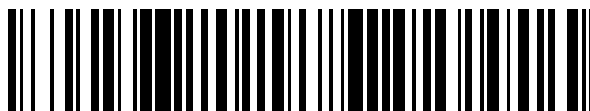


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 115**

51 Int. Cl.:

B29B 11/16	(2006.01)	C04B 35/63	(2006.01)
D21F 9/00	(2006.01)	C04B 35/634	(2006.01)
D21H 13/50	(2006.01)	F41H 5/04	(2006.01)
F16D 69/02	(2006.01)		
C04B 35/80	(2006.01)		
B32B 18/00	(2006.01)		
B29C 70/30	(2006.01)		
C04B 35/83	(2006.01)		
C04B 35/622	(2006.01)		
C04B 35/626	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2010 E 10799121 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2454065**

54 Título: **Una matriz de fibra y un método para elaborar una matriz de fibra**

30 Prioridad:

17.07.2009 GB 0912455
29.06.2010 GB 201010901

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2014

73 Titular/es:

CARBON FIBRE PREFORMS LTD (100.0%)
Wootton Mead Stratford Road
Henley-in-Arden, Warwickshire B95 6AP , GB

72 Inventor/es:

BELL, DAVID y
PRICE, ROY GEORGE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 522 115 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

Una matriz de fibra y un método para elaborar una matriz de fibra

Esta invención se relaciona con una preforma basada en fibra y con un método para elaborar una matriz de fibra tal como una preforma. La preforma es adecuada para uso en aplicaciones que resisten ablación, alto desempeño, fricción, desgaste y corrosión. En particular, la invención se relaciona con un método para producir una matriz a base de carbón para uso en aplicaciones de alta temperatura tal como frenos, carcasas de motores de cohetes y similares.

Es bien conocido elaborar preformas para uso en aplicaciones de compuestos carbono-carbono. Morgan en "Carbon Fibres and their Composites" de talla preformas y métodos de producir tales preformas como precursores en la producción de compuestos de carbono.

También es conocido fabricar preformas a base de fibra de otras fibras tales como carburo de silicio, fibras PPS, fibras PEEK o fibras de óxido cerámico. Tales compuestos se utilizan comúnmente en aplicaciones para frenos después de haber sido sometida a pirolisis. Una forma de proceso de pirolisis es la deposición de vapor químico mediante hidrocarburos y gas. Tal proceso es comúnmente denominado CVD. Un proceso de pirolisis alternativo es la infusión por resina mediante resina termo endurecida o impregnación de líquido mediante materiales de alquitrán y silicona líquida. Tales procesos son comúnmente denominados como procesos CVI.

Es conocido utilizar *pre-pregs* (fibras compuestas preimpregnadas) no tejidas, unidireccionales, bidireccionales y tridireccionales estopas seccionadas y de fibra. Estos materiales se han utilizado como base para procesos de infusión a mayor temperatura.

Los compuestos carbono-carbono para uso en aplicaciones de alta temperatura tienen deseablemente un alto volumen de fibras en la estructura final. Los materiales no tejidos tienen que ser sometidos a tratamientos intensivos con calor y a menudo se encogen durante el proceso de carbonización. Además, es bien conocido que tales materiales tienen una fracción de volumen de fibra bajo a menos que ellos se hayan comprimido. Adicionalmente, es bien conocido en la técnica que la fibra de carbono tiene una naturaleza friable y que el sobre uso de las fuerzas de compresión dará como resultado una significativa ruptura de la fibra de carbono dentro de un cuerpo de la preforma. Algunos compuestos se han comprimido pero el contenido de carbono total ha sido pequeño y el carbono utilizado ha sido de nano partículas.

Los *pre-pregs* tejidos se pueden utilizar para mejorar la fracción del volumen de fibra de una preforma. Los *pre-pregs* tejidos se pueden utilizar en capas en las cuales cada una tiene un grosor finito y un peso base y se puede unir un número de capas juntas para formar la preforma final. En cada capa el alineamiento x/y de la construcción de la fibra promueve la formación de película a velocidades rotacionales bajas y reduce así el desgaste de corte a temperatura baja en aplicaciones de frenos. Sin embargo, es deseable tener fibras de dirección "z", es decir, a través de la orientación del plano de la fibra, para asegurar que una estructura interna del cuerpo preformado no sufrirá una falla de corte catastrófico en una interface de las capas adyacentes. Típicamente, este problema ha sido resuelto mediante cosido con aguja o dando puntadas. Tales procesos se enseñan en los documentos US 5 143184 y US 5599 603.

El cosido con aguja y dando puntadas también se pueden utilizar para mejorar la fracción de volumen final del sustrato de preforma en el caso de materiales no tejidos. En el documento US 5 599 603 las telas no tejidas son cocidas o cosidas con aguja al grosor deseado.

El atractivo del cosido con aguja se establece por ejemplo en los documentos US 6 361 722, US 5 803 210 y EP 1 813 833. Se acepta de manera general que el cosido con agujas se requiere con el fin de obtener una preforma que tenga una fracción del volumen de fibra suficientemente alta. La fracción de volumen final se considera como un factor limitante cuando se considera el uso de una tela en un *pre-preg* final. Si la fracción de volumen de fibra es insuficientemente alta antes de la densificación, el material puede ser adecuado para aplicaciones de ablación menos exigentes pero las fracciones de volumen de fibra bajas pueden hacer prohibitivo el uso de la preforma en aplicaciones de alto desgaste tales como las aplicaciones de desempeño de los frenos.

Una fracción superior del volumen del cuerpo de la fibra se puede obtener utilizando materiales tejidos pero se requiere un cuidadoso manejo y atención al detalle en el proceso de construcción mediante el uso de capas múltiples y la construcción de la preforma antes de la densificación en razón a que es necesario asegurar que las múltiples capas estén recubiertas en secuencias geométricas específicas en razón a que la orientación de las fibras en cada capa se debe alterar para retirar la posibilidad de una fractura catastrófica a través del plano. La presencia de múltiples capas requiere el uso de cosido con agujas o dando puntadas como se detalla en el documento US 2008/0090064. Como consecuencia puede tomar un considerable periodo de tiempo, tal como varias semanas, producir la preforma.

Es conocido elaborar preformas de fibras de carbono que contienen suspensiones y un ligador como se establece en "Structure and Properties of Carbón Fibre based absorbent Monoliths" by Burchell, Judkins Roger and Shaw and in SBIR Phase 1 Final Report By Materials Innovation Materials LLC. En los métodos conocidos es necesario suministrar agitación de la suspensión y un molde que tenga un formador poroso es bajado a una suspensión, y luego levantado de la mezcla de suspensión. Las fibras se asientan sobre el formador poroso. El agua y otros solventes se pueden remover del formador al aplicar un vacío. Alternativamente, el material de suspensión proveniente de un tanque se le ha permitido fluir hacia abajo a un formador poroso y se ha aplicado un vacío en algunos métodos al formador poroso para arrastrar el solvente a través del formador y dejar las fibras de carbono en el molde.

Documento US 5 744 075 describe una preforma de compuesto de fibra de carbono con matriz de carbono densificada hecha al moldear al vacío una suspensión acuosa de fibras de carbono y polvo orgánico carbonizable para formar una parte moldeada. La parte moldeada es secada en un horno a 50°C durante 14 horas y comprimida en caliente a 2000 psi a 400°C durante 3 horas. La parte presionada en caliente es carbonizada a 650°C bajo nitrógeno durante 3 horas y grafitada a 2400°C para formar una estructura grafitica en la matriz de la preforma de compuesto de fibra de carbono con matriz de carbono densificado. La preforma densificada tiene una densidad mayor de 1.1 g/cc.

El documento US 2006/177663 describe un método para elaborar un artículo de compuesto carbono- carbono tal como un disco de freno de aeronave. El método incluye: seleccionar los precursores de fibra de carbono, que tengan un encogimiento limitado en la dirección axial cuando se carbonizan, en la forma de fibras seccionadas o cortadas individualizadas; colocar los precursores de las fibras de carbono seccionadas o cortadas seleccionadas en un molde de preforma configurado en la forma de un disco de freno para formar una matriz fibrosa; y entonces coser con aguja la matriz fibrosa moldeada para suministrarla con una integridad estructural tridimensional y reducir la formación de capa. La matriz precursora de fibra de carbono puede ser infundida posteriormente con un precursor de matriz de carbono líquido, la matriz impregnada se puede carbonizar; la matriz impregnada se puede carbonizar; por ejemplo, a 600- 1800°C durante 1- 10 horas para suministrar una preforma que tenga una densidad de al menos aproximadamente 1.1 g/cc, y la preforma carbonizada se puede además densificar a una densidad de al menos aproximadamente 1.6 g/cc mediante técnicas de infiltración de resina líquida conocidas y/o mediante un procesamiento CVI/CVD convencional.

El documento US 2007/269644 enseña un método para fabricar una lámina termoplástica reforzada con fibra, porosa, que tiene unas propiedades de ajuste incrementadas. El método incluye agregar fibras de refuerzo que tienen una longitud promedio de aproximadamente 5 mm a aproximadamente 50 mm, y partículas de polvo de resina termoplástica a una espuma acuosa agitada para formar una mezcla dispersa, que pone la mezcla dispersa de fibras reforzadas y partículas de resina termoplástica hacia abajo sobre una estructura de soporte, evacuando el agua para formar una red, que genera una orientación en el eje z de una porción de las fibras de refuerzo, calentando la red por encima de la temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica, y presionando la red a un grosor predeterminado para formar una lámina de compuesto termoplástica porosa que tiene un contenido de vacío de aproximadamente 1% a aproximadamente 95%

Resumen de la Invención

De acuerdo a un primer aspecto de la invención se suministra un método para elaborar una matriz de fibra, el método comprende:

- a) suministrar un material de partida que comprende un portador líquido, fibras y ligador, en donde las fibras comprenden fibras de carbono;
- b) pasar el material de partida sobre un sustrato con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato;
- c) formar una matriz de fibra tridimensional estocástica, en donde la matriz tiene fibras dispuestas en las direcciones x, y y z, y estas fibras están orientadas de manera aleatoria;
- d) curar el ligador;

En donde el método comprende curar el ligador mediante la aplicación de calor mientras se aplica una presión de desde 100 kPa a 50000 kPa y donde la presión se aplica a la matriz fibrosa mientras que la matriz contiene humedad con una proporción de fibra a líquido desde 1:2 1:14.

