

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 509**

51 Int. Cl.:

**B29C 70/88** (2006.01)

**B29K 105/10** (2006.01)

**B32B 27/12** (2006.01)

**B32B 27/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2021 PCT/JP2021/024107**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2022 WO22004586**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2021 E 21833608 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2024 EP 4140676**

54 Título: **Material compuesto reforzado con fibra y método para producir un producto preimpregnado**

30 Prioridad:

**30.06.2020 JP 2020112487**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.01.2025**

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.00%)  
1-1, Nihonbashi-muromachi, 2-chome Chuo-ku  
Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**OCHI, TAKASHI y  
KONO, YOSHIKAZU**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 994 509 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Material compuesto reforzado con fibra y método para producir un producto preimpregnado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibra.

10 **Antecedentes de la técnica**

10

Hasta ahora, los materiales compuestos reforzados con fibra (a continuación en el presente documento, abreviados como FRP), que incluyen fibras de refuerzo y una resina de matriz, son ligeros en cuanto a peso, pero aun así superiores en cuanto a propiedades mecánicas tales como resistencia y rigidez, resistencia al calor, y resistencia a la corrosión. Por tanto, el FRP se ha aplicado a muchos campos, tales como aeronáutica, coches, 15 vehículos ferroviarios, barcos, ingeniería civil y construcción, y artículos deportivos. Especialmente, en aplicaciones donde se requiere un alto rendimiento de resistencia al calor, se usa un FRP que incluye fibras de refuerzo continuas. La fibra de carbono (a continuación en el presente documento, abreviada como CF), que es superior en cuanto a resistencia específica y módulo de elasticidad específico, se usa a menudo como fibras de refuerzo. Las resinas termoendurecibles, especialmente las resinas epoxídicas, que son superiores en cuanto a 20 adhesión a la CF, resistencia al calor y módulo de elasticidad y muestran una pequeña contracción por curado, se usan a menudo como resinas de matriz. En los últimos años, con el uso creciente de ejemplos de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono (a continuación en el presente documento, abreviados como CFRP), las características requeridas para el CFRP se han vuelto más rigurosas.

25

Cuando se aplica un CFRP a una aeronave, existe preocupación del daño debido a los rayos tal como se describe en el documento de patente 3. En particular, se ha señalado que en el CFRP que tiene una estructura intercalada en la que se apilan de manera alterna capas de fibras de refuerzo y capas de resina, las capas de resina actúan como aislantes eléctricos, de modo que tal CFRP presenta una conductividad insuficiente. Además, la importancia del CFRP, que presenta conductividad, también se describe desde el punto de vista de la 30 protección frente a la disipación electrostática (ESI) y la interferencia electromagnética (EMI). Por este motivo, en una aeronave que usa un CFRP, se construye un sistema de protección contra rayos usando una lámina metálica, una malla metálica, o similar, pero existe el problema de que esto provoca un aumento del peso y del coste de la aeronave.

35

En tales circunstancias, por ejemplo, en un producto preimpregnado, que es un tipo de material base intermedio de CFRP, se ha propuesto que se dispongan partículas conductoras, tales como partículas recubiertas de metal, en una capa de resina intercalada entre capas de CF para mejorar la conductividad en la dirección de grosor del CFRP (documento de patente 1). Además, también hubo un intento de aumentar la conductividad eléctrica usando partículas de carbono como partículas conductoras que van a disponerse en la capa de resina e 40 incorporando además negro de carbono en las capas de CF (documento de patente 2). Además, el documento de patente 3 describe que, con respecto a la resistividad volumétrica en la dirección Z, "la disminución en el ejemplo 11 que usa esferas de vidrio recubiertas de plata que tienen un tamaño sustancialmente igual al grosor de la capa de resina polimérica es particularmente grande", y también describe que, a partir de la comparación con los ejemplos 10 y 12, es preferible usar partículas conductoras que tengan un tamaño casi igual al grosor de la capa de resina. El párrafo [0038] del documento de patente 4 describe que las características mecánicas y la conductividad del CFRP están bien equilibradas cuando la razón [O/C] del número de todos los átomos de 45 oxígeno con respecto al número de todos los átomos de carbono medida por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en una fibra de carbono es de 0,12 o menos. El documento de patente 5 da a conocer un material compuesto que incluye una capa de fibras de refuerzo impregnadas con una matriz de resina curable y una pluralidad de partículas de material compuesto eléctricamente conductoras posicionadas adyacentes o próximas a las fibras de refuerzo. Cada una de las partículas de material compuesto eléctricamente conductoras se compone de un componente conductor y un componente polimérico, en la que el componente polimérico incluye uno o más polímeros que están inicialmente en una fase sólida y son sustancialmente insolubles en la resina curable, pero pueden experimentar una transición de fase al menos parcial a una fase fluida durante un ciclo de 50 curado del material compuesto.

55

El documento de patente 6 da a conocer un producto preimpregnado que contiene una fibra de carbono [A] y una resina termoendurecible [B], mientras satisface al menos una de las siguientes condiciones. Están contenidas una partícula o fibra termoplástica [C] y una partícula o fibra conductora [D], y la razón en peso representada por 60 [la cantidad combinada de [C] (partes en peso)]/[la cantidad combinada de [D] (partes en peso)] es. Está contenida una partícula o fibra conductora [E], que se obtiene recubriendo un núcleo o centro de una resina termoplástica con un material conductor.

60

El documento de patente 7 da a conocer un producto preimpregnado que comprende: un producto preimpregnado primario que se compone de fibras de refuerzo y una composición de resina (I) que impregna el interior de una capa de fibras de refuerzo formada a partir de estas fibras; y una capa superficial que se compone 65

de una composición de resina (II) formada en uno o ambos lados del producto preimpregnado primario; en el que la composición de resina (I) es una composición de resina epoxídica [B] que contiene al menos una resina epoxídica y una resina termoplástica, y la composición de resina (II) es una composición de resina epoxídica [A] que contiene al menos una resina epoxídica y partículas conductoras.

5

**Documento de la técnica anterior**

**Documentos de patente**

10 Documento de patente 1: WO 2008/018421 A1

Documento de patente 2: WO 2012/124450 A1

Documento de patente 3: WO 2008/056123 A1

15

Documento de patente 4: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2013-067750

Documento de patente 5: US 10.507.900 B2

20

Documento de patente 6: WO 2008/018421 A1

Documento de patente 7: WO 2014/050896 A1

**Sumario de la invención**

25

**Problemas que va a resolver la invención**

Sin embargo, los valores de resistividad volumétrica en la dirección de grosor de los CFRP dados a conocer en los ejemplos del documento de patente 1 fueron de  $2,0 \times 10^2 \Omega\text{cm}$  o más (0,5 S/m o menos), y no se obtuvo una conductividad suficiente. Además, el documento de patente 2 da a conocer una técnica de usar partículas conductoras y negro de carbono en combinación para mejorar la conductividad. Sin embargo, con referencia al ejemplo comparativo 6 del documento de patente 2, cuando no se incorporó negro de carbono en las capas de CF y se dispusieron sólo partículas de carbono en la capa de resina, a pesar de que se añadió una gran cantidad de hasta 10 partes de partículas de carbono, el valor de resistencia volumétrica en la dirección de grosor del CFRP fue de  $2,5 \times 10^2 \Omega\text{cm}$  (0,4 S/m) y la conductividad fue insuficiente. El documento de patente 3 describe que puede obtenerse un valor de resistencia volumétrica suficiente en la dirección de grosor del CFRP mediante la adición de una gran cantidad de esferas de vidrio recubiertas de plata, pero las partículas conductoras usadas en los documentos de patente 1 a 3 generalmente son caras, y existe el problema de que es necesario un coste excesivamente alto con el fin de conferir una conductividad suficiente al CFRP. Por tanto, es preferible reducir la cantidad de adición de las partículas conductoras, pero con referencia a los ejemplos del documento de patente 3, la reducción de la cantidad de adición de las partículas conductoras es incompatible con la mejora de la conductividad del CFRP. Además, por ejemplo, tal como se describe en los ejemplos del documento de patente 2, cuando se realiza clasificación o similar para afinar la distribución de tamaño de partícula de las partículas conductoras, disminuye el rendimiento de las partículas conductoras y, como resultado, también existe el problema de que aumenta adicionalmente el precio de las partículas conductoras.

30

35

40

45

Un desafío de la presente invención es proporcionar un material compuesto reforzado con fibra que tenga una conductividad eléctrica suficiente en la dirección de grosor con una pequeña cantidad de adición de partículas conductoras.

50

**Soluciones a los problemas**

Con el fin de resolver los problemas anteriores, la presente invención ha hallado que se aumenta la conductividad eléctrica en la dirección de grosor mediante el control de la estructura de un FRP.

55

El material compuesto reforzado con fibra de la presente invención es un material compuesto reforzado con fibra que incluye capas de fibras de refuerzo y una capa de resina intercalada entre las mismas, en el que se disponen partículas conductoras que tienen una esfericidad del 85 % o más en la capa de resina, y el material compuesto reforzado con fibra tiene una porción donde las capas de fibras de refuerzo superior e inferior están conectadas por una partícula conductora y tiene una porción donde una partícula conductora se hunde en una capa de fibras de refuerzo, y la cantidad de hundimiento de las partículas conductoras es del 15 % o más.

60

**Efectos de la invención**

Según el material compuesto reforzado con fibra de la presente invención, puede reducirse la cantidad de adición de partículas conductoras caras, y puede obtenerse un material compuesto reforzado con fibra que presenta una

65

conductividad en la dirección de grosor y una resistencia al impacto suficientes a un menor coste. Además, la aplicación de un material compuesto reforzado con fibra de este tipo a aeronaves puede simplificar los sistemas de protección contra rayos convencionales y puede contribuir a la reducción del peso y a la reducción del coste de las aeronaves.

5

#### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama que muestra un ejemplo de una sección transversal de un material compuesto reforzado con fibra según la presente invención.

10

La figura 2 es un diagrama que muestra un ejemplo de una sección transversal de un material compuesto reforzado con fibra que no corresponde a la presente invención.

15

La figura 3 es un diagrama que explica la longitud de una capa de resina en una sección transversal de un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención.

La figura 4 es una vista que muestra una ampliación de una porción de hundimiento de partícula conductora en un ejemplo de una sección transversal de un material compuesto reforzado con fibra de la presente invención.

20

La figura 5 es un diagrama que muestra un ejemplo de una sección transversal distinta de la figura 1 del material compuesto reforzado con fibra según la presente invención.

#### Realizaciones de la invención

25

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención.

Los ejemplos de la fibra de refuerzo incluyen fibra de carbono, fibra de vidrio, fibra de metal, fibra de óxido de metal, fibra de nitruro de metal, y fibra orgánica (por ejemplo, fibra de aramida, fibra de polibenzoxazol, fibra de poli(alcohol vinílico), fibra de polietileno, fibra de poliamida, fibra de poliéster, y fibra fabricada de celulosa o un derivado de la misma). Son preferibles la fibra de carbono y la fibra de metal, que presentan conductividad, y son particularmente preferibles las fibras de carbono desde los puntos de vista de las características mecánicas y las propiedades de ligereza de un FRP resultante.

