de 0,1 cm³ y un peso de 0,12 g. La adición del 1% en peso de grafeno, es decir, 0,0012 g que ocupan un volumen de aproximadamente 0,0005 cm³ (0,0012/2,25), se traduce (en una película de resina de 1 cm²) en un grosor de 0,005 mm. Por tanto, por lo que se ha indicado anteriormente, se obtiene una superficie de grafeno de 15000 cm², es decir, el equivalente teórico de 15000 capas.

15 Por tanto, la película de material polimérico cargado de grafeno de hecho se impermeabiliza, en particular si las partículas poliméricas se orientan en la dirección preferida de la superficie de la película, resultado que se logra mediante un proceso de estiramiento biaxial de la película, después de la introducción de grafeno.

20 Preferiblemente, la película de las capas externas del artículo inventivo tiene un grosor en el intervalo comprendido entre 0,050 y 0,100 mm, y contiene grafeno en un porcentaje en peso comprendido entre el 0,2 y el 1,5%, de manera preferible aproximadamente el 1%, en forma de partículas que tienen una dimensión de superficie variable y un grosor monoatómico de aproximadamente 0,335 nm.

25 El material polimérico de la película puede ser un material termoplástico o termoestable.

Otras ventajas y características de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, facilitada a modo de ejemplo no limitativo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

30 la figura 1 (ya descrita) es un diagrama que expone en porcentaje la humedad absorbida (con referencia al valor de saturación) por un material compuesto en función de la raíz cuadrada del tiempo;

las figuras 2a-2d (ya descritas) son diagramas que ilustran en tiempos crecientes el perfil de concentración de un agente ambiental a través de un grosor dado de material compuesto;

35 la figura 3 es un diagrama que expone la cantidad de agente ambiental absorbido por un material compuesto en función del tiempo para una película de la invención y una película comparativa;

la figura 4 ilustra esquemáticamente una primera realización de un artículo en capas según la invención; y

40 la figura 5 ilustra esquemáticamente una segunda realización de un artículo en capas según la invención.

Con la ayuda del modelo numérico basado en la ley de Fick, se ha llevado a cabo un cálculo de la absorción en una película polimérica que tiene un grosor 1 mm, con el fin de predecir la reducción en la misma del fenómeno de absorción de un agente ambiental. El cálculo se ha repetido en la misma película en la que se supone la adición de una capa de grafeno, que se dispone sobre una sola superficie, y que cubre el 90% de la superficie, sobre ambos lados en un plano a una profundidad de 0,05 mm.

45 La figura 3 ilustra la tendencia de la concentración del agente ambiental en el tiempo, en la situación con y sin grafeno. La cantidad de agente absorbido en presencia de grafeno es aproximadamente el 10% que en ausencia del mismo, y se limita principalmente al área superficial o a la estrecha proximidad de la superficie. Se observará que, teniendo en cuenta lo que se ha indicado anteriormente con respecto a las enormes cantidades de superficie que pueden obtenerse mediante pequeñas cantidades de grafeno, las hipótesis formadas sobre la superficie de grafeno usada (es decir, una sola superficie) son muy conservadoras; por tanto, el efecto de superficie que puede obtenerse es prácticamente mucho mayor.

Tal como se indicó anteriormente, los materiales poliméricos que pueden usarse pueden ser tanto del tipo termoestable como del tipo termoplástico, por ejemplo, polieterimida (PEI), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poliéter éter cetona (PEEK) y poliéter cetona cetona (PEKK).

60 Los materiales termoestables, entre los que se usan con mayor frecuencia los que tienen una matriz de resina epoxídica, generalmente muestran una buena resistencia a los disolventes para uso aeronáutico (MEK, Skydrol, combustible para motores a reacción). Para tales materiales, el uso de grafeno puede mejorar muy significativamente la absorción de humedad atmosférica, permitiendo el uso de propiedades "secas", en lugar de las "húmedas" (es decir, después de la absorción de agua), que ahora se usa obligatoriamente para tener en cuenta el envejecimiento ambiental durante la vida útil. Por tanto, puede obtenerse una mejora del material de cargas

permitidas (estructuras más ligeras) y la oportunidad de someter a prueba los materiales y las estructuras en condiciones “secas” (con tiempos y costes de certificación más bajos).

5 En el caso de los materiales termoplásticos, en combinación con lo que se ha establecido anteriormente con respecto a la absorción de humedad, que sigue siendo válida, es necesario tener en cuenta la sensibilidad de algunos de ellos, y en particular de los materiales amorfos y semicristalinos, a los disolventes para aplicaciones aeronáuticas. Por tanto, la presencia de grafeno puede permitir el uso de materiales termoplásticos amorfos y semicristalinos, que en cambio podrían excluirse por su sensibilidad a los disolventes orgánicos. Esto se aplica en particular a PEI, que muestra un buen comportamiento estructural y una buena procesabilidad, pero que no puede usarse actualmente para aplicaciones estructurales aeronáuticas, ya que es sensible a Skydrol.

La fabricación de películas cargadas de grafeno tiene lugar según diferentes modos, según la naturaleza termoestable o termoplástica del material polimérico.