Preferiblemente la matriz tridimensional se forma mediante al menos uno de:

- i) aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato;

ii) crear un flujo caótico de material de partida sobre el sustrato

De acuerdo con esto, en una opción para el primer aspecto del método comprende:

a. suministrar un material de partida que comprende un portador líquido, fibras y ligador, en donde las fibras comprenden fibras de carbono;

5 b. pasar el material de partida sobre un sustrato con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato;

c. aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato, formando una matriz de fibra tridimensional estocástica, en donde la matriz tiene fibras dispuestas en las direcciones x, y y z, y estas fibras están orientadas aleatoriamente; y

d. curar el ligador.

10 En donde el método comprende curar el ligador mediante la aplicación de calor mientras se aplica una presión desde 100 kPa a 50000 kPa, y en donde la presión se aplica a la matriz fibrosa mientras que la matriz contiene humedad con una proporción de fibra a líquido desde 1:2 a 1: 14.

En una segunda opción para el primer aspecto del método comprende

15 a. suministrar un material de partida que comprende un portador líquido, fibras y ligador, en donde las fibras comprenden fibras de carbono;

b. pasar el material de partida sobre un sustrato con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato;

c. crear un flujo caótico de material de partida sobre el sustrato, formando la matriz de fibra tridimensional estocástica, en donde la matriz tiene fibras dispuestas en las direcciones x, y y z y estas fibras están orientadas de manera aleatoria; y

20 d. curar el ligador.

En donde el método comprende curar el ligador mediante la aplicación de calor mientras se aplica una presión de desde 100 kPa a 50000 kPa, y en donde la presión se aplica a la matriz fibrosa mientras que la matriz contiene humedad con una proporción de fibra a líquido desde 1:2 a 1: 14.

25 En una realización tanto y aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre sustrato como ii) crear un flujo caótico de material de partida sobre el sustrato se puede utilizar para formar la matriz tridimensional.

De acuerdo con un primer aspecto preferido de la invención se suministra un método para elaborar una matriz de fibra, el método comprende:

a. suministrar un material de partida que comprende un portador líquido, fibras y ligador, en donde las fibras comprenden fibras de carbono, y suministrar un sustrato en un molde;

30 b. controlar un flujo del material de partida en el molde y pasar el material de partida sobre el sustrato en el molde con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato;

c. formar la matriz de fibra tridimensional estocástica, en donde el material tiene fibras dispuestas en las direcciones x, y y z, y estas fibras están orientadas de manera aleatoria;

d. curar el ligador;

35 En donde el método comprende curar el ligador mediante la aplicación de calor mientras se aplica una presión de desde 100 kPa a 50000 kPa, y en donde la presión se aplica a la matriz fibrosa mientras que la matriz contiene humedad con una proporción de fibra a líquido desde 1:2 a 1: 14.

Preferiblemente en el primer aspecto preferido la matriz tridimensional se forma mediante al menos uno de:

i) aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato;

40 ii) crear un flujo caótico de material de partida sobre el sustrato

De acuerdo con esto, en una opción para el primer aspecto preferido del método comprende:

- a. suministrar un material de partida que comprende un portador líquido, fibras y ligador, en donde las fibras comprenden fibras de carbono, y suministrar un sustrato en un molde;
- 5 b. controlar un flujo del material de partida en el molde y pasar el material de partida sobre un sustrato en el fin de depositar las fibras sobre el sustrato;
- c. aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato, formando la matriz de fibra tridimensional estocástica, en donde la matriz tiene fibras dispuestas en las direcciones x, y y z, y estas fibras están orientadas de manera aleatoria;
- d. curar el ligador;
- 10 En donde el método comprende curar el ligador mediante la aplicación de calor mientras se aplica una presión de 100 kPa a 50000 kPa, y en donde la presión se aplica a la matriz fibrosa mientras que la matriz contiene humedad con una proporción de fibra a líquido desde 1:2 a 1: 14.

En una segunda opción para el primer aspecto preferido el método comprende

- 15 a. suministrar un material de partida que comprende un portador líquido, fibras y ligador, en donde las fibras comprenden fibras de carbono, y suministrar un sustrato en un molde;
- b. controlar un flujo del material de partida en el molde y pasar el material de partida sobre un sustrato con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato;
- c. crear un flujo caótico del material de partida sobre el sustrato, formando la matriz de fibra tridimensional estocástica, en donde la matriz tiene fibras dispuestas en las direcciones x, y y z, y estas fibras están orientadas de
20 manera aleatoria;
- d. curar el ligador;

En donde el método comprende curar el ligador mediante la aplicación de calor mientras se aplica una presión de desde 100 kPa a 50000 kPa, y en donde la presión se aplica a la matriz fibrosa mientras que la matriz contiene humedad con una proporción de fibra a líquido desde 1:2 a 1: 14.

- 25 En una realización del primer aspecto preferido tanto i) desaplicar una fuerza de vacío en las fibras sobre el sustrato como ii) crear un flujo caótico de material de partidas sobre el sustrato se puede utilizar para formar la matriz tridimensional.

En la presente invención las fibras comprenden fibras de carbono

- 30 De acuerdo a un segundo aspecto de la invención se suministra una preforma de fibra estocástica que es una matriz de fibra obtenible mediante el método del primer aspecto, la preforma comprende un sustrato no tejido de fibras que tiene una matriz tridimensional estocástica, en donde la preforma tiene fibras dispuestas en las direcciones x, y y z, y estas fibras están orientadas de manera aleatoria, y en donde las fibras son mantenidas juntas en la formación de matriz por un ligador curado y en donde las fibras comprenden fibras de carbono.

- 35 La invención suministra, en un cuarto aspecto, el uso de una preforma de acuerdo a un segundo aspecto en la elaboración de un artículo para uso en aplicaciones de alta temperatura, tal como un artículo para uso en frenos o en carcasas de motor de cohete.

La invención suministra, en un quinto aspecto, un método para producir un artículo para uso en aplicaciones de alta temperatura tales como un artículo para uso en frenos o en carcasas de motor de cohete, el método comprende las etapas de

- 40 i) suministrar una preforma de acuerdo al segundo aspecto,
- ii) llevara cabo un proceso CVD o CVI en la preforma.

La invención también suministra en un sexto aspecto, un artículo para uso en aplicaciones de alta temperatura, tal como un artículo para uso en frenos o en carcasas de motor de cohete, que comprende una preforma de acuerdo con el segundo aspecto.

Descripción detallada de la invención

En la presente invención, el material de partida comprende portador líquido, fibras, y ligador, en donde las fibras comprenden fibras de carbono.

5 En la presente invención, las fracciones de volumen de fibra tan bajas como 15- 18% y tan altas como más del 30% han sido logradas fácilmente en el laboratorio. Las fracciones de volumen de fibra y hasta 40% y aun mayores son también logrables; aunque tales fracciones de volumen de fibra mayor puedan requerir la inclusión de partículas de carbono molido. La fracción de volumen de fibra por lo tanto puede ser del 15 al 40%, tal como del 18 al 40%, por ejemplo, del 20 al 35%, o puede ser mayor que esto.

10 En una realización la fracción de volumen de fibra es 15% o mayor, por ejemplo, del 15 al 75% o del 15 al 70%; o 18% o mayor, por ejemplo, del 18 al 75% o del 18 al 70%; o 20% o mayor, por ejemplo, del 20 al 75% o del 20 al 70%, o del 20 al 65% , o del 20 a 60%, o del 20 al 55%, o del 20 al 50%.

Un rango preferido de fracción del volumen de fibra es del 20% al 30% o más, por ejemplo, del 20 al 50%, tal como del 20 al 45%, especialmente del 20 al 40%. Tales fracciones de volumen de fibra no se han logrado antes en estructuras de fibra de carbono no tejidas.

15 Aunque las fracciones de volumen de fibra en este rango se han obtenido previamente para materiales inorgánicos, tales como fibra de alúmina, estas son fibras que se procesaran fácilmente. En contraste, la sabiduría convencional es que las otras fibras, tales como la fibra de carbono, serán esencialmente pulverizadas si se someten a los procesos requeridos. Así, el método de la presente invención es altamente ventajoso por que el ahora fracciones de volumen de fibra de desde el 20% al 30%, o aun mayor, loguable para todos los tipos de fibra, incluyendo las fibras de carbono.

Una ventaja particular del método del primer aspecto es que los productos que tienen fracciones de volumen de fibra de al menos hasta el 30% se pueden obtener cuando el material de partida es fibra de carbono de poliacrilonitrilo seccionadas (PAN). Adicionalmente, las fracciones de volumen de fibra de al menos hasta el 40% se pueden lograr cuando el material de partida es fibra de carbono a base de alquitrán.

25 Las fracciones de volumen de fibra altas, por ejemplo hasta del 50 o 60% o más, se pueden obtener cuando el material de partida es fibra de carbono virgen o reciclado.

30 Como se conoce en la técnica, las fracciones de volumen de fibra se pueden medir al medir un grosor de la matriz y pesar una muestra de la matriz. Un contenido de ligador de la muestra se puede establecer al pesar la muestra, someter la muestra a una temperatura por encima de la cual el ligador se quemará, luego repesarla, y calcular una diferencia de peso entre los pesos. La temperatura a la cual la muestra se debe calentar depende del tipo del ligador. Por lo tanto se puede calcular el volumen de fibra y el volumen de vacío por área unitaria.

En una realización la matriz tridimensional se forma al crear un flujo caótico de material de partida sobre el sustrato, opcionalmente en combinación con aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato.