30

Las fibras de refuerzo se usan generalmente en forma de un haz de fibras de refuerzo en el que se agrupan un gran número de fibras individuales. Por ejemplo, en el caso de la fibra de carbono, un elemento en el que se ensamblan de aproximadamente 1.000 a 1.000.000 fibras individuales en forma de cinta habitualmente se denomina "estopa", y puede obtenerse una lámina de fibra de refuerzo disponiendo tales estopas. Un elemento en el que las fibras de refuerzo se disponen unidireccionalmente (UD) en la dirección longitudinal se denomina material UD, y un elemento en el que las fibras de refuerzo se disponen en múltiples direcciones se denomina material textil de fibra de refuerzo. Cuando se priorizan las características mecánicas del FRP, tiende a usarse un material UD, y cuando se prepara un FRP que tiene una forma complicada, tiende a usarse un material textil de fibra de refuerzo. Los ejemplos del material textil de fibra de refuerzo incluyen materiales en los que las fibras de refuerzo se disponen bidimensionalmente en múltiples ejes, tales como material textil tejido y material textil tricotado, y materiales en los que las fibras de refuerzo se orientan al azar, tales como material textil no tejido, estera, y papel.

35

40

45

Cuando se usa fibra de carbono como fibra de refuerzo, es preferible que la razón del número de todos los átomos de oxígeno con respecto al número de todos los átomos de carbono sobre la superficie de la fibra de carbono medida por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, es decir, la denominada concentración de oxígeno superficial [O/C], sea de 0,12 o menos porque se equilibran las características mecánicas y la conductividad eléctrica del FRP. La [O/C] es más preferiblemente de 0,10 o menos. El documento de patente 4 describe que la [O/C] puede establecerse en 0,10 realizando un tratamiento eléctrico con una disolución acuosa de ácido sulfúrico.

50

El FRP puede obtenerse preparando un material base intermedio en el que la lámina de fibras de refuerzo se impregna con la resina de matriz y moldeando el material base intermedio. En este caso, el FRP de la presente invención tiene una pluralidad de capas de fibras de refuerzo y una capa de resina intercalada entre las mismas, y la lámina de fibras de refuerzo mencionada anteriormente forma las capas de fibras de refuerzo. Se disponen partículas conductoras en la capa de resina intercalada entre la pluralidad de capas de fibras de refuerzo.

60

Es importante que el FRP de la presente invención tenga una porción donde las capas de fibras de refuerzo superior e inferior estén conectadas por una partícula conductora. Esto significa que una partícula conductora enfocada está sustancialmente en contacto con las capas de fibras de refuerzo superior e inferior para formar una trayectoria conductora en la dirección de grosor del FRP. Habitualmente, la distribución de tamaño de partícula de las partículas conductoras tiene cierta variación. En el FRP de la presente invención, hay al menos una o más partículas conductoras que pueden formar una trayectoria conductora por una partícula conductora.

65

En este caso, "estar sustancialmente en contacto" significa lo siguiente. Cuando, en una fotografía de sección transversal del FRP, había tres o más fibras de refuerzo que tenían una distancia de 7 µm o menos desde la superficie de una partícula conductora en una capa de fibras de refuerzo adyacente a la partícula conductora, se determinó que la partícula conductora estaba en contacto con la capa de fibras de refuerzo. Entonces, cuando una partícula conductora enfocada estaba en contacto con las capas de fibras de refuerzo tanto superior como inferior, se determinó que las capas de fibras de refuerzo superior e inferior estaban conectadas por una partícula conductora. Cuando se determina si una partícula conductora está sustancialmente en contacto o no con una capa de fibras de refuerzo usando una fotografía de sección transversal del FRP, la muestra de sección transversal del FRP no tiene por qué haberse preparado en una sección transversal que muestre la sección transversal más grande de una partícula conductora esférica y, por tanto, la determinación se realiza basándose en el valor umbral descrito anteriormente. Un ejemplo de este estado se muestra en la región A en la fotografía de sección transversal del FRP de la presente invención mostrada en la figura 1. Naturalmente, la posibilidad de que una pluralidad de partículas conductoras que tienen un diámetro más pequeño se conecten juntas para formar una trayectoria conductora no puede ser nula, pero esta situación es muy poco frecuente y se considera insignificante.

Por tanto, el tamaño de las partículas conductoras es preferiblemente un cierto valor o más, y específicamente, es preferible contener partículas conductoras que tienen un diámetro de 15 µm o más. El diámetro de las partículas conductoras contenidas es más preferiblemente de 30 µm o más, e incluso más preferiblemente de 50 µm o más. El diámetro se refiere en el presente documento al valor máximo de un diámetro (el diámetro máximo) en la sección transversal de una partícula conductora hallada en una fotografía de sección transversal del FRP tomada a un aumento de 200 veces. El diámetro promedio (el diámetro de partícula promedio) de las partículas conductoras que van a añadirse en el momento de la preparación de un material base intermedio de un producto preimpregnado o similar antes de la formación del FRP es preferiblemente de 10 µm o más, y más preferiblemente de 20 µm o más. Cuando el diámetro promedio de las partículas conductoras es excesivamente grande, se deteriora el equilibrio con el grosor de la capa de resina para alterar la estructura intercalada del FRP y, por tanto, el diámetro promedio es preferiblemente de 60 µm o menos. El diámetro de partícula promedio de las partículas conductoras puede medirse aplicando un método de dispersión de luz y usando, por ejemplo, el dispositivo Partica LA-950V2 fabricado por HORIBA, Ltd., el dispositivo MT3300 II fabricado por Microtrac Inc., o la serie SALD fabricada por Shimadzu Corporation.

Además, las partículas conductoras contenidas en el FRP de la presente invención tienen una esfericidad del 85 % o más. La esfericidad de las partículas conductoras es preferiblemente del 90 % o más. Esto hace posible presentar un rendimiento conductor estable independientemente de la disposición de las partículas conductoras en la capa de resina. Además, es posible suprimir un aumento excesivo de la viscosidad de la resina de matriz que forma la capa de resina, y también es posible suprimir la aparición de un problema en el momento de la preparación de un material base intermedio de FRP. En este caso, la esfericidad se determina seleccionando al azar 30 partículas conductoras en una fotografía de sección transversal del FRP, y calculando la esfericidad a partir de la longitud de eje menor y la longitud de eje mayor de las mismas según la siguiente fórmula matemática.

[Fórmula matemática 1]

$$S = \sum_{i=1}^n (b/a)/n \times 100$$

S: esfericidad, a: longitud de eje mayor, b: longitud de eje menor, y n: número de mediciones 30.

Es importante que al menos parte de las partículas conductoras se hundan en la capa de fibras de refuerzo. Esto se describirá usando un FRP que usa un material UD como ejemplo. En una sección transversal del FRP, en un FRP de la técnica convencional, el límite entre una capa de fibras de refuerzo y una capa de resina presenta irregularidades a nivel de fibra individual de la fibra de refuerzo, pero puede aproximarse mediante una línea recta. Por ejemplo, se muestra una fotografía de sección transversal de un producto preimpregnado laminado en el lado izquierdo de la figura 1 del documento de patente 1, y se muestra un estado en el que los límites de una capa de resina intercalada entre una capa de CF y otra capa de CF son sustancialmente rectos, las partículas conductoras están dispuestas en la capa de resina, y las partículas conductoras conectan las capas de CF.

Por otro lado, se describirá con detalle el FRP de la presente invención con referencia a la figura 1. En la figura 1, un conjunto de círculos blancos pequeños en las capas 1, 1', 1" de fibras de refuerzo muestra una sección transversal de un haz de fibras de refuerzo. Además, las porciones oscuras intercaladas entre las capas 1, 1' y 1", 1' de fibras de refuerzo superior e inferior son capas 2, 2' de resina, y los círculos oscuros en las capas 2, 2' de resina muestran secciones transversales de partículas 4 de polímero para el refuerzo entre capas. El círculo blanco que existe en la capa 2' de resina y que es claramente más grande que la sección transversal del haz de

fibras de refuerzo muestra la sección transversal de una partícula 3 conductora. Tal como se muestra en la región A en la figura 1, la partícula 3 conductora (en este caso, partícula de carbono) se dispone en la capa 2' de resina entre las capas 1' y 1" de fibras de refuerzo, y la línea límite entre la capa 1" de fibras de refuerzo (en este caso, capa de CF) y la capa 2' de resina no es sustancialmente recta, sino que está rebajada en forma de arco a lo largo de la partícula 3 conductora. En la presente invención, que una partícula conductora se hunda en una capa de fibras de refuerzo se refiere a un estado en el que, en una fotografía de sección transversal del FRP, se observa una partícula conductora, una línea límite de la capa de fibras de refuerzo en contacto con la partícula conductora está rebajada en forma de arco a lo largo de la forma de la partícula conductora, y la profundidad de rebaje (longitud de hundimiento) descrita más adelante es de 15  $\mu\text{m}$  o más. La expresión "tener una porción de hundimiento" significa que, en una fotografía de sección transversal del FRP, se observan uno o más sitios donde las partículas conductoras se hundan en una capa de fibras de refuerzo por 50 mm de la longitud de capa de resina. "Por 50 mm de la longitud de capa de resina" se define tal como se describe más adelante. Por otro lado, en la figura 1, las regiones mostradas en C1 a C4 están en un estado en el que el límite entre una capa de fibras de refuerzo y una capa de resina está simplemente alterado, que es claramente diferente del estado en el que una partícula conductora se hunde en una capa de fibras de refuerzo. Eso también es diferente del caso en el que una partícula conductora se ubica por casualidad en una porción donde ondula el límite de la capa de fibras de refuerzo. La figura 2 ilustra un FRP que se prepara mediante un método diferente del FRP de la figura 1 usando la misma fibra de refuerzo, la misma resina de matriz y las mismas partículas conductoras (sus contenidos también son los mismos) que las del FRP de la figura 1 y no corresponde a la presente invención. También se observa una partícula 3 conductora en la capa 2 de resina en la figura 2, pero la línea límite entre las capas 1' y 1" de fibras de refuerzo cerca de la partícula 3 conductora es sustancialmente recta y no es arqueada como la región A en la figura 1, es decir, no puede observarse una región en la que una partícula 3 conductora "se hunde" en las capas 1' y 1" de fibras de refuerzo. Cuando se comparó el grosor promedio de la capa de resina ubicada entre las dos capas de fibras de refuerzo, el grosor de la capa de resina era de 39  $\mu\text{m}$  y la conductividad eléctrica en la dirección de grosor era de 16 S/m en el FRP de la figura 1, mientras que el grosor de la capa de resina era tan grueso como de 47  $\mu\text{m}$  y la conductividad eléctrica en la dirección de grosor era de 13 S/m en el FRP de la figura 2, es decir, la conductividad eléctrica era menor que la del FRP de la figura 1. Tal como se describió anteriormente, en el FRP de la presente invención, como resultado del "hundimiento" de partículas conductoras en las capas de fibras de refuerzo, se reduce el grosor de la capa de resina entre las capas de fibras de refuerzo. Se considera que esto aumenta el número de partículas conductoras que pueden conectar las capas de fibras de refuerzo superior e inferior por unidad de área y, como resultado, se aumenta la conductividad eléctrica en la dirección de grosor del FRP. A la inversa, cuando se desea obtener la misma conductividad eléctrica en la dirección de grosor que la del FRP de la técnica convencional, puede reducirse la cantidad de las partículas conductoras que estarán contenidas.

A continuación, se considerará el rebaje en la región B en la figura 1. Aunque no se observan partículas 3 conductoras en esta porción, se considera que existen partículas conductoras en el lado delantero o el lado trasero de la fotografía de sección transversal del FRP y se observa un espacio entre las partículas conductoras y una capa de fibras de refuerzo como rebaje en la región B. Puesto que la línea límite de la región B parece formar parte de una elipse, existe la posibilidad de que aproximadamente dos partículas conductoras sean adyacentes entre sí.

Sólo se requiere que el "hundimiento" de las partículas conductoras se produzca en al menos una de las capas de fibras de refuerzo superior e inferior. En la región A en la figura 1, se muestra un ejemplo en el que una partícula 3 conductora se hunde sólo en la capa 1" de fibras de refuerzo inferior.