15 Para los materiales termoestables, se insertan preferiblemente nanopartículas de grafeno en la resina de base, a la que posteriormente se añaden otros componentes (catalizador y agente de reticulación). Esto permite operar en una resina no polimerizada/reticulada, que tiene por tanto una baja viscosidad y, según sea necesario, la viscosidad puede reducirse aún más aumentando la temperatura.

20 De manera similar, la temperatura puede aumentarse con el fin de promover la adición de nanopartículas de grafeno a los materiales termoplásticos. De hecho, para tales materiales, el aumento de la temperatura, siempre que no se alcancen niveles que pongan en peligro su estabilidad química y térmico-oxidativa, no implica ningún problema, ya que, a diferencia de los materiales termoestables, son poco reactivos.

25 En ambos casos, después de la inserción de nanopartículas de grafeno dentro del material plástico, puede obtenerse una orientación de las superficies de tales partículas, en una dirección preferiblemente paralela a la superficie de la película, promoviendo así un estiramiento biaxial, es decir, tanto en la dirección longitudinal como en la transversal, de manera perpendicular al grosor, con rodillos de estiramiento, cuyos modos de uso conocen bien los expertos habituales en la técnica.

30 Las películas del tipo descrito anteriormente se usan ventajosamente para proteger contra la difusión de agentes ambientales de artículos en capas que pueden usarse en el campo de la aeronáutica.

35 La figura 4 ilustra una primera realización de tal artículo en capas, que está formado por una pluralidad de capas 10 internas intercaladas entre dos capas 12 externas, estando compuesta cada una de estas últimas por cualquier película del tipo descrito anteriormente.

40 Las capas 10 internas son elementos preimpregnados formados por una matriz polimérica reforzada con fibra, por ejemplo carbono, vidrio o aramida, y que tiene la misma naturaleza química que el material polimérico de las películas de las capas 12 externas.

45 Ventajosamente, las capas 10 internas están presentes en un número en el intervalo comprendido entre 4 y un máximo de 250 (materiales laminados gruesos), tienen un grosor en el intervalo comprendido entre 0,100 y 0,250 mm, y/o un porcentaje de fibra comprendido entre el 0,60 y el 0,70% en peso.

50 Las tecnologías empleadas para producir un artículo de este tipo son las convencionales en el campo de la aeronáutica. En el caso de usar una matriz termoplástica, puede mencionarse como ejemplo, el termoconformado de materiales laminados consolidados previamente bajo una prensa caliente o mediante “moldeo por compresión continua” y la estratificación automática con un aparato que tiene un cabezal de consolidación que puede alcanzar la temperatura de elaboración del material usado. En el caso de usar una matriz termoestable, como ejemplo, puede mencionarse la estratificación manual o automática y la polimerización sucesiva en un autoclave (embolsado + autoclave).

55 Se ha observado experimentalmente que la absorción de agentes ambientales, tales como agua y disolventes orgánicos, por un artículo en capas del tipo descrito anteriormente es inferior al 10% en comparación con la de un artículo en capas que tiene una estructura similar, excepto por la ausencia de las capas externas cargadas de grafeno.

60 La figura 5 ilustra una segunda realización de un artículo en capas, similar al descrito anteriormente, excepto por una variación en las capas 12 externas.

65 De hecho, cada una de estas últimas es un material laminado formado una película 14 de la invención, a cuya cara interna está asociada íntimamente una subcapa 16 de elemento preimpregnado formado por una matriz polimérica reforzada con fibra y es de la misma naturaleza química que el material polimérico de la película 14. Esta asociación íntima de una película 14 y una subcapa 16 puede obtenerse mediante un procesamiento en caliente, por ejemplo, mediante laminación.

5 En este caso, de nuevo, se ha observado experimentalmente que la absorción de agentes ambientales, tales como agua y disolventes orgánicos, por un artículo en capas del tipo descrito anteriormente es inferior al 10% en comparación con la de un artículo en capas que tiene una estructura similar, excepto por la ausencia de las capas externas laminadas.

10 Resultará evidente que, sin afectar al principio de la invención, los detalles de implementación y las realizaciones podrán variar ampliamente con respecto a lo que se ha descrito a modo de ejemplo únicamente, sin apartarse por ello del alcance reivindicado.