35 El flujo caótico del material de partida sobre el sustrato se puede inducir mediante el uso de uno o más medios de inducir flujo caótico. El flujo caótico se puede entender como el flujo en el cual el comportamiento del sistema es dependiente de las condiciones iniciales precisas del sistema que es, en efecto, impredecible y no se puede distinguir de un proceso aleatorio. Típicamente en sistemas de flujo el flujo de un sistema caótico tiene un numero Reynolds que es indicativo de un flujo turbulento en lugar de un flujo laminar.

40 El numero Reynolds (R) de un sistema se define como $R = (\text{densidad del sistema}) \times (\text{velocidad del sistema}) \times (\text{distancia de caída por el sistema o diámetro del tubo a través del cual fluye el sistema}) / (\text{viscosidad del sistema})$. La densidad del sistema se mide en kg/m^3 y la velocidad en m/s. La distancia diámetro se mide en m y la viscosidad se mide en kg/ms.

45 La densidad se mide a temperatura y presión ambiente. La viscosidad se mide en un viscosímetro a temperatura y presión ambiente, en particular un viscosímetro Norcross M8BO (Norcross Corporation, Newton, MA, USA). La velocidad del sistema (velocidad de flujo) se mide utilizando flujómetros a temperatura y presión ambiente, en particular mediante un flujómetro de turbina Titán FT2 (Titán Flowmeters, UK).

Un sistema de flujo laminar tendría un valor bien por debajo de 2000, mientras que un sistema de flujo caótico o turbulento tendría un número Reynolds de aproximadamente 2000 y podría ser tan alto como 3000 o mayor o aun 4000 o mayor.

El flujo caótico del material de partida sobre el sustrato se puede inducir al permitirle al material de partida caer sobre el sustrato.

5 Alternativa o adicionalmente, el flujo caótico del material de partida sobre el sustrato se puede inducir al pasar el material de partida sobre el sustrato de una pluralidad de puntos de salida. La pluralidad de puntos de salida se puede suministrar mediante un múltiple que tiene dos o más salidas.

Alternativa o adicionalmente, el flujo caótico del material de partida sobre el sustrato se puede inducir al suministrar el material de partida al molde utilizando un flujo forzado de alta presión.

10 Alternativa o adicionalmente, una placa de restricción se puede insertar en un tubo de suministro creando una retro presión en el tubo de suministro y forzando el material hacia afuera del sustrato con una fuerza mayor que resulta en un flujo caótico del material de partida sobre el sustrato.

15 Alternativa o adicionalmente, el flujo caótico del material de partida sobre el sustrato se puede inducir al suministrar el material de partida al sustrato en un ángulo y puede en algunas realizaciones ser suministrado al sustrato desde los lados de un molde. Preferiblemente, el material de partida es bombeado hacia el molde bajo presión. Puede ser deseable suministrar puntos de entrada opuestos para el material de partida de tal manera que el flujo cruzado de los materiales de partida forme flujo caótico sobre el sustrato.

Alternativa o adicionalmente. El flujo caótico del material de partida sobre el sustrato se puede inducir o ayudar al suministrar múltiples puntos de vacío por debajo del sustrato. Se puede suministrar un múltiple de vacío al aplicar un número de ubicaciones de vacío al sustrato.

20 Se pueden combinar uno o más medios para inducir el flujo caótico. Por ejemplo, el material de partida puede caer sobre el sustrato desde un punto de entrada único o puede pasar sobre el sustrato desde un múltiple multipunto además de una fuerza de vacío que es aplicada al sustrato.

En una realización se puede aplicar una fuerza de vacío al sustrato. Se prefiere que la fuerza de vacío se aplique al sustrato de tal manera que el portador líquido se drene a través de las fibras depositadas y se drene desde las fibras.

25 En una realización el material de partida pasa desde el recipiente de contención en el múltiple y se recolecta en el múltiple. El material de partida pasa desde el múltiple a través de las varias salidas del múltiple sobre el sustrato. Las salidas del múltiple pueden estar sustancialmente a 90° con una superficie del sustrato o pueden estar en un ángulo agudo u obtuso con este. El material de partida puede fluir desde las salidas del múltiple bajo presión o puede drenarse del múltiple bajo gravedad.

30 En algunas realizaciones el material de partida es transferido al múltiple por gravedad mientras que en otras realizaciones la transferencia del material de partida puede ser por medio de una bomba. Se prefiere el sistema de bomba peristáltico para evitar el daño de la fibra pero se pueden utilizar sistemas de bomba alternativos.

35 Una ventaja sobre los métodos conocidos es que varios flujos del material de partida a través del sustrato forman una estructura estocástica tridimensional sobre el sustrato. En otras palabras, la estructura que se forma tiene fibras en las direcciones x, y y z y estas fibras están orientadas de manera aleatoria.

Es deseable que el flujo del portador líquido proveniente del material de partida a través del sustrato sea relativamente grueso. En una realización, la velocidad del portador líquido es 1m/s o más, tal como 2m/s o más, 3m/s o más, 4m/s o más, o 5m/s o más. En otra realización, la velocidad del portador líquido es 10m/s o más.

40 Preferiblemente, el flujo del portador líquido está a una velocidad tal como el logrado por una gota de un metro o más bajo gravedad.

45 En un método preferido el material de partida se le permite caer una distancia desde el recipiente de contención al sustrato. El sustrato puede estar en un molde que tenga paredes laterales. En una realización el material de partida cae desde el recipiente de contención al sustrato en un flujo simple. Una distancia preferida depende del volumen del portador líquido que se requiera transferir a la fibra. Una tasa de transferencia también puede influenciar la distancia más preferida. La distancia de caída puede ser de 0,5m a 10m, tal como desde 0,5m a 7,5 m; preferiblemente desde 0,75 m a 6 m y más preferiblemente desde 1 m a 5 m, tal como desde 1 m a 4 m o desde 1 m a 2 m. En una realización la distancia preferida es aproximadamente 1,5 m.

En una realización preferida que produzca una preforma de 2000g/m² un volumen completo del material de partida se transfiere al molde antes de que comience el drenado. Con un sustrato de 1m² el volumen del molde es 4m² y la

distancia es por lo tanto 4m. Se utiliza un tubo de alimentación de 200mm, para esta realización. La distancia se puede reducir si simultáneamente el llenado y el drenado del molde se ejecutan.

El material de partida se puede presurizar antes de pasar sobre el sustrato.

5 Es deseable que exista una presión adecuada en el material de partida para lograr una alta velocidad en la medida en que el portador líquido fluye desde el material de partida a través del sustrato. Preferiblemente esta es una presión de 5 kPa o mayor, tal como 6 kPa o mayor, 7 kPa o mayor, 8 kPa o mayor, preferiblemente 9 kPa o mayor, por ejemplo 10 kPa o mayor. En una realización, la presión mínima del material de partida puede ser 15 kPa o más, por ejemplo 20 kPa o más, tal como 30 kPa o más.

10 Preferiblemente el material de partida se debe presurizar a una presión mayor que la presión creada por la caída de la distancia al sustrato con el fin de maximizar el flujo caótico sobre el sustrato. Un valor aproximado de una presión generada por una caída es de 103 kPa (15 psi) por 9,75m (32 pies). Se cree que una presión de 1,5 o dos veces la presión generada por la caída es deseable.

15 Para una caída de 2m la presión del material de partida puede ser de 3 kPa (4, 5 psi) o más, preferiblemente de 41 kPa (6 psi) o más. Para una caída de 4m una presión mínima del material de partida puede ser de 69 kPa (10 psi) o más, preferiblemente de 90 kPa (13 psi). Presiones mayores pueden ser preferibles.

Es deseable que el flujo del material de partida sobre el sustrato sea caótico y tenga un número Reynolds de 2000 o más, tal como 2500 o más; preferiblemente 3000 o más, tal como 3500 o más; más preferiblemente 4000 o más, por ejemplo 4500 o más, 5000 o más, 6000 o más, 7000 o más, 8000 o más, 9000 o más, o 10000 o más.

20 Números Reynolds muy altos se pueden lograr en algunos sistemas y pueden ser tan altos como 140000 a 160000 o más.

Un rango preferido es de 3000 a 10000 o mayor, por ejemplo de 3000 a 200000, tal como 4000 a 160000. En algunas realizaciones un rango preferido es de 5000 a 25000 o mayor, por ejemplo, de 5000 a 180000. En otras realizaciones un rango preferido puede ser de 25500 a 100000 o mayor, por ejemplo de 25500 a 170000.

25 El material de partida puede ingresar a un múltiple antes de pasar sobre el sustrato. El múltiple puede tener una salida única o puede tener varias salidas, tal como de 2 a 20 salidas, por ejemplo, de 2 a 10 salidas. Preferiblemente el múltiple tiene 2, 4, 6, 8 o 10 salidas, dependiendo del tamaño del sustrato a ser cubierto. Más salidas se pueden suministrar si el tamaño del sustrato se incrementa. El material de partida fluye sobre el sustrato en múltiples flujos. Existen dos o más flujos del material de partida sobre el sustrato. En algunas realizaciones puede haber 4 o 6 u 8 flujos. El número preferido de flujos puede depender del área del sustrato y de la matriz a ser formada. El número de flujos se incrementa preferiblemente con el área de la matriz a ser formada. Se puede suministrar una salida para cada pie cuadrado (0,09290m²) del sustrato. Cada salida tiene un diámetro y preferiblemente cada salida de múltiple tiene el mismo diámetro.

35 En métodos convencionales las fibras se establecen generalmente en dos dimensiones. Algunas fibras pueden estar dispuestas parcialmente en 3 dimensiones pero esta no es una matriz completamente tridimensional y además no resulta una estructura estocástica. En la presente invención, se forma una matriz tridimensional. Además, se puede producir una estructura estocástica.