La "cantidad de hundimiento" se define de la siguiente manera. Esto se describirá con referencia a la figura 4, en la que se amplía la región A en la figura 1. En primer lugar, se determina una línea límite entre una capa 1" de fibras de refuerzo y una capa 2' de resina. En el lado izquierdo del extremo más a la izquierda de una partícula 3 conductora, se dibuja una línea auxiliar LL (indicada por una línea discontinua delgada) en el centro de una fibra de refuerzo (designada como fibra 5 de refuerzo en la figura 4) que está más cerca de la partícula conductora y está ubicada en el límite con la capa de resina. Entonces, se dibuja una línea auxiliar LH (indicada por una línea discontinua fina) en el centro de una fibra de refuerzo (designada como fibra 6 de refuerzo en la figura 4) que está ubicada más cerca de la capa de resina hasta 100  $\mu\text{m}$  en el lado izquierdo de la fibra 5 de refuerzo (en la figura 4, se toma una longitud de 100  $\mu\text{m}$  desde el centro de la fibra 5 de refuerzo). Entonces, se dibuja una línea auxiliar LC (indicada por una línea discontinua mediana) entre las líneas auxiliares LL y LH. En la fotografía de la figura 4, las fibras 5 y 6 de refuerzo se indican, cada una, rodeándolas por una elipse blanca. El motivo por el cual las fibras de refuerzo en la capa 1" de fibras de refuerzo tienen secciones transversales elípticas en la figura 4 es que las fibras de refuerzo en la capa 1" de fibras de refuerzo están dispuestas a 45°. Se realizan las mismas operaciones en el lado derecho, y se dibujan las líneas auxiliares RL, RH y RC. Se dibuja una línea auxiliar CC (indicada por una línea continua) entre LC y RC. Entonces, se dibuja una línea perpendicular (indicada por una flecha continua de doble punta) desde la línea auxiliar CC hacia un vértice de la porción donde la línea límite entre la capa 1" de fibras de refuerzo y la capa 2' de resina está rebajada en forma de arco, y se define la longitud del vértice como "longitud 9 de hundimiento". Todas las líneas auxiliares se dibujan de manera que sean paralelas a la capa de resina.

En la figura 4, la "longitud de hundimiento" es de 21  $\mu\text{m}$ . Entonces, se define un valor obtenido dividiendo la longitud de hundimiento de la partícula conductora entre el diámetro de sección transversal de la partícula conductora objetivo como la cantidad de hundimiento de la partícula conductora. Puesto que se mide que el diámetro de sección transversal de la partícula 3 conductora en la región A es de 53  $\mu\text{m}$ , se calcula que la cantidad de hundimiento es del 40 %. En cuanto a la cantidad de hundimiento, se seleccionan al azar tres partículas conductoras que conectan las capas de fibras de refuerzo, y se toma el valor promedio de sus cantidades de hundimiento. Cuando una partícula conductora se hunde en las capas de fibras de refuerzo tanto superior como inferior, se adopta una mayor cantidad de hundimiento como cantidad de hundimiento de la partícula conductora. La cantidad de hundimiento es preferiblemente del 10 % o más. La cantidad de hundimiento es más preferiblemente del 15 % o más, e incluso más preferiblemente del 20 % o más.

Además, en la figura 5 se muestra otra sección transversal del FRP de la presente invención. En este caso, pueden observarse dos círculos 3' y 3" negros (regiones que se consideran, cada una, como una traza de una partícula conductora que se agrieta y se desprende parcialmente (lo mismo se aplica a continuación en el presente documento)). Puesto que las partes centrales de los círculos 3' y 3" negros aparecen en blanco, se considera que éstas son trazas de partículas conductoras que se agrietan y se desprenden parcialmente durante la preparación de la sección transversal. En particular, se considera que la región indicada por A' en el lado derecho es una porción de "hundimiento" de la partícula conductora porque la línea límite de la capa de fibras de refuerzo ubicada por encima del círculo 3' negro está rebajada en forma de arco. Sin embargo, puesto que hay muchos factores inciertos a la hora de calcular la longitud de hundimiento de una partícula conductora, no se usa la fotografía de sección transversal como la figura 5 para calcular la cantidad de hundimiento. Para el cálculo de la cantidad de hundimiento, se usa una fotografía de sección transversal en la que puede observarse claramente una partícula 3 conductora como la figura 1. El círculo 3" negro en el lazo izquierdo de la figura 5 no se toma como porción de "hundimiento" porque las líneas límite de las capas de fibras de refuerzo superior e inferior no tienen una forma de arco clara.

El número de partículas conductoras hundidas en una capa de fibras de refuerzo es preferiblemente de 2 o más por 50 mm de la longitud de capa de resina. El número de partículas conductoras hundidas en una capa de fibras de refuerzo por 50 mm de la longitud de capa de resina puede denominarse frecuencia de hundimiento. En este caso, la partícula conductora hundida se refiere a una partícula conductora que puede observarse claramente tal como se muestra en la región A de la figura 1. Además, la longitud de capa de resina significa la longitud (L) de una línea recta que pasa a través del centro de la capa de resina cuando se toma una fotografía de sección transversal del FRP. En la figura 3, el aumento en el momento de tomar la fotografía de sección transversal es de 200 veces. La figura 3 es una vista que explica la longitud de una capa de resina en una sección transversal de un FRP de la presente invención. En la figura 3, se observan dos capas de resina, y las longitudes de las capas de resina son L1 y L2, respectivamente. Además, se toman tantas fotografías como puedan obtenerse de una longitud suficiente (50 mm o más) de una capa de resina con selección al azar de secciones transversales del FRP. En la figura 3, puesto que  $L1 + L2 = 2,4 \text{ mm}$ , se requieren 21 o más fotografías similares para medir el número de partículas conductoras por 50 mm de la longitud de una capa de resina.

Además, es preferible que las partículas de polímero hayan fluido en la periferia de la partícula conductora hundida en las fibras de refuerzo. Enfocándose en la región B en la figura 1, puede observarse que el límite entre la capa 1 de fibras de refuerzo y la capa 2 de resina está rebajado en forma de arco elíptico. Se observa un estado en el que las partículas 4 de polímero han fluido en el rebaje. Esto indica que las partículas 4 de polímero han fluido en la periferia de la partícula 3 conductora hundida en la capa 1 de fibras de refuerzo. En el FRP de la figura 1, la capa 2 de resina contiene las partículas 4 de polímero, pero se considera que las partículas 4 de polímero fluyen al interior del rebaje para reducir la cantidad de las partículas 4 de polímero presentes en la capa de resina, dando como resultado una disminución del grosor de la capa de resina. En la denominada estructura intercalada, las partículas de polímero que son partículas de refuerzo entre capas sirven como espaciadores y controlan el grosor entre capas y, por tanto, se considera que se produce un fenómeno de este tipo. Inicialmente, se consideró que las partículas conductoras que tienen un tamaño más grande que el de las partículas de polímero servían como espaciadores para determinar el grosor de la capa de resina. Sin embargo, tal como se muestra en las figuras 1 y 2, la frecuencia de las partículas conductoras es mucho más baja que la de las partículas de polímero y, por tanto, se considera que las partículas de polímero como componente principal controlan el grosor de la capa de resina. La disminución del grosor de la capa de resina mejora la conductividad eléctrica en la dirección de grosor del FRP.

En el FRP de la presente invención, es preferible que el grosor de la capa de resina y la linealidad de las fibras de refuerzo sean lo más uniformes posible en porciones distintas de la porción de "hundimiento" desde el punto de vista de mejorar las propiedades mecánicas del FRP.

Como partículas conductoras que van a usarse en la presente invención, pueden usarse partículas de metal, partículas de óxido de metal, partículas inorgánicas recubiertas de metal, partículas de polímero orgánicas, partículas de carbono, y similares. Entre ellas, son preferibles las partículas de carbono porque no presentan el problema de corrosión ni siquiera cuando se usan para una aeronave. Además, cuando se usan partículas de

carbono que tienen un espaciado de plano (002) de 3,4 a 3,7 ángstrom, se mejora fácilmente la conductividad, lo cual es preferible. Por ejemplo, como un ejemplo de partículas de carbono, en Carbon, n.º 168, 157-163 (1995) se describe que ICB fabricado por Nippon Carbon Co., Ltd., tiene un espaciado de plano (002) de 3,53 ángstrom, y es una partícula de carbono verdaderamente esférica de manera sustancial. Además, se describe que las partículas de carbono verdaderamente esféricas son muy duras, apenas se deforman ni siquiera cuando se someten a deformación por compresión, y la forma de partícula vuelve a la forma original cuando se retira la compresión. Cuando se usa un FRP como material estructural de una aeronave, se imparte deformación al material estructural tal como se representa por la flexión de un ala principal durante el vuelo, pero se espera que un FRP que contenga partículas de carbono verdaderamente esféricas presente una conductividad estable porque es menos probable que las partículas de carbono verdaderamente esféricas experimenten una deformación irreversible. Además, si es necesario, puede usarse en combinación una carga conductora, una fibra corta, o un nanomaterial conductor.

Por cierto, desde el punto de vista del refuerzo entre capas, es preferible que se dispongan partículas de polímero en la capa de resina intercalada entre la pluralidad de capas de fibras de refuerzo. Como resultado, puede mejorarse la tenacidad interlaminar del FRP, y puede mejorarse la resistencia al impacto, que es importante para aplicaciones aeronáuticas. Como partículas de polímero, pueden usarse preferiblemente partículas de poliamida o partículas de poliimida. La poliamida, que puede mejorar en gran medida la resistencia al impacto debido a su tenacidad superior, es la más preferible. Como poliamida, puede usarse adecuadamente nailon 12, nailon 11, nailon 6, nailon 66, un copolímero de nailon 6/12, nailon conformado en una semi-IPN (estructura de red de polímero interpenetrante) con el compuesto epoxídico dado a conocer en el ejemplo 1 de la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 01-104624 (nailon semi-IPN), y similares. La forma de las partículas de polímero es preferiblemente esférica, en especial verdaderamente esférica, porque el efecto de mejora de la resistencia al impacto de FRP es alto. Más específicamente, la esfericidad de las partículas de polímero es preferiblemente del 85 % o más, y más preferiblemente del 90 % o más. En este caso, la esfericidad se determina seleccionando al azar 30 partículas en una fotografía de sección transversal del FRP, y calculando la esfericidad a partir de la longitud de eje menor y la longitud de eje mayor de las mismas según la siguiente fórmula matemática.

[Fórmula matemática 2]

$$S = \sum_{i=1}^n (b/a)/n \times 100$$

S: esfericidad (%), a: longitud de eje mayor, b: longitud de eje menor, y n: número de mediciones 30.