REIVINDICACIONES

1. Artículo en capas que puede emplearse en el campo de la aeronáutica, que comprende una pluralidad de capas internas intercaladas entre dos capas externas, en el que dichas capas internas son elementos preimpregnados formados por una matriz polimérica reforzada con fibra, y cada una de las dos capas externas incluye una película compuesta de material polimérico que contiene grafeno.
2. Artículo según la reivindicación 1, en el que dicha película tiene un grosor en el intervalo comprendido entre 0,050 y 0,100 mm.
3. Artículo según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha película contiene grafeno en un porcentaje en peso comprendido entre el 0,2 y el 1,5%, de manera preferible aproximadamente el 1%.
4. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho grafeno está presente en forma de partículas que tienen un grosor monoatómico.
5. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha película se estira de manera biaxial.
6. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho material polimérico de la película es termoplástico, por ejemplo, PEI, PPS, PEEK, PEKK, o termoestable, por ejemplo, resina epoxídica.
7. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la matriz polimérica de las capas internas es de la misma naturaleza química que el material polimérico de dichas películas de las capas externas.
8. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas capas internas están presentes en un número en el intervalo comprendido entre 4 y 250, tienen un grosor en el intervalo comprendido entre 0,100 y 0,250 mm, y/o un porcentaje de fibra comprendido entre el 0,60 y el 0,70% en peso.
9. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada una de las dos capas externas es un material laminado formado por dicha película, a cuya cara interior está asociada íntimamente una subcapa de elemento preimpregnado formado por una matriz polimérica que está reforzada con fibra y es de la misma naturaleza química que el material polimérico de la película.
10. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada una de las dos capas externas consiste en una película compuesta de material polimérico que contiene grafeno.
11. Proceso de fabricación de un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material polimérico es termoestable y al que se añade grafeno antes de añadirse un agente de curado y un catalizador de curado.

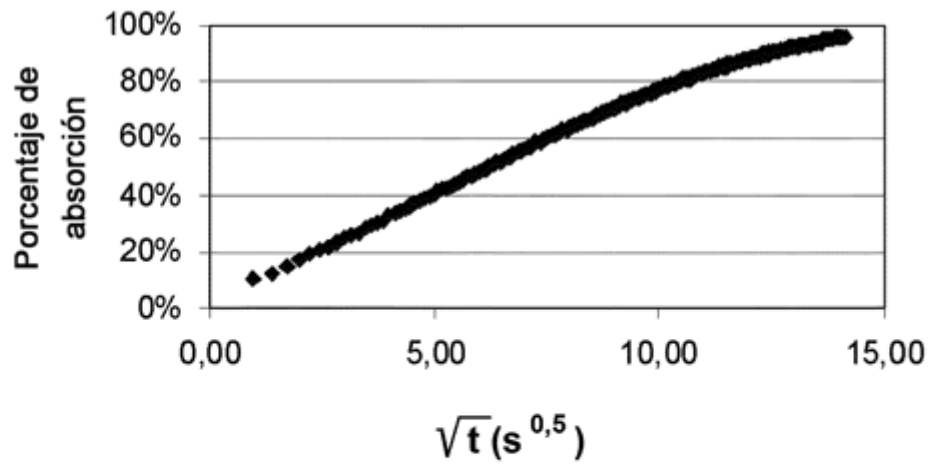


FIG. 1

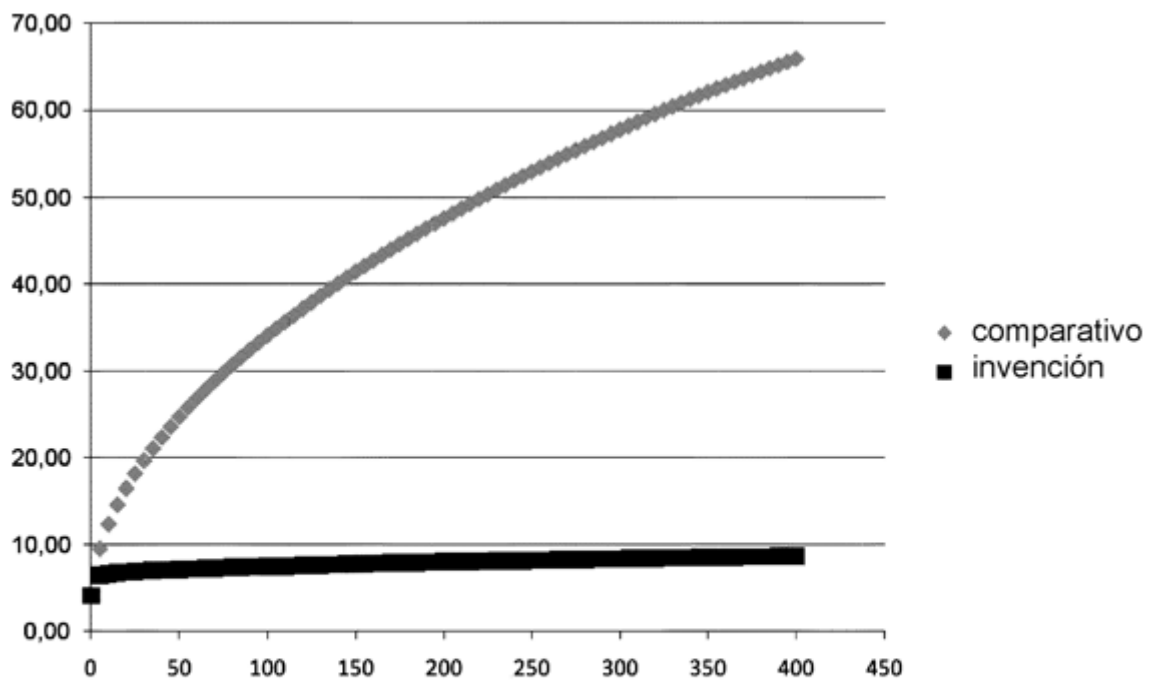


FIG. 3