40 En los métodos convencionales los flujos de material de partida hacia el sustrato están predominantemente orientados en la dirección del flujo del material portador. En la medida en que el flujo impacta el sustrato, el flujo es desviado para estar en el plano del sustrato y las fibras están de acuerdo con esto orientadas en el plano del sustrato y ya no perpendiculares al sustrato.

45 En el método de la invención, el flujo del material de partida puede ser caótico y el número de flujos y contra corrientes dirigen las fibras en cualquier número de orientaciones, formando así una estructura estocástica. En tal estructura estocástica la orientación de las fibras es tridimensional y las fibras están dispuestas en las direcciones x, y y z. De hecho, las fibras pueden estar orientadas en su mayoría, sino casi todas, en ángulos entre el plano de 90 grados con este. Por ejemplo, las fibras pueden estar orientadas en un 50% o más (tal como 60% o más, 70% o más, 80% o más, 90% o más, o 95% o más) de los ángulos entre el plano y 90 grados con este.

En la matriz tridimensional de la presente invención, las fibras individuales están orientadas desde 0 a ± 90° en la perpendicular desde la horizontal. Las fibras individuales también están orientadas de manera aleatoria en una rotación de 360° con el plano horizontal.

50 Preferiblemente, en la matriz tridimensional formada en la presente invención 5% en peso o más, tal como 10% en peso o más, de las fibras están orientadas sustancialmente en la dirección "z". Preferiblemente 5 a 30% en peso, tal

como desde 10 a 25% en peso, de las fibras están orientadas sustancialmente en la dirección "z". Más preferiblemente de 10% en peso a 20% en peso de las fibras están orientadas sustancialmente en la dirección "z".

5 Se ha encontrado que la formación de una matriz con una estructura estocástica ha suministrado un producto, que se puede utilizar como una preforma, que contiene un alto porcentaje de vacíos. Es deseable permitir la fácil infusión de los gases en el CVD y los líquidos en el CVI. Una desventaja de las preformas de la técnica anterior, están formadas por una superposición de fibras tejidas, es que existen relativamente pocos vacíos, de tal forma que la infusión de gases o líquidos es difícil y es un proceso muy lento que toma días o semanas. En comparación, la porosidad de la matriz de la presente invención permite la infusión relativamente rápida de gases y la infusión de gas requerida puede tener lugar en materia de horas.

10 Preferiblemente la matriz contiene 10% o más de vacíos en volumen, tal como 15% o más de vacíos en volumen; preferiblemente la matriz contiene 20% o más de vacíos en volumen y más preferiblemente contiene de 20 a 80% de vacíos, tal como de 20 a 70% de vacíos en volumen. En una realización preferida la matriz contiene de 30 a 70% de vacíos en volumen, tal como de 30 a 60%. En una realización preferida la matriz contiene de 40 a 70% de vacíos en volumen, y más preferiblemente de 40% a 60%, tal como de 40 a 50%.

15 La presencia y disposición de los vacíos en la preforma se puede medir con un explorador C o microscopia SEM u otra técnica similar. El tamaño de los vacíos individuales se puede medir mediante tales técnicas, pero generalmente el contenido de vacíos presentes se promedia. En una matriz es la diferencia entre el contenido de fibra y ligador y 100% del volumen.

20 Además, el proceso de la presente invención produce una matriz que tiene una distribución de vacíos aleatoria, en lugar de ordenada o geométrica. Esto es benéfico porque esto significa que la infusión de gas se optimiza. En particular, no abra geometrías o sendas específicas que se deban seguir.

La presencia de una distribución aleatoria se puede establecer mediante el examen de la matriz utilizando una exploración C o una microscopia SEM. Tales técnicas le permitirán a la persona experta ver si los vacíos descansan en una distribución aleatoria (no ordenada), comparada con la distribución geométrica o regular.

25 Se ha encontrado que el flujo caótico del material portador sobre el sustrato, que puede, por ejemplo, dar como resultado que el material portador se mueva verticalmente desde el recipiente de contención al sustrato creando un impacto sobre el material portador o un flujo dirigido del material portador en la tercera dirección, mejora la naturaleza estocástica de la matriz de fibra formada.

30 Un peso base de fibra deseado puede afectar la forma preferida del suministro del material de partida al sustrato y la remoción del portador líquido. Se ha encontrado que los materiales de peso base inferior se forman de manera satisfactoria utilizando un sistema en el cual el material de partida se suministra al sustrato por medio de un punto de salida único o múltiples puntos de salida, tal como desde un múltiple, o desde los puntos de entrada laterales que se pueden utilizar en combinación con los puntos de salida simples o múltiples desde arriba. Una realización particularmente preferida emplea un sistema en el cual las alimentaciones de entrada laterales se combinan con puntos de entradas simples o múltiples desde arriba del sustrato. Los flujos cruzados desde los puntos de entrada laterales contra el flujo hacia abajo incrementan el grado de flujo caótico en el material de partida sobre el sustrato.

35 Si se desea una matriz de fibra que tenga un peso base de fibra de aproximadamente 2000g/m² puede ser preferible suministrar drenaje por debajo del sustrato por medio de múltiples puntos de arrastre corriente abajo del sustrato. Se puede suministrar un múltiple por debajo del sustrato. Es preferible que el área total de los tubos de salida del múltiple sean ligeramente menores que el área de un tubo de drenaje común, de tal manera que el portador líquido no drene muy rápidamente. Se prefiere que la salida simple suministre el material de partida del sustrato. La salida simple se puede utilizar preferiblemente como en la alimentación para el material de partida en la medida en que el volumen del fluido y la fibra se incrementan tal como el peso base se incrementa y se requiera una salida simple para hacer frente al flujo del material sobre el sustrato. Los sistemas alternativos se pueden utilizar para hacer frente a una tasa de flujo alta.

40 El material de partida que comprende el portador líquido, las fibras y el ligador pueden formar deseablemente una suspensión.

45 El material de partida puede estar en un recipiente de contención antes de ser pasado sobre el sustrato. El material de partida en el recipiente de contención se puede calentar. El calentamiento de la mezcla de partida facilita el uso de ligadores de temperatura mayor. El uso de una temperatura mayor también permite el uso de más materiales viscosos para el portador líquido.

El sustrato se puede suministrar en un molde o formador. Se cree que el control de un flujo del material de partida en el molde es un aspecto importante de la invención. También es deseable controlar el flujo del material de partida en el molde y a través del sustrato.

5 El material de partida se puede suministrar para uso en la etapa a) al combinar el portador líquido, las fibras y el ligador en cualquier orden. Por ejemplo, se pueden agregar las fibras a un portador líquido, seguido por la adición de un ligador. De manera alternativa, se puede agregar el ligador al portador líquido, seguido por la adición de fibras.

Preferiblemente el material de partida está en la forma de una suspensión a una dispersión de fibras en el portador líquido.

10 El portador líquido puede ser un producto acuoso, tal como agua o una solución acuosa, o puede ser un producto no acuoso, tal como un solvente orgánico. En una realización preferida el portador es un producto acuoso. Se pueden utilizar materiales más viscosos como portador líquido si el material de partida se calienta antes de pasar sobre el sustrato.

15 El portador líquido actúa como un medio para separar las fibras y moverlas por vía del flujo de fluido al sustrato. Es deseable que el portador líquido tenga una gravedad específica inferior que aquella de las fibras que se utilizan en la mezcla de partida. El uso de un portador líquido que tenga una gravedad específica menor que aquella de la fibra que está siendo utilizada le permite al portador líquido dispersar la fibra sin que la fibra flote y mueva la fibra en un flujo del portador líquido. En una realización que utiliza fibra de carbono, la fibra de carbono tiene una gravedad específica de 1,7 a 1,8 y así se debe preferiblemente utilizar un portador líquido que tenga una gravedad específica de menos de 1,7.

20 El portador líquido puede incluir uno o más constituyentes adicionales que pueden, por ejemplo, ser seleccionados de aditivos conocidos por uso en productos no tejidos puestos en húmedo, tal como las ayudas de dispersión, los modificadores de viscosidad, tixotropos y tensoactivos.

25 Preferiblemente el material de partida es una mezcla de alto corte en la cual se pueden separar las fibras y fluir libremente. Es deseable mantener un flujo de fibras en el material de partida para evitar que las fibras se asienten en el fondo del recipiente de contención. Se puede utilizar agitación de la mezcla. La agitación puede ser continua o intermitente. Se puede utilizar un mezclador de corte.

30 Preferiblemente el material de partida tiene baja viscosidad. Preferiblemente el material de partida tiene una viscosidad que es menor de 100 mPa s y más preferiblemente menor de 50 mPa s y aún más preferiblemente menor de 10 mPa s. Más preferiblemente el material de partida tiene una viscosidad que es menor de 5 mPa s y más preferiblemente menor de 3 mPa s y aún más preferiblemente menor de 2 mPa s. Preferiblemente la viscosidad del material de partida es de 0,1 mPa s a un mPa s, tal como desde 0,5 mPa s a 1 mPa s.

35 Más preferiblemente el portador líquido tiene una viscosidad baja similar a aquella del agua. Puede ser que la proporción de fibra agregada al portador líquido, con relación al volumen del portador líquido, se controle de tal manera que el material de partida se comporte como una solución no viscosa y tenga una viscosidad similar a aquella del agua.

En una realización, por lo tanto, la proporción de fibra a portador líquido se controla de tal manera que la viscosidad total del material de partida sea similar a aquella del agua, es decir, aproximadamente 0,8 a 0,9 mPa s.

40 Preferiblemente el sustrato tiene un número de perforaciones, tal como 5 o más, 10 o más, o 20 o más perforaciones. En una realización preferida las fibras tienen una longitud mayor que un diámetro de al menos una de las perforaciones. En la realización más preferida las fibras tienen una longitud mínima mayor que el diámetro máximo de las perforaciones.