Los ejemplos de un producto disponible comercialmente de las partículas de polímero esféricas incluyen SP-500 y SP-10 (fabricados por Toray Industries, Inc.) como producto a base de poliamida, la serie MBX tal como MBX-12 y la serie SSX tal como SSX-115 (fabricados por Sekisui Kasei Co., Ltd.) como producto a base de poli(metacrilato de metilo), la serie SBX tal como SBX-12 (fabricado por Sekisui Kasei Co., Ltd.) como producto a base de poliestireno, MSX y SMX (fabricados por Sekisui Kasei Co., Ltd.) como copolímeros los mismos, la serie DAIMICBEAZ CM como producto a base de poliuretano, BELLOCEA (fabricado por Daicel Corporation) como tipo de acetato de celulosa, y Marilin (fabricado por Gunei Chemical Industry Co., Ltd.) como producto a base de resina fenólica. Los ejemplos de partículas esféricas fabricadas de una poliamida o un copolímero de la misma incluyen las partículas a base de poliamida dadas a conocer en el ejemplo 1 de la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 01-104624 y las partículas a base de poliamida dadas a conocer en el documento WO 2018/207728 A. Los ejemplos de partículas esféricas a base de polietersulfona incluyen las dadas a conocer en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2017-197665. Entre ellas, son preferibles las partículas a base de poliamida dadas a conocer en el ejemplo 1 de la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 01-104624 porque son superiores en cuanto a resistencia al calor en húmedo, resistencia química, y similares, y son superiores en cuanto al efecto de presentar resistencia al impacto durante el uso para formar un FRP. El diámetro de partícula de las partículas de polímero añadidas en el momento de la preparación del material base intermedio es preferiblemente de 5 µm o más y de 45 µm o menos en cuanto al diámetro modal determinado mediante un método de dispersión de luz. Estableciendo el diámetro modal de las partículas de polímero dentro de este intervalo, puede impartirse una resistencia al impacto estable al FRP. El diámetro modal de las partículas de polímero es más preferiblemente de 10 a 20 µm. El diámetro de partícula puede medirse aplicando un método de dispersión de luz y usando, por ejemplo, el dispositivo Partica LA-950V2 fabricado por HORIBA, Ltd., el dispositivo MT3300 II fabricado por Microtrac Inc., o la serie SALD fabricada por Shimadzu Corporation.

La resina de matriz usada para el FRP de la presente invención incluye preferiblemente una resina termoendurecible, una resina termoplástica y un agente de curado, pero puede ser una resina termoendurecible y un agente de curado o sólo una resina termoplástica. Como resina termoendurecible, habitualmente se usa una

resina epoxídica. Especialmente, se usa preferiblemente una resina epoxídica que contiene una amina, un fenol o un compuesto que tiene un doble enlace carbono-carbono como precursor. Específicamente, los ejemplos de la resina epoxídica que contiene una amina como precursor incluyen isómeros de tetraglicidildiaminodifenilmetano, triglicidil-p-aminofenol, triglicidil-m-aminofenol y triglicidilaminocresol; los ejemplos de la resina epoxídica que contiene un fenol como precursor incluyen una resina epoxídica de tipo bisfenol A, una resina epoxídica de tipo bisfenol F, una resina epoxídica de tipo bisfenol S, una resina epoxídica de tipo novolaca fenólica y una resina epoxídica de tipo novolaca cresólica; y los ejemplos de la resina epoxídica que contiene un compuesto que tiene un doble enlace carbono-carbono como precursor incluyen una resina epoxídica alicíclica, pero la resina termoendurecible no se limita a estas.

Con el fin de mejorar la resistencia a la tracción del FRP, resulta eficaz reducir la densidad de reticulación de una resina de matriz, pero si se reduce simplemente la densidad de reticulación, se reducen la resistencia al calor y el módulo de elasticidad. Por tanto, también es preferible usar al menos una resina seleccionada de entre resinas epoxídicas de tipo dicitropentadieno que tienen una estructura principal rígida y resinas epoxídicas de tipo glicidilanolina que son resinas epoxídicas de tipo colgante como resina epoxídica que estará contenida en la resina de matriz. Cuando se usa una resina epoxídica de tipo dicitropentadieno, es preferible que el equivalente epoxídico de la misma se establezca en 200 g/eq. o más y 265 g/eq. o menos porque se mejora la compatibilidad con una resina termoplástica (especialmente, polietersulfona) que va a usarse en combinación. La resina epoxídica de tipo glicidilanolina o la resina epoxídica de tipo dicitropentadieno puede aplicarse tanto a la composición de resina primaria como a la composición de resina secundaria. Sin embargo, es preferible usar la resina epoxídica de tipo glicidilanolina o la resina epoxídica de tipo dicitropentadieno para al menos la composición de resina secundaria porque se observa el efecto de mejora de la resistencia a la tracción del FRP. También se usan resinas epoxídicas bromadas obtenidas mediante la bromación de estas resinas epoxídicas. Para la presente invención, una resina epoxídica que contiene una amina aromática tipificada por tetraglicidildiaminodifenilmetano como precursor es la más adecuada porque presenta buena resistencia al calor y buena adhesión a las fibras de refuerzo.

La resina termoendurecible se usa preferiblemente en combinación con un agente de curado. Por ejemplo, cuando la resina termoendurecible es una resina epoxídica, sólo se requiere que el agente de curado sea un compuesto que tenga un grupo activo que pueda reaccionar con un grupo epoxi. Como agente de curado, es adecuado un compuesto que tiene un grupo amino, un grupo anhídrido de ácido o un grupo azida. Específicamente, son adecuados dicitropentadieno, diversos isómeros de diaminodifenilsulfona, y ésteres de ácido aminobenzoico. La dicitropentadieno se usa preferiblemente porque es superior en cuanto a la capacidad de conservación de un producto preimpregnado. Además, para la presente invención, los isómeros de diaminodifenilsulfona son los más adecuados porque proporcionarán productos curados con buena resistencia al calor. Como ésteres de ácido aminobenzoico, se usa preferiblemente di-p-aminobenzoato de trimetilenglicol o di-p-aminobenzoato de neopentilglicol. Puesto que los ésteres de ácido aminobenzoico son inferiores en cuanto a resistencia al calor pero superior en cuanto a resistencia a la tracción con respecto a la diaminodifenilsulfona, se seleccionan y usan dependiendo de la aplicación. Además, también puede usarse un catalizador de curado, según sea necesario. Desde el punto de vista de mejorar el tiempo de empleo útil de un líquido de recubrimiento, también es posible usar un agente de curado o un agente complejante que puede formar un complejo con un catalizador de curado en combinación.

Como resina de matriz, también es preferible usar una mezcla de una resina termoendurecible y una resina termoplástica. La mezcla de la resina termoendurecible y la resina termoplástica proporciona mejores resultados que cuando se usa sola la resina termoendurecible. Esto es porque una resina termoendurecible puede moldearse a una presión baja mediante un autoclave, aunque generalmente tiene el defecto de ser frágil, mientras que una resina termoplástica es difícil de moldear a una presión baja mediante un autoclave, aunque tiene la ventaja de que generalmente es tenaz, es decir, estas resinas tienen características opuestas, y, por tanto, puede lograrse un equilibrio entre las propiedades físicas y la capacidad de moldeado mediante el uso de una mezcla de la resina termoendurecible y la resina termoplástica. Cuando se mezclan y usan la resina termoendurecible y la resina termoplástica, es preferible que la resina termoendurecible esté contenida en una cantidad de más del 50 % en masa desde el punto de vista de las características dinámicas del FRP preparado mediante el curado del producto preimpregnado.

Como resina termoplástica, puede usarse un polímero que tiene un enlace seleccionado de entre enlace carbono-carbono, enlace amida, enlace imida, enlace éster, enlace éter, enlace carbonato, enlace uretano, enlace urea, enlace tioéter, enlace sulfona, enlace imidazol y enlace carbonilo en la cadena principal. Los ejemplos específicos incluyen poliacrilato, poliolefina, poliamida (PA), aramida, poliéster, policarbonato (PC), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), polibencimidazol (PBI), poliimida (PI), polieterimida (PEI), polisulfona (PSU), polietersulfona (PES), polietercetona (PEK), polietertercetona (PEEK), polietercetona (PEKK), poliariletercetona (PAEK) y poliamidaimida (PAI). En campos donde se requiere resistencia al calor, tales como aplicaciones aeronáuticas, son adecuados PPS, PES, PI, PEI, PSU, PEEK, PEKK, PAEK, y similares. Por otro lado, en aplicaciones industriales, aplicaciones automovilísticas, y similares, son adecuadas las poliolefinas tales como polipropileno (PP), PA, poliéster, PPS, y similares, con el fin de aumentar la eficiencia de moldeado. Estos pueden ser polímeros, o pueden usarse oligómeros o monómeros para aplicaciones de baja viscosidad o baja

temperatura. Según el propósito, éstos pueden copolimerizarse o algunos de éstos pueden mezclarse y usarse como mezcla de polímeros o aleación de polímeros.

5 Es preferible que el FRP de la presente invención tenga una conductividad eléctrica en la dirección de grosor de 1 S/m o más porque existe la posibilidad de que pueda simplificarse un sistema de protección contra rayos en una aeronave. La conductividad eléctrica es más preferiblemente de 5 S/m o más, e incluso más preferiblemente de 15 S/m o más.

10 Además, la resistencia a la compresión tras impacto (CAI) del FRP, que es un índice de la resistencia al impacto importante para aplicaciones aeronáuticas, es preferiblemente de 250 MPa o más, y más preferiblemente de 280 MPa o más.

15 A continuación, se describirá con detalle un método para obtener el FRP de la presente invención. Considerando que el FRP de la presente invención se usa para un material estructural de una aeronave, como material base intermedio es preferible usar un producto preimpregnado que usa un material UD como capa de fibras de refuerzo. Desde este punto de vista, es preferible usar fibras de carbono como fibras de refuerzo. Cuando se usa en un producto preimpregnado de cobertura que va a adherirse a la superficie de un producto preimpregnado para un material estructural o en un FRP con forma compleja, también puede usarse fibra de vidrio o material textil de fibra de refuerzo como capa de fibras de refuerzo.

20 El producto preimpregnado que va a usarse en la presente invención es uno obtenido impregnando una capa de fibras de refuerzo con una composición de resina. Como método para producir el producto preimpregnado, es preferible usar un método de impregnación en dos etapas que incluye una etapa de impregnar una capa de fibras de refuerzo con una composición de resina primaria usando una película de composición de resina primaria para obtener un producto preimpregnado primario, y una etapa de aplicar una composición de resina secundaria al producto preimpregnado primario usando una película de composición de resina secundaria para obtener un producto preimpregnado.

30 A continuación, se describirá un producto preimpregnado que usa una resina termoendurecible como resina de matriz y que usa un material UD de fibra de carbono como capa de fibras de refuerzo como un ejemplo.

35 En primer lugar, para un producto preimpregnado primario, se prepara una composición de resina primaria que incluye una resina epoxídica, un agente de curado de tipo amina aromática y una resina termoplástica mediante amasado. Se aplica la composición de resina primaria a un sustrato (papel desprendible) usando una recubridora de rodillo para preparar una película de composición de resina primaria. Entonces, se alinean haces de fibras de carbono para formar una lámina UD, se aplican las películas de composición de resina primaria a la lámina UD desde arriba y desde abajo de la misma, se precalientan, y entonces se presurizan con rodillos de presión para impregnar la lámina UD con la composición de resina primaria, proporcionando de ese modo un producto preimpregnado primario. En este momento, es preferible establecer un alto grado de impregnación del producto preimpregnado primario.

40 A continuación, se prepara una composición de resina secundaria que incluye una resina epoxídica, un agente de curado de tipo amina aromática, una resina termoplástica, partículas de polímero y partículas conductoras, y se aplica a un sustrato (papel desprendible) usando una recubridora de rodillo para preparar una película de composición de resina secundaria.

45 Generalmente, cuando se prepara la película de composición de resina secundaria, con frecuencia se usa como recubridora una recubridora de paleta tal como una recubridora de cuchilla. En todos los ejemplos de los documentos de patente 1 y 2 citados en la sección "Antecedentes de la técnica", se usó una recubridora de cuchilla. Sin embargo, en una recubridora de paleta, puesto que la cantidad de resina de recubrimiento se determina por la separación entre la paleta y un sustrato, resulta difícil que las partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula grande pasen a través de la recubridora. Tal como se describió anteriormente, en la presente invención, considerando que las partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula grande se hunden en una capa de fibras de refuerzo, reduciendo de ese modo el grosor de una capa de resina, uno de los puntos de la producción de un producto preimpregnado es que las partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula grande se incorporan en una película de composición de resina secundaria. Por este motivo, es necesario aumentar la separación de la recubridora tanto como sea posible, pero en este caso, surge el problema de que la cantidad de la resina se vuelve excesivamente grande y el peso base de la película de composición de resina secundaria se vuelve excesivamente grande, de modo que no puede obtenerse un peso base de resina deseado como un producto preimpregnado. Con el fin de resolver este problema, se considera que, para lograr tanto la separación como el peso base de resina deseado, resulta eficaz aumentar la velocidad de bobinado en el momento de la preparación de la película y aumentar la cantidad de la resina suministrada por unidad de tiempo. Sin embargo, en una recubridora de cuchilla habitualmente usada, cuando aumenta la cantidad de suministro de resina por unidad de tiempo, la flexión de una paleta debido a la presión de resina se vuelve significativa y puede alterarse la uniformidad de una película de resina, y el límite de la cantidad de suministro de resina es bajo.

En el método para producir un producto preimpregnado de la presente invención, se usa preferiblemente una recubridora de rodillo cuando se produce una película de composición de resina secundaria. Puesto que la recubridora de rodillo transfiere una resina de suministro a un rodillo y transfiere además la resina de suministro a un sustrato (papel desprendible o similar), la recubridora de rodillo tiene esencialmente buena capacidad de paso por la recubridora incluso cuando las partículas conductoras tienen un diámetro de partícula grande. En la recubridora de rodillo, es importante transferir uniformemente la resina al rodillo de transferencia y hacer que el grosor de película sea uniforme. Por tanto, con frecuencia se dispone un contrarrodillo que será opuesto al rodillo de transferencia. Además, en este momento, cuando aumenta la cantidad de la resina que va a suministrarse por unidad de tiempo, aumenta la presión de resina en la separación entre el rodillo de transferencia y el contrarrodillo. Sin embargo, puesto que el propio rodillo es grueso, resulta difícil doblarlo incluso cuando la presión de resina se vuelve alta, y el límite superior de la cantidad de la resina que va a suministrarse es alto. Además, la separación también puede aumentarse según la presión de resina, y también desde este punto de vista, se facilita el paso de partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula grande. Además, la resina para el recubrimiento puede estirarse entre el rodillo de transferencia y un sustrato en movimiento, y puede aumentarse adicionalmente la cantidad de la resina que va a suministrarse. A partir de esto, cuando se prepara una película de composición de resina secundaria mediante una recubridora de rodillo, se facilita el paso de partículas conductoras que tienen un tamaño de partícula grande a su través, lo cual es preferible.

Entonces, se imparte la película de composición de resina secundaria sobre ambas superficies, superior e inferior, del producto preimpregnado primario, se precalienta, y entonces se presuriza con rodillos de presión, proporcionando un producto preimpregnado en el que se imparte la composición de resina secundaria sobre la composición de resina primaria. En este momento, es deseable realizar suficientemente el precalentamiento para garantizar suficientemente la fluidez de la composición de resina secundaria.

La publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público (traducción de la solicitud PCT) n.º 2014-505133 (documento WO2012/084197) describe en los párrafos [0054] a [0067] que la destrucción controlada de fibras estructurales unidireccionales está provocada intencionadamente por impregnación en una sola etapa usando un rodillo de envoltura en S para proporcionar un FRP que tiene conductividad en la dirección de grosor. Sin embargo, tal como se describe en la tabla 3 de la publicación citada anteriormente, la resistencia a la tracción a 0° y la CAI de un FRP obtenido mediante el uso de impregnación en una sola etapa de envoltura en S tienden a ser más bajas que las de un FRP obtenido mediante el uso de impregnación en dos etapas. Se considera que esto es porque, en el primer caso, la alteración de los grosores de la capa de CF y la capa de resina es excesivamente grande.

En la presente invención, al formar un producto preimpregnado mediante el método de impregnación en dos etapas tal como se describió anteriormente, resulta fácil formar una estructura en la que las partículas conductoras que tienen un diámetro de partícula grande se hunden en una capa de fibras de refuerzo, y una porción distinta de la porción de "hundimiento" puede tener un grosor de capa de resina relativamente uniforme. Por tanto, un FRP resultante no sólo presenta una alta conductividad en la dirección de grosor, sino que también es ventajoso desde el punto de vista de las propiedades mecánicas.

En los últimos años, con el fin de mejorar la eficiencia de la etapa de apilar productos preimpregnados, se han usado ampliamente dispositivos denominados de disposición automática de cintas (ATL) o de colocación automática de fibras (AFP) para apilar automáticamente productos preimpregnados o cintas de producto preimpregnado estrechos. Las cintas de producto preimpregnado pueden obtenerse cortando un producto preimpregnado a una anchura estrecha. Como método de corte, pueden usarse métodos tales como corte por cizalladura, corte por ranura, corte de cuero, corte por calor, corte por chorro de agua y corte ultrasónico.

Se apilan los productos preimpregnados o las cintas de producto preimpregnado preparados tal como se describió anteriormente y, entonces, según sea necesario, se presurizan y calientan y conforman los productos preimpregnados o las cintas de producto preimpregnado y se cura la resina. Por tanto, puede producirse un FRP. Como método para producir el FRP, puede usarse un método de moldeo por prensado en caliente o similar. Más específicamente, puede usarse un método de moldeo por prensado, un método de moldeo en autoclave, un método de moldeo por embolsado, un método de cinta de envolver, un método de moldeo por presión interna, y similares.

En cuanto a la temperatura para moldear el FRP, cuando se usa una resina epoxídica como resina de matriz, el FRP se moldea preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 150 °C a 220 °C.

La presión para moldear el FRP mediante el método de moldeo en autoclave varía dependiendo del grosor del producto preimpregnado, el contenido en volumen de la fibra de refuerzo, y similares, pero habitualmente es una presión en el intervalo de 0,1 a 1 MPa. Como resultado, es posible obtener un FRP en el que no están presentes defectos tales como huecos y que presenta pequeñas variaciones dimensionales tales como alabeo.

El FRP de la presente invención puede usarse adecuadamente para una estructura para una aeronave. La

estructura para una aeronave se selecciona de entre una estructura de placa plana, una estructura cilíndrica, una estructura con forma de caja, una estructura con forma de C, una estructura con forma de H, una estructura con forma de L, una estructura con forma de T, una estructura con forma de I, una estructura con forma de Z, una estructura con forma de sombrero, y similares. Estas estructuras se combinan para constituir las partes de una aeronave. Se describen detalles en, por ejemplo, "Structural Design of Aircrafts", 5ª edición, Torikai and Kuze, Asociación Japonesa de Ingenieros Aeronáuticos (2003). Puede obtenerse una estructura de este tipo conformando un producto preimpregnado tal como se describe en, por ejemplo, el párrafo [0084] del documento WO2017/110991, el párrafo [0073] del documento WO2016/043156 y el párrafo [0088] del documento WO2019/0314078. Además, puede obtenerse una estructura que tiene una forma deseada apilando automáticamente cintas de producto preimpregnado sobre un molde que tiene la forma deseada mencionada anteriormente y entonces curando las cintas de producto preimpregnado.

En la fabricación de una aeronave, se forman un fuselaje, un ala principal, un ala central, un empenaje, y similares, a partir de una estructura de unión en la que se unen una pluralidad de las estructuras descritas anteriormente. Como método para unir las estructuras, pueden usarse los denominados elementos de fijación tales como pernos y remaches, y también puede usarse una película adhesiva o similar. Además, también es posible usar un método de cocurado en el que se unen pilas de producto preimpregnado sin curar o pilas de producto preimpregnado semicurado y entonces se curan.

## 20 Ejemplos

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención con referencia a los ejemplos. Sin embargo, el alcance de la presente invención no se limita a estos ejemplos. La unidad "parte" de la razón de composición se refiere a parte en masa a menos que se indique lo contrario. Además, se realizó la medición de diversas propiedades (propiedades físicas) en el entorno de una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 50 % a menos que se indique lo contrario.

<Materias primas usadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos>

### 30 (1) Fibra de refuerzo (fibra de carbono)

Se preparó una fibra de carbono que tenía el número de filamentos de 12.000, una resistencia a la tracción de 5,8 GPa y un módulo de elasticidad por tracción de 280 GPa. Se realizó tratamiento eléctrico de manera que la [O/C] de la fibra de carbono era de 0,10 o menos.

### 35 (2) Resina epoxídica

- "EPICLON" HP-7200L (resina epoxídica de tipo dicitolopentadieno, equivalente epoxídico: 246 g/eq., fabricada por DIC Corporation)

- "SUMIEPOXY" ELM434 (tetraglicidildiaminodifenilmetano, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., equivalente epoxídico: 120 g/eq.)

- "EPICLON" 830 (resina epoxídica de tipo bisfenol F, fabricada por DIC Corporation, equivalente epoxídico: 171 g/eq.)

- JER 825 (resina epoxídica de tipo bisfenol A, fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation, equivalente epoxídico: de 170 a 180 g/eq.)

- GOT (resina epoxídica de tipo glicidilaminilina (N,N-diglicidil-o-toluidina), fabricada por Nippon Kayaku Co., Ltd.).

### (3) Agente de curado

- SEIKACURE-S (4,4'-DDS, equivalente de hidrógeno activo: 62 g/eq., fabricado por Seika Corporation).

### 55 (4) Resina termoplástica (PES)

- "Virantage (marca registrada)" VW-10700RFP (PES, fabricada por Solvay Advanced Polymers LLC)

- "SUMIKA EXCEL" 5003P (PES, fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.)

### (5) Partículas de polímero

Partículas de poliamida 6 verdaderamente esféricas (diámetro modal: 15 μm, esfericidad: 96 %) obtenidas mediante el siguiente método de producción. Se midió el diámetro de partícula usando el dispositivo MT3300 II (fuente de luz: 780 nm-3 mW, celda húmeda (medio: agua)) fabricado por Microtrac Inc.

Con referencia al documento WO 2018/207728, se cargaron 200 g de  $\epsilon$ -caprolactama (fabricada por Toray Industries, Inc.), 800 g de polietilenglicol (polietilenglicol 20.000 de clase 1 fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., peso molecular promedio en peso: 18.600) como polímero del segundo componente y 1.000 g de agua en un autoclave equipado con una paleta de agitación de tipo banda helicoidal de 3 l para formar una disolución homogénea. Entonces, se selló el autoclave, y se purgó el interior del autoclave con nitrógeno. Después de eso, se estableció la velocidad de agitación en 100 rpm, y se aumentó la temperatura hasta 240 °C. En este momento, después de que la presión del sistema alcanzara 10 kg/cm<sup>2</sup>, se controló la presión mientras se liberaba ligeramente vapor de agua, de manera que se mantuvo la presión a 10 kg/cm<sup>2</sup>. Después de que la temperatura alcanzara 240 °C, se liberó la presión a una tasa de 0,2 kg/cm<sup>2</sup>·min. Después de eso, se mantuvo la temperatura durante 1 hora mientras se permitía el flujo de nitrógeno, para completar la polimerización. Se descargó la mezcla en un baño de agua de 2.000 g para producir una suspensión. Se disolvieron los componentes solubles, y se filtró la suspensión resultante para proporcionar un material sólido sobre el filtro. Entonces, se añadieron 2.000 g de agua al material sólido, seguido de lavado a 80 °C. Después de eso, se dejó que el líquido de suspensión pasara a través de un tamiz de 200  $\mu$ m y se filtró nuevamente el resultante de la retirada de agregados para aislar un material sólido sobre el filtro. Entonces se secó el material sólido aislado a 80 °C durante 12 horas para proporcionar 140 g de un polvo de poliamida 6. El polvo obtenido tenía un punto de fusión de 218 °C, de manera similar a la poliamida 6, y una temperatura de cristalización de 170 °C.