45 La solución se puede aplicar al sustrato en la etapa b) de tal manera que se forme una esterilla rigurosa sobre el sustrato. el sustrato es adecuadamente plano o sustancialmente plano. Las fibras en la esterilla pueden por lo tanto ligarse en dos dimensiones paralelas al plano del sustrato en la medida en que las fibras se depositan sobre el sustrato así como también una tercera dimensión perpendicular con el sustrato.

El sustrato se puede hacer de cualquier material adecuado, tal como plástico metal o aleación, por ejemplo puede ser hecho de acero o aluminio o un material similar. Se prefiere que el sustrato se forme de un material tal que este sea inerte a los constituyentes del portador líquido, ligador y fibras.

50 El sustrato se puede suministrar con un perfil o reborde que define un área en la cual se depositan las fibras. El perfil o reborde puede actuar para poner en embudo el portador líquido a través de las perforaciones. El perfil se puede conformar según se desee dependiendo del uso final de la matriz de fibra.

- 5 El perfil se puede formar con un número de puntos de flujo. Los puntos de flujo pueden incluir puntos de entrada para la entrada del material de partida en el área en la cual las fibras se van a depositar. Alternativa o adicionalmente los puntos de flujo pueden ser uno o más puntos de drenaje. Incrementar una densidad en los puntos de drenaje en una parte del sustrato puede incrementar el flujo de drenaje en esa área y arrastrar más fibra a aquella parte para incrementar la densidad de la fibra depositada en esa parte de la preforma.
- En una realización el sustrato está en la forma de una malla. Alternativamente el sustrato puede ser un tamiz perforado. La malla o tamiz u otro sustrato puede ser estacionario o la malla o tamiz u otro sustrato pueden estar dispuestos para moverse, tal como una correa transportadora.
- 10 Se puede aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato en la etapa c). Las moléculas de agua, u otro líquido, en las fibras depositadas se someten a la fuerza de vacío y se mueven a través de las fibras bajo la fuerza de vacío. En la medida en que las moléculas de agua, u otros líquidos, se mueven a través de las fibras bajo la fuerza de vacío las moléculas orientan al menos algunas fibras en el plano (plano "z") con un ángulo al plano del sustrato.
- 15 El movimiento de las moléculas portadoras a través de las fibras depositadas bajo la fuerza de vacío aplicada al sustrato orienta adicionalmente al menos algunas de las fibras en el plano z para ayudar a la formación de una estructura estocástica.
- 20 En una realización preferida la fuerza de vacío puede ser tal que esta logre un grado bajo a medio de vacío. La fuerza de vacío puede, por ejemplo, ser 100 kPa (aproximadamente 750 torr) o menos, tal como desde 100 kPa bajando a 3 kPa (aproximadamente 750 torr a aproximadamente 25 torr) o de 3 kPa bajando a 100 mPa (aproximadamente 25 torr a aproximadamente 1×10^{-3} torr). Alternativamente, se puede lograr un alto grado de vacío, al aplicar una fuerza de vacío de 100 mPa o menos, tal como desde 100 mPa bajando a 100 mPa (aproximadamente 1×10^{-3} torr a aproximadamente 1×10^{-9} torr)
- La fuerza de vacío aplicada puede afectar el número de fibras orientadas en el plano "z". La fuerza de vacío aplicada también puede afectar la distancia que las fibras se muevan en el plano "z".
- 25 La fuerza de vacío se puede aplicar en un ángulo de desde 45 grados o más al plano del sustrato, tal como 60 grados o más, preferiblemente 70 grados o más, u 80 grados o más, tal como 85 grados o más. En una realización más preferida en la fuerza de vacío se aplica a sustancialmente 90 grados con el plano del sustrato.
- 30 El sustrato se puede suministrar con una conexión a una unidad de drenaje, tal como un tubo de drenaje. Se puede aplicar una fuerza de vacío por medio de una bomba de instrucción, en particular una bomba de instrucción de vacío bajo unida a la unidad de drenaje. La fuerza de vacío se puede aplicar por medio de un múltiple de vacío multipunto.
- 35 En un método preferido las fibras se aplican al sustrato e inicialmente algunas del líquido portador se le permiten drenar desde las fibras bajo gravedad. Una vez que una proporción del portador líquido se ha drenado (por ejemplo 40% en peso o más, 50% en peso o más, 60% en peso o más, 70% en peso o más, 80% en peso o más) se aplica entonces la fuerza de vacío a las fibras. Esto puede actuar para remover una proporción adicional del portador líquido así como también drenar las fibras hacia la matriz tridimensional.
- El sustrato puede ser adecuadamente perforado y tener una primera superficie y una segunda superficie opuesta. En una realización particularmente preferida, el sustrato está en la forma de un tamiz perforado que tiene una superficie y una segunda superficie opuesta.
- 40 Las fibras se depositan sobre la primera superficie del sustrato. La fuerza de vacío se aplica preferiblemente a la segunda superficie opuesta del sustrato. La fuerza de vacío actúa para arrastrar las fibras hacia la primera superficie desde el sustrato perforado y formar una matriz de fibras tridimensional. La fuerza de vacío se puede aplicar directamente a la segunda superficie del sustrato o se puede aplicar remotamente, por ejemplo, cuando el sustrato tiene una unidad de drenaje suministrada, la fuerza de vacío se puede aplicar al extremo de la unidad de drenaje removida más allá de la segunda superficie.
- 45 Preferiblemente no se remueve toda la humedad de las fibras bajo la fuerza de vacío, de tal manera que la matriz fibrosa contiene una proporción de humedad.
- 50 El material de partida puede comprender una proporción de fibra a líquido de 1: 25 a 1: 200 tal como desde 1: 50 a 1: 150, preferiblemente de 1: 75 a 1: 125. Proporciones inferiores, tal como 1: 200, se puede utilizar para fibras que tengan una longitud de 25 mm o mayor, aunque proporciones mayores, tales como 1: 25, se pueden utilizar para fibras cortas, tales como aquellas que tienen una longitud de 3 mm o menos. Una proporción preferida de la fibra a líquido es 1: 100. Como se indicó anteriormente, la proporción de fibra a líquido se puede controlar para lograr una viscosidad adecuada para el material de partida.

Una vez que el líquido se ha drenado en las fibras aplicadas al sustrato y se ha aplicado la fuerza de vacío, es decir, después de la etapa c), la proporción de fibra a líquido se reduce al rango de desde 1: 2 a 1: 14, tal como desde 1: 2 a 1: 10, por ejemplo, desde 1: 3 a 1: 9. Una proporción de fibra a líquido preferida es de 1: 5 a 1:9 y una proporción particularmente preferida es 1: 7.

- 5 En la etapa d) el ligador se cura. Este actúa para fijar la matriz de fibra 3D en una forma dada, con una fibra dada a una fracción del volumen.

La etapa de curado involucra la aplicación de calor. En particular, la matriz fibrosa se puede calentar a una temperatura mayor que la temperatura de curado del ligador. Adecuadamente el ligador tiene una temperatura de curado de 70°C o mayor y por lo tanto la etapa d) involucra calentar la matriz fibrosa a 70°C o más.

- 10 La matriz fibrosa se puede secar mediante la aplicación de calor en la etapa d). Cualquier técnica adecuada para aplicar calor se puede contemplar. Por ejemplo, el calor se puede suministrar en la forma de suministro de aire caliente que pasa sobre el sustrato o se puede lograr el calor mediante elementos eléctricos en la vecindad del sustrato. La matriz fibrosa se puede aplicar en un horno o puede pasar a través de un horno calentado a una temperatura adecuada.

- 15 Preferiblemente la etapa de curado d) opera a una temperatura desde 70°C a 450°C. En una realización más preferida la temperatura puede ser de 100°C a 450°C. Un rango particularmente preferido es desde 120°C a 220°C. La temperatura de curado utilizada puede depender del ligador utilizado en la estabilidad térmica del ligador de polímero. La temperatura de curado debe ser inferior que la temperatura de degradación del ligador. En una realización del método la temperatura de curado está en el rango de 165°C a 220°C.

- 20 La etapa de curado d) puede tener una duración de desde unos pocos segundos a varios minutos. Preferiblemente la etapa d) puede ser de 10 segundos a 60 minutos. Más preferiblemente la duración puede ser de 1 minuto a 30 minutos. La duración puede incluir incrementar con el tiempo la temperatura y enfriado de la preforma.

- 25 En una etapa opcional preferida, la matriz fibrosa formada en la etapa c) se comprime posteriormente. Preferiblemente la matriz fibrosa se comprime mientras que la matriz contiene humedad. La matriz fibrosa puede haber sido obtenida mediante la aplicación de un vacío al sustrato. Alternativa o adicionalmente, la matriz fibrosa puede ser una matriz tridimensional obtenida al inducir un flujo caótico del portador líquido sobre el sustrato. Como se denominó anteriormente, el flujo caótico se puede inducir mediante al menos uno de: el material de partida que fluye sobre el sustrato desde un número de puntos de salida; bajo presión; en un ángulo con el sustrato; desde un número de flujos cruzados, o caer sobre el sustrato.

- 30 Una presión de compresión de desde 5kPa o más, preferiblemente 50 kPa a 50000 kPa o más, tal como desde 100 kPa a 25000 kPa o más, se puede aplicar en esta etapa de compresión opcional adicional, esta actúa para reducir el grosor y el volumen de la matriz fibrosa. La fuerza de compresión se puede aplicar por medio de una prensa estática. Alternativamente, la fuerza de compresión se puede aplicar por medio de un rodillo o correa alimentada continuamente.

- 35 Una presión preferida puede depender de la fracción de volumen final de la fibra requerida. Se puede aplicar a fracciones de volumen bajas de alrededor de 5- 10% de presión de al menos 40N/cm² (400 kPa). Para fracciones de volumen mayor de 30%- 40% se puede aplicar una presión de prensa de 500N/m² (5000kPa) o 25000 kPa o mayor.

Preferiblemente, la etapa curado d) se lleva a cabo simultáneamente o después de cualquier etapa de compresión opcional. Se prefiere que el curado y la compresión ocurran de manera simultánea.