20 (6) Partículas conductoras (partículas de carbono)

"NICABEADS" ICB (diámetro de partícula promedio (base en número): 27  $\mu$ m, fabricadas por Nippon Carbon Co., Ltd.)

25 (7) Agente auxiliar conductor (negro de carbono)

"Negro de carbono" #3230B de Mitsubishi (diámetro de partícula de las partículas primarias: 23 nm (diámetro promedio aritmético determinado observando partículas de negro de carbono con un microscopio electrónico), fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)

30 <Métodos de evaluación>

(1) Preparación de composición de resina

35 Se amasaron una resina epoxídica y una resina termoplástica y se calentaron hasta 150 °C o superior, y se agitó la mezcla durante 1 hora para disolver la resina termoplástica, proporcionando de ese modo un líquido viscoso transparente. Se enfrió este líquido mientras se amasaba, y entonces se añadió un agente de curado y se amasó adicionalmente la mezcla, proporcionando una composición de resina primaria.

40 Además, se amasaron una resina epoxídica y una resina termoplástica y se calentaron hasta 150 °C o superior, y se agitó la mezcla durante 1 hora para disolver la resina termoplástica, proporcionando de ese modo un líquido viscoso transparente. Se enfrió este líquido mientras se amasaba, y entonces se añadieron un agente de curado, partículas de polímero y partículas conductoras y se amasaron, proporcionando una composición de resina secundaria.

45 Las razones de composición de las composiciones de resina de los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran en la tabla 1.

(2) Preparación de producto preimpregnado

50 Se preparó el producto preimpregnado de cada uno de los ejemplos usando un método de impregnación en dos etapas de la siguiente manera. Se aplicaron uniformemente la composición de resina primaria y la composición de resina secundaria preparadas en el punto (1) anterior sobre un papel desprendible recubierto con silicona usando una recubridora de rodillo equipada con un contrarrodillo, proporcionando una película de composición de resina primaria y una película de composición de resina secundaria, respectivamente. En este momento, en la preparación de la película de composición de resina secundaria, se estableció la velocidad de bobinado de una película de resina en 15 m/min y se propició el estiramiento de la resina entre un rodillo de transferencia y el papel desprendible en movimiento, y de ese modo se aumentó la cantidad de la resina suministrada por unidad de tiempo y se estableció una separación suficientemente grande en la recubridora de rodillo. Entonces, se intercalaron fibras de carbono uniformemente alineadas en una dirección entre dos películas de composición de resina primaria, y se calentaron y presurizaron usando un rodillo de prensado, proporcionando un producto preimpregnado primario en el que las fibras de carbono estaban suficientemente impregnadas con la composición de resina primaria (peso base de fibras de carbono: 268 g/cm<sup>2</sup>, contenido de resina: 20 % en masa). Se desprendió el papel desprendible del producto preimpregnado primario obtenido. A continuación, se intercaló el producto preimpregnado primario entre dos películas de composición de resina secundaria, y se calentó y presurizó usando un rodillo de prensado, proporcionando un producto preimpregnado en el que el producto

preimpregnado primario estaba impregnado con la composición de resina secundaria (peso base de fibras de carbono: 268 g/cm<sup>2</sup>, contenido de resina: 34 % en masa).

5 Para el producto preimpregnado del ejemplo comparativo, se preparó una película de resina usando una recubridora de cuchilla habitual. La velocidad de bobinado de la película de resina en el momento de la preparación de la película de composición de resina secundaria fue de 2 m/min. Se prepararon productos preimpregnados primarios y productos preimpregnados de la misma manera que en los ejemplos.

10 (3) Observación de sección transversal y evaluación de hundimiento del CFRP

15 Se apilaron de manera pseudo-isotrópica dieciséis pliegues del producto preimpregnado obtenido tal como se describió anteriormente en una configuración [+45°/0°/- 45°/90°]<sub>2s</sub>, y entonces se curó la resina en un autoclave a una temperatura de 180 °C durante 2 horas, una presión de 6 kg/cm<sup>2</sup> y una tasa de calentamiento de 1,5 °C/min para preparar un CFRP (estructura de placa plana).

20 Se obtuvo una muestra cortada de aproximadamente 20 mm × 20 mm a partir del CFRP obtenido, se incorporó en y se curó con una resina epoxídica, y se trituró una porción de borde. Se observó la superficie triturada usando un microscopio digital VHX-5000 fabricado por KEYENCE CORPORATION. El aumento se estableció básicamente en 200 veces, pero algunas veces se ajustó el aumento según fuera necesario para mejorar la resolución o captar toda la imagen.

A. Conexión de capas de CF superior e inferior con una partícula de carbono

25 Cuando, en la fotografía de sección transversal mencionada anteriormente, en una capa de CF adyacente a una partícula de carbono, había tres o más CF que tenían una distancia de 7 μm o menos desde la superficie de la partícula de carbono, se determinó que la partícula de carbono estaba en contacto con la capa de CF. Entonces, cuando una partícula de carbono enfocada estaba en contacto con las capas de CF tanto superior como inferior, se determinó que las capas de CF superior e inferior estaban conectadas por una partícula de carbono.

30 B. Determinación de hundimiento/frecuencia de hundimiento

35 Cuando, en un fotografía de sección transversal del CFRP, la línea límite entre una capa de CF y una capa de resina no era sustancialmente recta, sino que tenía una porción rebajada en forma de arco a lo largo de una partícula de carbono, y la longitud de hundimiento era de 15 μm o más, se determinó que la partícula de carbono estaba hundida. Entonces, cuando se observaban uno o más sitios donde estaba hundida una partícula conductora por 50 mm de la longitud de capa de resina, se determinó que había una porción de hundimiento.

40 En este momento, es necesario haber observado con éxito las partículas de carbono simultáneamente con el rebaje con forma de arco en la línea límite entre la capa de CF y la capa de resina.

45 La frecuencia de hundimiento se refiere al número de partículas de carbono hundidas en la capa de CF por 50 mm de la longitud de capa de resina. Además, la longitud de capa de resina significa la longitud (L) de una línea recta que pasa a través del centro de la capa de resina cuando se toma una fotografía de sección transversal del CFRP. El aumento en el momento de tomar la fotografía de sección transversal es de 200 veces. Además, la fotografía de sección transversal del CFRP se toma seleccionando al azar un número de fotografías de sección transversal del CFRP suficiente para obtener una longitud suficiente de la capa de resina (50 mm o más en total).

50 C. Cantidad de hundimiento

55 En primer lugar, se describirá la longitud de hundimiento con referencia a la figura 4. En primer lugar, se determina una línea límite entre una capa 1" de fibras de refuerzo y una capa 2' de resina. En el lado izquierdo de una partícula 3 conductora, se dibuja una línea auxiliar LL en el centro de una fibra 5 de refuerzo que está más cerca de la partícula conductora. Entonces, se dibuja una línea auxiliar LH en el centro de una fibra 6 de refuerzo que está ubicada más cerca de la capa de resina hasta 100 μm en el lazo izquierdo de la fibra 5 de refuerzo. Entonces, se dibuja una línea auxiliar LC entre LL y LH. Se realizan las mismas operaciones en el lado derecho, y se dibuja una línea auxiliar RC (se omite el dibujo de las líneas auxiliares de la derecha). Entonces, se dibuja una línea auxiliar CC entre LC y RC. Entonces, se dibuja una línea perpendicular desde la línea auxiliar CC hacia un vértice de la porción donde la línea límite entre la capa 1" de fibras de refuerzo y la capa 2' de resina está rebajada en forma de arco, y se define la longitud del vértice como longitud 9 de hundimiento de la partícula conductora.

65 La cantidad de hundimiento es un valor obtenido dividiendo la longitud de hundimiento de una partícula de carbono enfocada entre el diámetro de sección transversal de la partícula conductora objetivo. Se seleccionaron al azar tres partículas conductoras que conectan las capas de fibras de refuerzo y se midieron sus cantidades de hundimiento, y entonces se calculó el valor promedio de las mismas.

(4) Esfericidad de partícula conductora

5 A partir de una fotografía de sección transversal del CFRP tomada a un aumento de 200 veces, se seleccionaron al azar 30 partículas conductoras, y a partir de la longitud de eje menor y la longitud de eje mayor de las mismas, se calculó la esfericidad según la siguiente fórmula.

[Fórmula matemática 3]

$$10 \quad S = \sum_{i=1}^n (b/a)/n \times 100$$

S: esfericidad (%), a: longitud de eje mayor, b: longitud de eje menor, y n: número de mediciones 30.

15 (5) Grosor de capa de resina

En la fotografía de sección transversal del CFRP obtenida en el punto (3), se determinó el área de una capa de resina usando el software de análisis de imágenes Winroof, y se dividió entre la longitud de la capa de resina objetivo para calcular el grosor de una capa de resina en la fotografía de sección transversal. Se realizó esta operación para ocho capas seleccionadas al azar, y se determinó el valor promedio de los grosores de capa de resina.

(6) Conductividad eléctrica del CFRP en la dirección de grosor

25 Se apilaron de manera pseudo-isotrópica dieciséis pliegues del producto preimpregnado obtenido tal como se describió anteriormente en una configuración [+45°/0°/- 45°/90°]2s, y entonces se curó la resina en un autoclave a una temperatura de 180 °C durante 2 horas, una presión de 6 kg/cm<sup>2</sup> y una tasa de calentamiento de 1,5 °C/min para preparar un CFRP. Se cortó una muestra de 40 mm de largo y 40 mm de ancho a partir del CFRP obtenido, y se retiraron las capas de resina sobre ambas superficies mediante trituración. Después de eso, se aplicó una pasta conductora N-2057 (fabricada por SHOEI CHEMICAL INC.) a ambas superficies con un grosor de aproximadamente 70 μm usando una recubridora de barra, y se curó a lo largo de 30 minutos en un horno de aire caliente ajustado a una temperatura de 180 °C. Por tanto, se obtuvo una muestra para evaluar la conductividad. Se midió la resistencia de la muestra obtenida en la dirección de grosor mediante un método de cuatro sondas usando un multímetro digital R6581 fabricado por ADVANTEST CORPORATION. Se realizó la medición seis veces, y se tomó el valor promedio como resistividad volumétrica (Ωcm) del CFRP en la dirección de grosor. A partir de esto, se calculó la conductividad eléctrica (S/m).

(7) Resistencia a la tracción a 0° del CFRP

40 Se cortó el producto preimpregnado obtenido tal como se describió anteriormente en un tamaño predeterminado, y se apilaron cuatro láminas en una dirección, entonces se realizó una bolsa de vacío, y se realizó el curado usando un autoclave a una temperatura de 180 °C y una presión de 6 kg/cm<sup>2</sup> durante 2 horas. Por tanto, se obtuvo un refuerzo unidireccional. Se cortó el refuerzo unidireccional obtenido a una anchura de 12,7 mm y una longitud de 230 mm, y se unió una lengüeta fabricada de plástico reforzado con fibra de vidrio que tenía 1,2 mm y una longitud de 50 mm a ambos extremos, proporcionando una probeta de ensayo. Se sometió esta probeta de ensayo a un ensayo de tracción a 0° según la norma JIS K 7073 (1988) usando un dispositivo de ensayo universal Instron. La temperatura de medición fue temperatura ambiente (23 °C).

(8) Compresión tras impacto (CAI) del CFRP

50 Se apilaron de manera pseudo-isotrópica dieciséis pliegues del producto preimpregnado obtenido tal como se describió anteriormente en una configuración [+45°/0°/- 45°/90°]2s, y entonces se curó la resina en un autoclave a una temperatura de 180 °C durante 2 horas, una presión de 6 kg/cm<sup>2</sup> y una tasa de calentamiento de 1,5 °C/min para preparar un CFRP. A partir del CFRP obtenido, se cortó una muestra de 150 mm de largo y 100 mm de ancho, se aplicó un impacto por caída de peso de 6,7 J/mm al centro de la muestra según SACMA SRM 2R-94, y se determinó la compresión tras impacto (CAI) realizando un ensayo de rotura por compresión.

(Ejemplo 1)

60 Se produjo un producto preimpregnado según el método del punto (2) anterior con la composición proporcionada en la tabla 1, y se evaluó el CFRP (estructura de placa plana) tal como se describió anteriormente. En este momento, el contenido de las partículas de carbono fue del 1,0 % en masa basándose en la masa total de la resina epoxídica, el agente de curado, la resina termoplástica, las partículas de carbono y el negro de carbono, y

el contenido del negro de carbono fue del 1,5 % en masa basándose en la masa total de la resina epoxídica, el agente de curado, la resina termoplástica, las partículas de carbono y el negro de carbono. Como resultado de la observación de la sección transversal del CFRP, había una porción donde las capas de fibras de carbono superior e inferior estaban conectadas por una partícula de carbono tal como se muestra en la figura 1 y pudo confirmarse el "hundimiento" de la partícula de carbono. Además, en comparación con el CFRP del ejemplo comparativo 1 preparado usando las mismas materias primas, el grosor promedio de la capa de resina era delgado y la conductividad eléctrica en la dirección de grosor era alta. A partir de este hecho, se consideró que puede reducirse la cantidad de adición de partículas de carbono en comparación con el ejemplo comparativo 1 cuando la conductividad eléctrica debe ser la misma.

Además, cuando se examinó el intervalo de variación del grosor de la capa de resina a partir del valor promedio, el valor máximo era del +15 % y el valor mínimo era del -10 % en el número de mediciones  $n = 8$ , que eran claramente diferentes de los del CFRP que tenía una variación de grosor entre capas grande descrito en el documento WO2012/084197 (publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público (traducción de la solicitud PCT) n.º 2014-505133).

Además, la resistencia al impacto y la resistencia a la tracción a 0° eran suficientemente altas para su uso como material estructural primario de una aeronave.

(Ejemplo comparativo 1)

Se preparó un producto preimpregnado usando exactamente la misma fibra de carbono y la misma composición de resina (que contenía partículas de polímero, partículas de carbono y negro de carbono) que en el ejemplo 1, y se preparó un CFRP (estructura de placa plana) de la misma manera que en el ejemplo 1. Un ejemplo representativo de esta fotografía de observación de sección transversal se muestra en la figura 2, pero no se observó el "hundimiento" de una partícula de carbono.

(Ejemplo 2)

Se preparó un CFRP (estructura de placa plana) de la misma manera que en el ejemplo 1 con la composición mostrada en la tabla 1. En este momento, el contenido de las partículas de carbono fue del 1,0 % en masa basándose en la masa total de la resina epoxídica, el agente de curado, la resina termoplástica y las partículas de carbono. Como resultado de la observación de la sección transversal del mismo, había una porción donde las capas de fibras de carbono superior e inferior estaban conectadas por una partícula de carbono y pudo confirmarse el "hundimiento" de la partícula de carbono. La conductividad eléctrica en la dirección de grosor también fue tan alta como de 12 S/m.

Cuando se examinó el intervalo de variación del grosor de la capa de resina a partir del valor promedio, el valor máximo era del +10 % y el valor mínimo era del -7 % en el número de mediciones  $n = 8$ . Además, la resistencia al impacto y la resistencia a la tracción a 0° eran suficientemente altas para su uso como material estructural primario de una aeronave.

(Ejemplo 3)

Se preparó un CFRP (estructura de placa plana) de la misma manera que en el ejemplo 1 con la composición mostrada en la tabla 1. En este momento, el contenido de las partículas de carbono fue del 1,0 % en masa basándose en la masa total de la resina epoxídica, el agente de curado, la resina termoplástica y las partículas de carbono. Como resultado de la observación de la sección transversal del mismo, había una porción donde las capas de fibras de carbono superior e inferior estaban conectadas por una partícula de carbono y pudo confirmarse el "hundimiento" de la partícula de carbono. La conductividad eléctrica en la dirección de grosor también fue tan alta como de 13 S/m.

Cuando se examinó el intervalo de variación del grosor de la capa de resina a partir del valor promedio, el valor máximo era del +12 % y el valor mínimo era del -12 % en el número de mediciones  $n = 8$ . Además, la resistencia al impacto y la resistencia a la tracción a 0° eran suficientemente altas para su uso como material estructural primario de una aeronave.

(Ejemplo 4)

Se preparó un CFRP (estructura de placa plana) de la misma manera que en el ejemplo 1 con la composición mostrada en la tabla 1. En este momento, el contenido de las partículas de carbono fue del 1,0 % en masa basándose en la masa total de la resina epoxídica, el agente de curado, la resina termoplástica, las partículas de carbono y el negro de carbono. Como resultado de la observación de la sección transversal del mismo, había una porción donde las capas de fibras de carbono superior e inferior estaban conectadas por una partícula de carbono y pudo confirmarse el "hundimiento" de la partícula de carbono. Puesto que se usó en combinación negro de carbono como agente auxiliar conductor, la conductividad eléctrica en la dirección de grosor fue de

## ES 2 994 509 T3

18 S/m, que era mayor que aquella en el ejemplo 3.

5 Cuando se examinó el intervalo de variación del grosor de la capa de resina a partir del valor promedio, el valor máximo era del +12 % y el valor mínimo era del -12 % en el número de mediciones n = 8. Además, la resistencia al impacto y la resistencia a la tracción a 0° eran suficientemente altas para su uso como material estructural primario de una aeronave.

(Ejemplo 5)

10 Se preparó un CFRP (estructura de placa plana) de la misma manera que en el ejemplo 1 con la composición mostrada en la tabla 1. Como resultado de la observación de la sección transversal del mismo, había una porción donde las capas de fibras de carbono superior e inferior estaban conectadas por una partícula de carbono y pudo confirmarse el "hundimiento" de la partícula de carbono. La conductividad eléctrica en la dirección de grosor fue de 8 S/m.

15 Cuando se examinó el intervalo de variación del grosor de la capa de resina a partir del valor promedio, el valor máximo era del +12 % y el valor mínimo era del -12 % en el número de mediciones n = 8. Además, la resistencia al impacto y la resistencia a la tracción a 0° también eran suficientes para su uso como material estructural primario de una aeronave.

20 [Tabla 1-1]

		Ejemplo 1		Ejemplo comparativo 1		Ejemplo 2	
		Resina primaria	Resina secundaria	Resina primaria	Resina secundaria	Resina primaria	Resina secundaria
Resina epoxídica	HP-7200L	50	50	50	50	30	30
	ELM434	20	20	20	20	40	40
	EPICLON830	30	30	30	30	30	30
	jER825	-	-	-	-	-	-
	GOT	-	-	-	-	-	-
Resina termoplástica	VW-10700RFP	3	11	3	11	7	14,5
	5003P	-	-	-	-	-	-
Partícula de polímero	Poliamida 6 verdaderamente esférica	-	33,9	-	33,9	-	33,5
Partícula conductora	ICB	-	3	-	3	-	3,1
Agente auxiliar conductor	Negro de carbono	2,2	2,2	2,2	2,2	-	-
Agente de curado	4,4'-DDS (SEIKACURE)	34,1	33,9	34,1	33,9	39,1	39,1

[Tabla 1-2]

25

		Ejemplo 3		Ejemplo 4		Ejemplo 5	
		Resina primaria	Resina secundaria	Resina primaria	Resina secundaria	Resina primaria	Resina secundaria
Resina epoxídica	HP-7200L	-	-	-	-	-	-
	ELM434	55	55	55	55	58	58
	EPICLON830	20	20	20	20	15	15
	jER825	-	-	-	-	27	27
	GOT	25	25	25	25	-	-
Resina	VW-10700RFP	-	-	-	-	-	-

termoplástica	5003P	9	18	9	18	6	12,5
Partícula de polímero	Poliamida 6 verdaderamente esférica	-	38	-	38	-	55,7
Partícula conductora	ICB	-	3,2	-	3,2	4,4	4,4
Agente auxiliar conductor	Negro de carbono	-	-	2,5	2,5	-	-
Agente de curado	4,4'-DDS (SEIKACURE)	40,3	40,3	40,3	40,3	45	45

[Tabla 2]

			Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Partícula conductora	Esfericidad	%	97	97	97	97	97	97
	Conexión de capas de CF por una partícula	-	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
	Hundimiento	-	Sí	No	Sí	Sí	Sí	Sí
	Diámetro máximo en la fotografía de sección transversal	µm	53	46	52	52	52	48
	Cantidad de hundimiento	%	20	-	20	20	20	15
	Número de hundimiento	número	5	0	5	5	5	4
Partícula de polímero	Esfericidad	%	92	92	92	92	92	92
	Flujo al interior del hundimiento	-	Sí	No	Sí	Sí	Sí	Sí
CFRP	Valor promedio de grosor de capa de resina	µm	39	47	38	41	41	56
	Conductividad eléctrica en la dirección de grosor	S/m	16	13	12	13	18	8
	Resistencia al impacto (CAI)	MPa	305	-	290	280	278	251
	Resistencia a la tracción a 0°	MPa	3350	-	3020	3040	3036	2705

## 5 Aplicabilidad industrial

El FRP de la presente invención es ampliamente aplicable a un campo industrial en el que se requiere conductividad para un material. En particular, cuando el FRP de la presente invención se usa para un elemento estructural de una aeronave, puede reducirse un sistema de protección contra rayos convencional, un sistema de eliminación de electricidad estática, un sistema de blindaje contra ondas electromagnéticas, y similares, tal como una lámina metálica o una malla metálica, y, por tanto, puede usarse adecuadamente en este campo.

### Descripción de los signos de referencia

15 1, 1', 1'': Capa de fibras de refuerzo

2, 2': Capa de resina

3: Partícula conductora

20

3', 3'': Región considerada como traza de una partícula conductora que se agrieta y se desprende parcialmente

4: Partícula de polímero

25 5: Fibra (para la línea auxiliar LL)

- 6: Fibra (para la línea auxiliar LH)
- 7: Fibra (para la línea auxiliar RL)
- 5 8: Fibra (para la línea auxiliar RH)
- 9: Longitud de hundimiento
- 10 A: Región donde una partícula conductora se hunde en una capa de fibras de refuerzo (dentro del alcance de la presente invención)
- A': Región donde una traza de una partícula conductora que se agrieta y se desprende parcialmente se hunde en una capa de fibras de refuerzo (dentro del alcance de la presente invención)
- 15 B: Región donde partículas de polímero han fluido en la periferia de una partícula conductora hundida en las fibras de refuerzo
- 20 C1 a C4: Región donde la línea límite entre una capa de fibras de refuerzo y una capa de resina está alterada (fuera del alcance de la presente invención)
- L1, L2: Cada una indica la longitud de una capa de resina
- LL, LH, LC: Cada una indica una línea auxiliar en el lado izquierdo de una partícula conductora
- 25 RL, RH, RC: Cada una indica una línea auxiliar en el lado derecho de una partícula conductora
- CC: Indica una línea auxiliar para calcular la longitud de hundimiento
- 30

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Material compuesto reforzado con fibra que comprende capas de fibras de refuerzo y una capa de resina intercalada entre las mismas,
- 10 en el que se disponen partículas conductoras que tienen una esfericidad del 85 % o más en la capa de resina, y el material compuesto reforzado con fibra tiene una porción donde las capas de fibras de refuerzo superior e inferior están conectadas por una partícula conductora y tiene una porción donde una partícula conductora se hunde en una capa de fibras de refuerzo, y
- 15 la cantidad de hundimiento de las partículas conductoras es del 15 % o más.
2. Material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación 1, que comprende partículas conductoras que tienen un diámetro de 15  $\mu\text{m}$  o más.
- 20 3. Material compuesto reforzado con fibra según la reivindicación 1 ó 2, en el que las partículas conductoras son partículas de carbono.
4. Material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se disponen partículas de polímero en la capa de resina.
- 25 5. Material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se disponen partículas de polímero en la capa de resina y las partículas de polímero tienen una esfericidad del 85 % o más.
- 30 6. Material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el número de partículas conductoras hundidas en una capa de fibras de refuerzo es de 2 o más por 50 mm de la longitud de capa de resina.
- 35 7. Material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que las partículas de polímero han fluido en una periferia de una partícula conductora hundida en las fibras de refuerzo.
8. Material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la conductividad eléctrica en la dirección de grosor es de 1 S/m o más.
- 40 9. Estructura fabricada del material compuesto reforzado con fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la estructura se selecciona de entre una estructura de placa plana, una estructura cilíndrica, una estructura con forma de caja, una estructura con forma de C, una estructura con forma de H, una estructura con forma de L, una estructura con forma de T, una estructura con forma de I, una estructura con forma de Z, y una estructura con forma de sombrero.