- 40 De manera sorprendente se ha encontrado que comprimir la matriz fibrosa mientras esta contiene humedad (por ejemplo cuando la proporción de fibra a líquido está en el rango de desde 1: 2 a 1: 14) y curar el ligador en sustancialmente el mismo tiempo tiene un efecto ventajoso. En particular, cuando la matriz contiene fibras de carbono, se ha encontrado que después de este tratamiento las propiedades viables indeseables de las fibras de carbono están normalmente asociadas con tratamiento alta presión son, de manera sorprendente, no evidentes o excesivas. No ocurre ruptura de la fibra. Se ha encontrado que una proporción significativa del cuerpo principal de las longitudes de la fibra no se fractura, pulverizan o reducen mediante la aplicación de una fuerza de compresión.

Por lo tanto, en la invención reivindicada, en la etapa d) el ligador se cura mientras se aplica presión. En una realización, se aplica inicialmente presión y luego el ligador se cura mientras que la presión se continúa aplicando.

- 50 Una vez que el ligador se ha curado, la matriz de fibra (con su fracción de fibra a volumen deseado, por ejemplo, de 20% a 30% o más) no podrá relajarse y resortar a un mayor grosor (con una reducción resultante en la fracción de fibra o volumen). Por lo tanto no se requiere continuar aplicando presión una vez que se ha completado la etapa de curado d).

5 Se puede continuar aplicando calor a la matriz de fibra una vez que se ha completado el curado con el fin de secar completamente la matriz. Se puede incrementar a una temperatura en la cual tiene lugar el curado y mantenerse a esa temperatura hasta que la matriz se cura y la temperatura se puede ajustar a una temperatura en la cual ocurre el secado de la matriz. La matriz se puede secar a una temperatura que es de 100°C a 450°C. En una realización preferida la temperatura puede ser de 100°C a 400°C y en una realización más preferida la temperatura es de 250°C a 400°C.

10 El calentamiento de la matriz puede ser por medio de una placa, tal como una placa metálica pesada. Una placa se puede suministrar de un lado solamente de la matriz y se suministra preferiblemente a ambos lados de la matriz. En una realización preferida la temperatura de la matriz se incrementa de manera continua con la temperatura de curado. En una realización preferida la temperatura se eleva a 100°C a 120°C y se mantiene a esta temperatura durante un periodo de tiempo para permitir que el vapor escape de la matriz. El periodo de tiempo puede ser de unos pocos minutos a unas pocas horas. Más particularmente el tiempo puede variar de 5 minutos a 2 horas. El tiempo puede ser dependiente del grosor de la matriz. En una realización preferida en la cual el grosor es 6 mm el tiempo de calentamiento de 100°C a 120°C es de 6 minutos; para una realización en la cual el grosor es 35 mm el tiempo de calentamiento de 100°C a 120°C es una hora.

15 Una presión de 100 kPa a 50000 kPa, tal como desde 100 kPa a 25000 kPa, por ejemplo desde 250 a 750 kPa, se aplica a la matriz de fibra durante la etapa d). La presión aplicada a la matriz de fibra puede ser 50N/m² (500 kPa). Alternativamente, la presión aplicada puede ser 25N/cm² (250 kPa). La presión aplicada puede ser mayor si las fibras son cortas.

20 Se ha encontrado deseable aplicar presión en dos etapas. Una primera etapa reduce la matriz a aproximadamente 50% del grosor comparado con el grosor original (tal como de 40 a 60% del grosor comparado con el grosor original). La presión de desde 100 psi (670 kPa) a 300 psi (2070 kPa), más preferiblemente desde 200 psi (1380 kPa) a 300 psi (2070 kPa), tal como aproximadamente 250 psi (1725 kPa) se puede utilizar en la primera etapa. Preferiblemente se puede utilizar mayor presión en una segunda etapa para lograr una fracción de volumen de fibra creciente. La presión utilizada en esta segunda etapa puede ser de 1000 psi (6890 kPa) a 4000 psi (27600 kPa) psi, tal como desde 1500 psi (10300 kPa) a 3000 psi (20700 kPa). Se ha encontrado que una presión secundaria de 1500 psi (10300 kPa) puede producir una fracción de volumen de fibra en la región de 20- 25% y una presión secundaria de 3000 psi (20700 kPa) puede incrementar la fracción de volumen de fibra a 30 – 33%.

30 En una realización la matriz fibrosa se enfría adicionalmente bajo compresión luego de la etapa de curado d). Sin embargo, no es esencial que la matriz sea enfriada bajo presión atmosférica.

La deposición de las fibras en la etapa b), la formación de una estructura tridimensional en la etapa c) y el curado en la etapa d) más cualquier etapa de compresión o enfriamiento opcional, puede ser un proceso continuo o puede ser un proceso en tandas.

35 Las fibras en el material de partida comprenden fibras de carbono, tal como fibras PAN y/o fibras de carbón de alquitrán y/o fibras de carbón o recicladas. Otros tipos de fibra también pueden estar opcionalmente presentes con las fibras de carbono. Tales tipos de fibras adicionales en el material de partida pueden, por ejemplo, seleccionarse de fibras de metal, fibras de vidrio, PPS, PEEK, fibras de aramida tal como el Kevlar, u otras fibras adecuadas para el uso en aplicaciones de ablación y frenos.

40 En una realización, las fibras seleccionadas de fibras de vidrio, fibras de metal, PPS, PEEK, y fibras de aramida tales como Kevlar comprenden de 0 a 80% en peso de las fibras, tal como desde 0 a 50% en peso. En una de tales realizaciones las fibras de vidrio o metálicas comprenden de 1% en peso a 20% en peso y más preferiblemente de 2% en peso a 10% en peso y más preferiblemente de 3% en peso a 7% en peso de las fibras. En una realización preferida las fibras de metal o vidrio comprenden de 4 a 6% en peso, tal como 5% en peso de las fibras. En una de tales realizaciones preferidas el ligador es un vinil acetato, copolímero de vinil cloruro tal como Mowliith VC600.

45 Preferiblemente 10% en peso o más de las fibras son fibras de carbono, tal como 20% o más, 25% o más, 30% o más, 33% o más, 40% o más, o 50% o más.

Las mezclas de fibra de carbono con otros tipos de fibra en las proporciones en peso desde 1: 4 a 4: 1, por ejemplo, de 1: 3 a 3: 1, tal como desde 1: 2 a 2: 1, pueden, por ejemplo, preverse; incluyendo una proporción de 1: 1.

50 En una realización, el 60% en peso o más de las fibras son fibras de carbono, tal como 70% o más, 80% o más, 90% o más, 95% o más o 99% o más.

En una realización, el 90% o más, tal como el 95% o más, o el 99% o más, de las fibras se seleccionan de fibra de carbono, o fibra de carbono en combinación con una o más fibras de vidrio, fibras de metal, PPS, PEEK, y fibras de aramida tal como Kevlar.

5 En una realización, las fibras en el material de partida puede ser fibra de carbono y se puede aplicar de fibras PAN (poliacrilonitrilo), fibras de carbono de alquitrán o fibras de carbono recicladas. Se ha encontrado de manera sorprendente que las fibras de carbono recicladas se pueden utilizar y se pueden someter a los tratamientos del método sin rupturas perjudiciales a una proporción sustancial de las fibras de carbono. Las fibras de carbono se pueden reciclar de un número de aplicaciones, tal como telas de carbono completamente tejidas, no tejidas, unidireccionales, 2D y 3D, así como también estructuras de compuesto infundidas y conformadas completamente de resina. Las fibras de carbono recicladas se pueden suministrar y utilizar como longitudes de corte específicas o como una mezcla de longitudes seccionadas aleatorias de fibras o como mezclas de estas.

10 Se ha encontrado que el PAN o las fibras de carbono de alquitrán que tengan un diámetro de hasta 20 micrómetros, especialmente de 5 micrómetros a 20 micrómetros, y una longitud de fibra de 1 mm a 60 mm son particularmente adecuados para uso en la invención. Tales fibras se pueden obtener en forma de estopa seccionada del Grupo de carbono SGL, Toho, Tenax y Zoltek. Mas preferiblemente las fibras de carbono tienen un diámetro de 5 micrómetros a 10 micrómetros y más preferiblemente aproximadamente 7 micrómetros.

15 Las fibras en el material de partida también se pueden seleccionar de PPS (polifenil sulfuro), PEEK (poliéter etercetona), fibras de aramida tales como Kevlar, u otras fibras adecuadas para el uso en aplicaciones de ablación y frenos.

20 En una realización se puede suministrar fibra seccionada. La fibra seccionada puede, por ejemplo, ser tan larga como el sustrato o tan profunda como el sustrato. En una realización el sustrato tiene un grosor de 35 mm o menos, y la fibra utilizada es fibra con una longitud de 100 mm o menos. En una realización el sustrato tiene un grosor de 35 mm o menos, y la fibra utilizada es fibra con una longitud de 50 mm o menos. En una realización el sustrato tiene un grosor de 35 mm o menos, y la fibra utilizada es fibra con una longitud de 25 mm o una mezcla de fibras que tienen longitudes de 25 mm y 50 mm.

25 La longitud de fibra máxima en la presente invención puede ser tan larga como 100 mm o posiblemente aún mayor. La longitud de la fibra mínima en la presente invención puede ser tan corta como 1 mm o posiblemente aún más corta.

30 En una realización, la longitud de la fibra máxima en la presente invención puede ser tan larga como 60 mm pero la longitud máxima usualmente será 50 mm. En una realización, las fibras seccionadas se utilizan con longitudes no menores de 1 mm y no mayores de 50 mm; estas pueden involucrar todas las fibras que tengan una longitud simple dentro de este rango o las fibras que tengan una mezcla de dos o más diferentes longitudes dentro de este rango. En particular se puede utilizar una mezcla de fibras seccionadas con longitudes mezcladas, en donde la longitud mínima es 1 mm y la longitud máxima es 50 mm.

35 En algunas realizaciones, por lo tanto, las fibras utilizadas pueden ser una mezcla de fibras que tengan diferentes longitudes, por ejemplo una mezcla de dos o más fibras de diferente longitud en donde las longitudes se seleccionan de 12 mm, 25 mm, y 50 mm. Una mezcla preferida es 50/50 (en pesos) de mezcla de fibras de longitud de 25 mm y 50 mm. Una mezcla alternativa comprende una mezcla aleatoria de fibras de 3 mm de longitud a 12 mm de longitud. Una mezcla de longitudes de fibra seleccionadas puede depender del grosor final deseado de la matriz de fibra.

40 Se cree que se pueden utilizar fibras mayores. Un factor limitante en la longitud de las fibras es el tamaño de un mezclador de bomba o corte utilizado para agitar el recipiente de contención ya que es deseable que las fibras de carbono no se corten en el curso de agitación n en el recipiente de contención. Se cree que el uso de una bomba mayor permitiría el uso de fibras más largas.

También es posible utilizar 100% en peso de una longitud de fibras dada, tal como 100% en peso de fibras de longitud de 3 mm, o 100% en peso de fibras de longitud de 6 mm, o 100% en peso de fibras de longitud de 12 mm, 100% en peso de fibras de longitud de 18 mm, o 100% en peso de fibras de longitud de 25 mm.

45 En otra realización preferida las fibras de carbono tienen un diámetro de 6 micrómetros a 12 micrómetros. La longitud de las fibras se puede seleccionar de 3 mm a 50 mm, por ejemplo de 3 mm a 35 mm.

50 Puede ser ventajoso tener al menos una proporción de las fibras en la matriz de fibra (por ejemplo 5% o más de las fibras, tal como 10% o más de las fibras) en la medida en que las fibras que tengan una longitud que sea al menos la mitad del grosor pretendido de la matriz de fibra final. Tales fibras pueden suministrar soporte sustancial a la matriz de fibra y pueden suministrar una matriz más resistente. Por ejemplo, las matrices de fibra que tengan grosores de 32 mm se pueden producir de fibras que incluyan al menos algunas fibras que tengan una longitud de 16 mm o más, por ejemplo 20 mm de longitud o más, tal como longitudes de 20 a 25 mm. Las matrices de fibra que tengan grosores de 35 mm se pueden producir de fibras que incluyan al menos algunas fibras que tengan una longitud de 17, 5 mm o más, por ejemplo 20 mm de longitud o más, tal como longitudes desde 20 a 25 mm.

Si un grosor deseado es 30 a 35 mm se ha encontrado que es ventajoso utilizar una mezcla de fibras que tengan longitudes de 3 mm a 25 mm.

5 Claramente se entenderá que la procesabilidad de la fibra debe tenerse en mente y las fibras que tengan longitudes por encima de 50 mm pueden ser difíciles de procesar. Por lo tanto, si una matriz que tiene un grosor de aproximadamente 100 mm se desea, el beneficio de tener fibras largas que puedan suministrar soporte sustancial a la matriz de fibra y que puedan suministrar una matriz más resistente pueden ser sobrepasadas en peso por la creciente dificultad de procesar las fibras más largas.

10 Una mezcla particularmente ventajosa de las fibras que se puede utilizar comprende una proporción sustancial (por ejemplo 20% en peso o más, 30% en peso o más, 40% en peso o más) de las fibras más cortas, tal como fibras que tengan una longitud de desde 12 mm a 5 mm, por ejemplo desde 3 mm, y hasta 20% en peso (por ejemplo, de 1 a 20% en peso, tal como desde 5 a 15% en peso) de las fibras más largas, tal como fibras de 20 mm o mayores. La mezcla también puede comprender fibras de longitud intermedia, que tengan una longitud mayor de 5 mm y hasta 20 mm.

En una realización, podría haber:

15 Desde 20 a 60% en peso (por ejemplo de 20 a 55% en peso) de fibras que tengan una longitud de desde 2 mm a 5 mm, desde 20 a 70% en peso (por ejemplo de 30 a 65% en peso) de fibras que tengan una longitud de más de 5 mm y hasta de 20 mm, de 1 a 20% en peso (por ejemplo de 5 a 15% en peso) de fibras que tengan una longitud de desde 20 mm a 50 mm.

20 Se entenderá que si el grosor deseado de la matriz es mayor entonces las fibras más largas se pueden incluir en la mezcla de fibra.

En una realización preferida de la invención se utilizan fibras de carbono recicladas como algunas o todas las fibras. Las fibras de carbono recicladas pueden, por ejemplo, ser seccionadas en longitudes entre 3 mm y 100 mm. En una realización las fibras de carbono recicladas pueden, por ejemplo, ser seccionadas a longitudes entre 3 mm y 25 mm.

25 En una realización, las fibras utilizadas son todas fibras de carbono recicladas. En otra realización, las fibras de carbono PAN se mezclan con fibras de carbono recicladas. Las fibras PAN son preferiblemente una mezcla de fibras de 12 mm y 25 mm.

Las fibras PAN son preferiblemente una mezcla de fibras de 12 mm y 25 mm.

30 La fibra de carbono reciclada se puede obtener de Milled Carbon en el Reino Unido y de CFK Valley Recycling en Alemania. La fibra de carbono reciclada ha mostrado que tiene 90- 95% de las propiedades originales de la fibra de carbono virgen. La fibra de carbono reciclada se puede utilizar para establecer comercialmente aplicaciones de fibras de carbono, reduciendo así el costo del proceso en razón a que la fibra de carbono virgen comanda un mercado de alto precio. Además se produce un compuesto de carbono- carbono más económico y el impacto ambiental en la elaboración de la fibra de carbono proveniente del PAN se reduce en razón a que las fibras se pueden reciclar y reutilizar.

35 Las fibras utilizadas pueden ser una forma única de fibra o pueden ser una mezcla de dos o más tipos de fibra. Una realización preferida es una mezcla de fibra de carbono reciclada y de fibras de aramida tal como Kevlar. El material de partida puede contener una fibra de carbono reciclada que tenga una longitud sencilla o la fibra de carbono reciclada puede ser una mezcla de longitudes. Una mezcla particularmente preferida de fibra de carbono es una mezcla de 3 mm a 12 mm de longitud. La fibra de carbono reciclada y las fibras de aramida se pueden mezclar en una proporción preferida de desde 1: 4 a 4: 1 y una proporción más preferida es 1: 2 a 2: 1. Una proporción particularmente preferida es 1: 1. La proporción se puede determinar mediante las características de desempeño del producto final deseado. Incrementar la proporción de fibra de carbono incrementa la rigidez y la resistencia del producto final mientras que la aramida es adecuada para incrementar las propiedades de resistencia al impacto y resistencia a la ablación.

45 De manera alternativa se pueden utilizar otras mezclas de fibra. Se ha encontrado que, por ejemplo, se pueden utilizar fibras de metal y de vidrio en mezclas con fibras de carbono.

50 La selección de la fibra de partida, la mezcla de la fibra, la uniformidad de la dispersión de la fibra en la solución la longitud de la fibra o la mezcla de las longitudes se puede controlar para seleccionar las propiedades físicas de la matriz fibrosa formada. La matriz se puede producir como una lámina uniformemente densa o puede contener sitios de fibra de carbono aglomerada. Se ha encontrado que la inclusión de fibras mayores, tales como aquellas que tienen una longitud mayor de 18 mm pueden requerir más líquido para dispersar la fibra con el fin de evitar un alto nivel de aglomeración. Se cree que fibras mayores contribuyen a una matriz final más fuerte.

Se incluye un ligador en el material de partida. El ligador se puede seleccionar de cualquier ligador adecuado, y son preferidos los ligadores que son compatibles con los procesos de grafitación y carbonización. El ligador debe ser preferiblemente un ligador que, una vez curado, actúa para adherir las fibras para asegurarlas en la formación de la matriz, o que, una vez curadas forman un sustrato filmico dentro de la matriz de las fibras para asegurarlas en la formación de matriz.

Es deseable que el ligador, particularmente donde el ligador se agrega como una dispersión o emulsión, deben formar un gel o aglomeraciones en el material de partida. El ligador puede formar un gel o aglomeraciones en el material de partida sin la adición de constituyentes adicionales. Alternativamente, puede ser preferible agregar constituyentes adicionales para mejorar las características del material de partida. Por ejemplo puede ser deseable incluir un agente de floculación. Un agente de floculación preferido puede ser dependiente del ligador seleccionado. Alternativamente, puede ser deseable agregar un constituyente que actúe para desestabilizar el ligador en el material de partida y mejore la formación de un gel. Una ventaja de utilizar un ligador que forme un gel o aglomeraciones en el material en el material de partida es que el ligador se mantenga dentro de la matriz formada y no se drene. Alternativamente el ligador se puede agregar en la forma de un polvo tal como ligadores que no se gelifiquen pero queden atrapados dentro de la matriz de fibra de tal manera que ellos no se drenen. Un ligador preferido se puede seleccionar de ligadores epoxi novolac tales como Phenodur VPW 1946 y 1942.

Los ligadores que incorporan especies orgánicas carbonizables bajas en la matriz se pueden utilizar pero son menos preferidos. Tales ligadores incluyen copolímero de uretanos, acrílicos, metacrilatos, estirenos, poliuretano.

Los ligadores más preferidos se pueden seleccionar del grupo que comprende fenoles, poli vinil imidas y poli vinil alcoholes y copolímero de vinil acetato/vinil cloruro. Las poliamidas, PVC, PVDC, y poli vinil sulfonas se pueden utilizar en algunas aplicaciones. Adicionalmente los materiales ligadores tales como el PEEK (poli éter etercetona) poliésteres, polihidroéter y material tipo epoxi se cree que son adecuados. Un poliol funcional hidroxil a base de castor vendido bajo el nombre comercial Bio Polyol por Bioresin de Brooklin, Sao Paulo en Brasil es conocido por ser un agente de unión adecuado para el uso con materiales de carbono y también puede ser adecuado. Se pueden también utilizar epoxi novolac.