Fig. 1

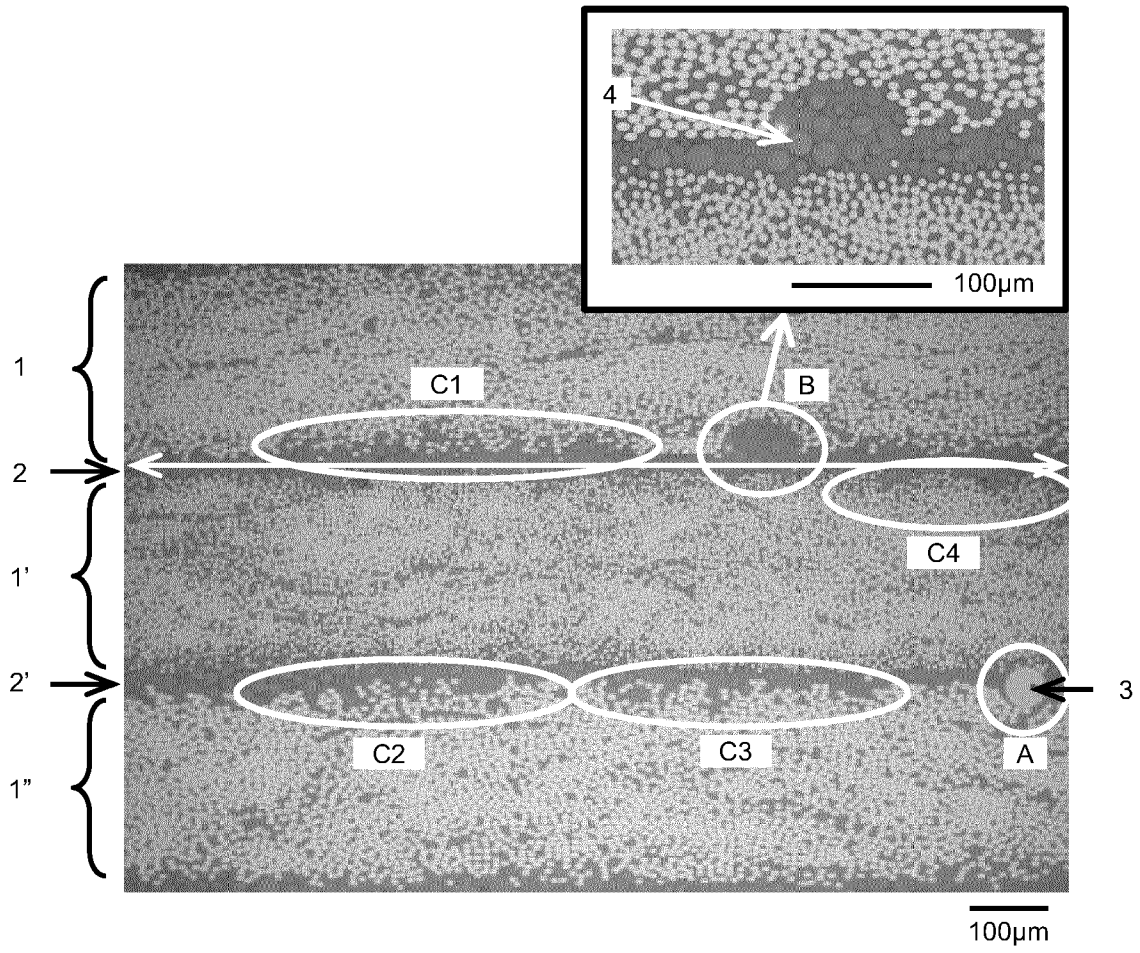


Fig. 2

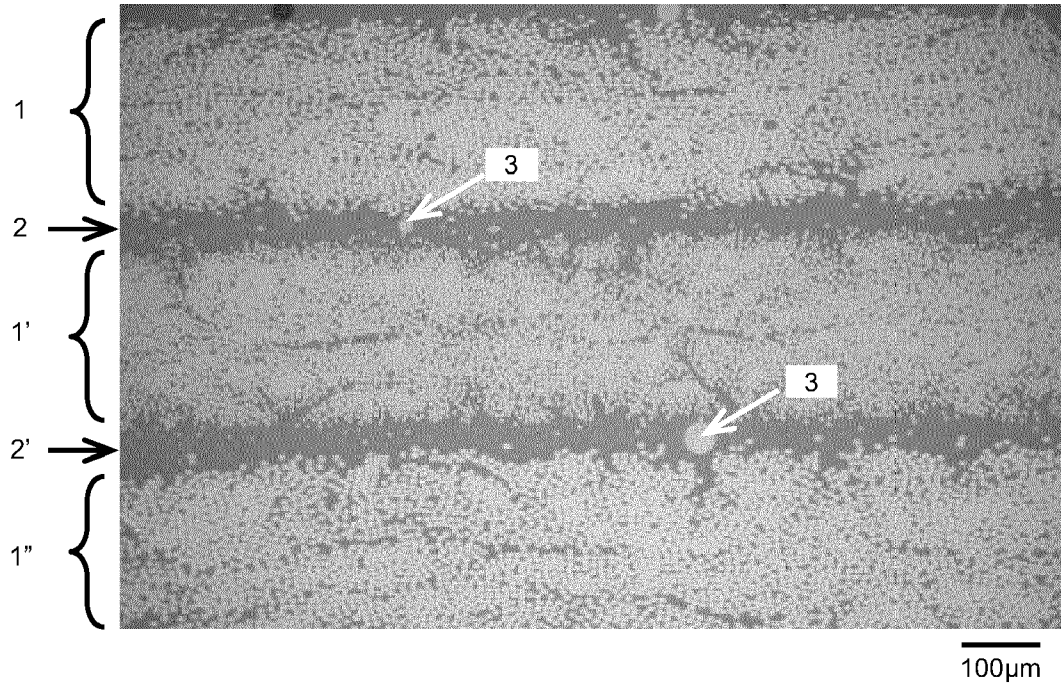


Fig. 3

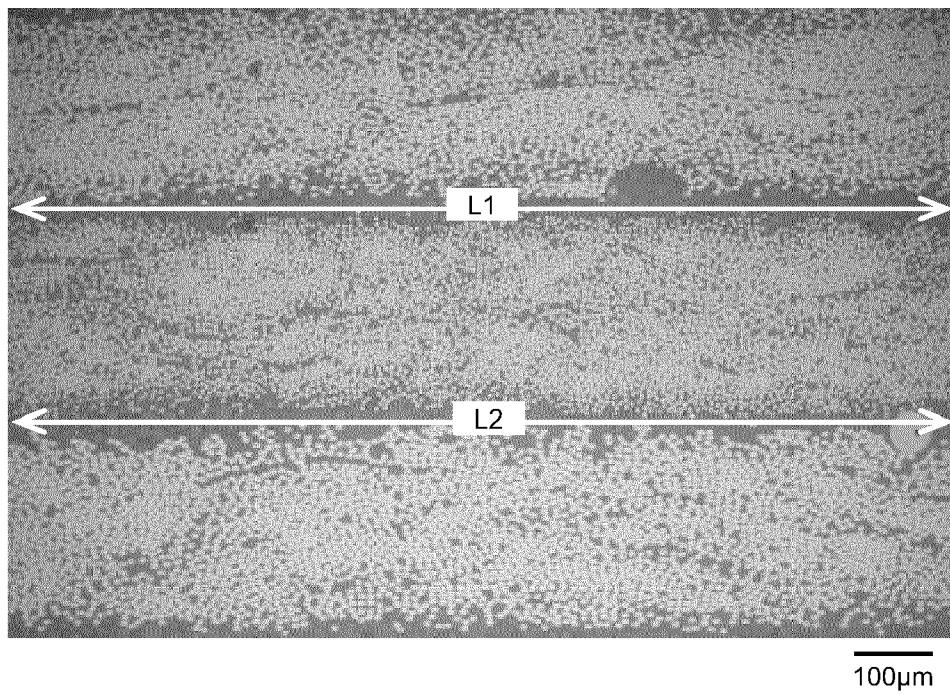


Fig. 4

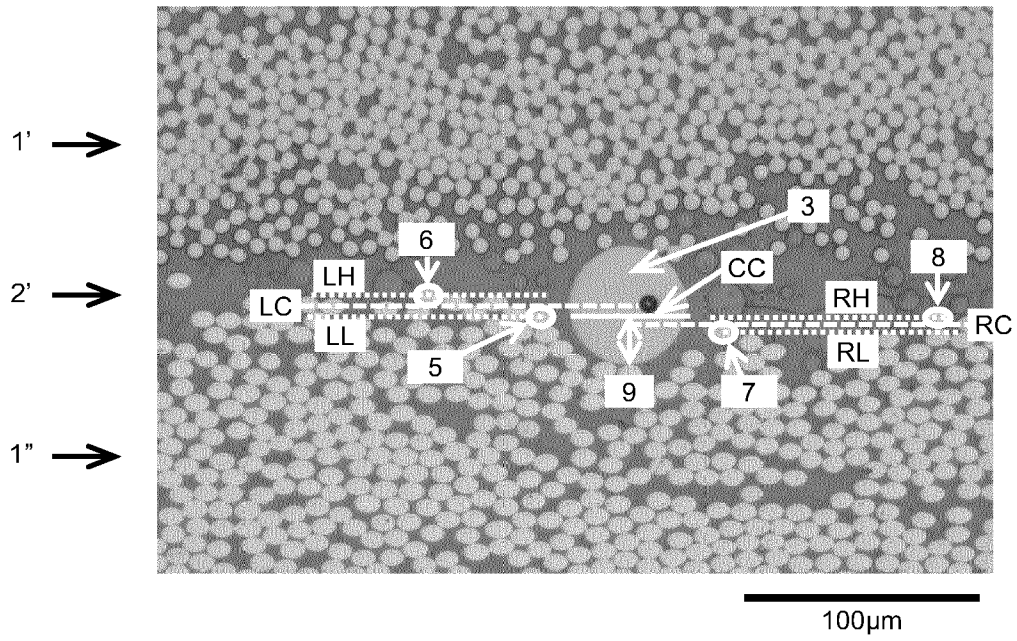


Fig. 5