Los ligadores preferidos son ligadores orgánicos o ligadores de silano. Los ligadores pueden ser suministrados en un formato seco como fibras o polvos, o se pueden suministrar como soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ligadores utilizados en la forma de fibras o polvos pueden no necesitar la adición de agentes floculantes y agentes desestabilizantes ya que la longitud de la fibra/tamaño del polvo se puede seleccionar para ser mayor que el tamaño del poro de la matriz formada en el sustrato de tal manera que el ligador no fluya hacia afuera de la matriz con el líquido portador.

En una realización, los ligadores fenólicos se prefieren como aquellos que no incorporan especies en la matriz y tienen propiedades de carbonización de alto rendimiento y propiedades de encogimiento bajas. Los ligadores fenólicos compatibles con agua adecuados tales como Durophen 9340 o Durophen FN se puede obtener de Cytec.

Un ligador adecuado también puede ser un látex acrílico.

En otra forma preferida de la invención, el ligador es un ligador de imida altamente carbonizable, tal como Hormide 250 suministrado por HOS Technik en Austria o Ultem suministrado por Ensinger- Hyde como un polvo seco.

En una realización alternativa se puede utilizar un ligador de poli vinil pirrolidona. Los materiales tales como el Sunvidone® suministrado por Sunflower Technology Development Co. Ltd o Luvitec®K17 elaborado por BASF se han encontrado particularmente adecuados.

Es deseable utilizar ligadores altamente carbonizables en razón a que estos pueden reducir el costo asociado con quemar ligadores epoxi y agentes de selección.

Se prefiere que la fibra (especialmente la fibra de carbono) debe ser no encolada, ya que el uso primario de la invención es producir materiales que sean CVD o CVI listos. En contraste, convencionalmente se ha entendido que si la matriz de fibra de carbono va a ser prensada es deseable que la fibra de carbono deba ser encolada con el fin de suministrar un recubrimiento protector para la fibra de carbono mientras que se aplica presión a la matriz.

Preferiblemente, por lo tanto, la fibra de carbono y/o otras fibras mezcladas no son encoladas aunque en alguna realización en la fibra puede ser encolada con un encolado compatible con agua.

Se prefiere en la invención que el ligador sea termofraguable. Un ligador no termofraguable que se ha encontrado como adecuado para el uso con la invención es el Mowlith VC 600 que es un copolímero de vinil acetato, vinil di cloruro. Es deseable que el ligador sea al menos uno de no ablación, compatible con resinas, y resistente a factores ambientales tales como el agua y/o la sal.

El ligador se puede agregar al portador líquido como un líquido o como un sólido. El ligador es preferiblemente estable en el portador líquido pero no tan estable que no se atrape la matriz de fibra en suficiente cantidad para tener un efecto de unión. De forma ventajosa el ligador forma un gel o aglomeraciones de polímero en el portador líquido. Preferiblemente las aglomeraciones son de un tamaño tal que las cadenas de polímero son demasiado grandes para pasar a través de la matriz de fibras formada en el sustrato. El ligador puede ser adecuadamente un ligador que se cure a temperaturas mayores de 70°C, tal como 70 a 450°C, por ejemplo de 100 a 450°C. Preferiblemente, el ligador es estable a una temperatura mayor que la temperatura de curado.

Preferiblemente el ligador se agrega de tal manera que el porcentaje de ligador en el producto final es de 5% a 60% del peso final de la matriz fibrosa seca. Por ejemplo, el porcentaje de ligador en el producto final puede ser de 5% a 30% del peso final de la matriz fibrosa seca, tal como desde 5% a 25%. En una realización preferida el ligador puede comprender de 10% a 20% del peso final de la matriz.

Puede ser deseable incluir otros agentes en el material de partida o agregar tales agentes al material de partida antes de llevar a cabo la etapa b). El o cada agente se puede seleccionar de un grupo que comprende un agente de dispersión, un tensoactivo, un tixotropo o un modificador de viscosidad, el aditivo que desestabiliza el ligador en solución, un agente de floculación, un agente antiespumante. Los ácidos, las bases y las aminas se pueden utilizar como agentes desestabilizantes.

En una realización un material de relleno aditivo en la forma de partícula se puede incluir en el material de partida o agregar al material de partida antes de que se lleve a cabo la etapa b). Tal material de relleno aditivo puede mejorar o el desempeño funcional o las propiedades finales del compuesto.

Los materiales aditivos de relleno se pueden agregar en una cantidad, como un porcentaje en peso de la matriz fibrosa z, de desde 1% a 50%, por ejemplo de 5 a 45%, tal como de desde 10 a 40%. El material de relleno aditivo se puede suministrar como un material seco o en un formato húmedo en la forma de una dispersión o solución.

Los materiales aditivos de relleno adecuados incluyen metales, dióxido de silicio y carbono. Es conocido incluir estos materiales en las preformas no tejidas de la técnica anterior pero se ha requerido un proceso separado para agregarlos después de que la preforma se ha elaborado. Una ventaja del presente método es que la preforma se elabora con el aditivo incorporado en este y sin la necesidad de un proceso de elaboración separado.

En una realización preferida, se agrega dióxido de silicio en una proporción de 10 a 20%, expresado como un porcentaje de peso seco de la sílica al peso de la matriz fibrosa seca. Se puede agregar el dióxido de silicio a la solución como un polvo seco en la forma de sílica ahumada o como una solución tal como sílica coloidal. Tales materiales se pueden obtener WR Grace, Grace Division and EKA Chemicals. Si se utiliza una sílica coloidal es necesario calcular cuanta sílica coloidal es necesaria para suministrar la cantidad requerida de peso seco de sílica en el coloide, con el fin de determinar la cantidad correcta para agregar al portador líquido.

En una realización de la invención se utilizan partículas de carbono como materiales de relleno aditivo. Estas pueden promover la eficiencia de un proceso de pirólisis posterior y pueden reducir el espacio de volumen libre en la esterilla fibrosa. En un proceso de deposición de carbono posterior tal como el CVI se requerirá un depósito de carbono inferior en razón a que el espacio de volumen libre es menor. En una realización preferida se agregan partículas de carbono molidas que tengan un diámetro de 10 micrómetros o menos.

Se desea que los materiales de relleno aditivo tengan un tamaño de partícula de 250 micras o menos. Preferiblemente el tamaño de las partículas del material de relleno aditivo debe ser de 100 micras o menos, mas preferiblemente 100 micras o menos y es más preferido que las partículas aditivas tengan un tamaño de 20 micras o menos.

Preferiblemente el diámetro de las partículas de carbón utilizadas como materiales de relleno aditivo es pequeño, por ejemplo, 100 micras o menos, preferiblemente 50 micras o menos. El uso de partículas de diámetro pequeño limita cualquier impacto de las partículas sobre la compresión de la fibra de la esterilla. Las partículas de carbono pequeño se migran a los poros más grandes en la esterilla en la medida en que se aplica con presión. Consecuente con esta migración cualquier gas, resina o material de fusión líquida tiene que ser sometido a una senda de infusión menos tortuosa.

Además, el uso de partículas pequeñas que tengan un diámetro de 10 micras o menos facilitan una distribución uniforme de las partículas a través de la estructura de la esterilla fibrosa. Adicionalmente, se cree que el uso de partículas pequeñas evita el relleno preferencial de las superficies externas del sustrato. Es importante evitar el relleno de los poros en la superficie externa de la preforma en razón a que si los poros externos se bloquean puede ser necesario retirar el bloqueo de los poros, por medio de maquinado que puede ser costoso, con el fin de suministrar una senda porosa en el cuerpo de la preforma y permitir una carbonización e infusión más efectiva.

La preforma de fibra de la presente invención reivindicada es una preforma de fibra estocástica, la preforma comprende un sustrato no tejido de fibras que tiene una matriz tridimensional estocástica, en donde la preforma tiene fibras dispuestas en las direcciones x, y y z, y estas fibras están orientadas de manera aleatoria. Y en donde las fibras se mantienen juntas en la formación de matriz mediante un ligador curado y en donde las fibras comprenden fibras de carbono.

La preforma de fibra es una matriz de fibra obtenible mediante el método del primer aspecto.

Las fibras en la preforma pueden ser como se describió anteriormente en el primer aspecto. La preforma de fibra comprende fibras de carbono; opcionalmente otros tipos de fibra pueden estar presentes (por ejemplo, fibras de metal, fibras de vidrio, fibras PPS, fibras PEEK, o fibras de aramida tales como fibras de Kevlar) . Preferiblemente, las fibras de carbono tienen un diámetro de 5 micras o más. En una realización preferida las fibras de carbono se seleccionan de PAN, fibra de carbono de alquitrán o fibra de carbono reciclada. Las fibras alternativas que también pueden estar presentes pueden ser fibras PPS o PEEK o de aramida tal como las fibras Kevlar. En algunas realizaciones la fibra puede ser una mezcla de fibras; las fibras mezcladas pueden, por ejemplo, comprender fibra de carbono y fibra de aramida (tal como fibra de Kevlar). Se puede utilizar una proporción en peso desde 1: 4 a 4: 1. Una proporción particularmente preferida es 1: 1. Las fibras (del mismo tipo o mezclas de diferentes tipos) pueden ser de la misma longitud o pueden tener diferentes longitudes.

El ligador en la preforma puede ser del tipo como se describió anteriormente. En una realización preferida, el ligador en la preforma comprende material ligador carbonizable, tal como el ligador fenólico, ligador de imida o ligador de polivinil pirrolidona. El ligador puede, por ejemplo, estar presente en una cantidad de 10% en peso a 20% en peso del peso de la matriz.

En una realización preferida la preforma comprende además un aditivo, que es un material de relleno aditivo en forma de partículas tal como dióxido de carbono o silicio o metales. El material de relleno aditivo puede ser como se describió anteriormente. En una realización el aditivo es carbono en la forma de partículas de carbono molido que tienen un diámetro de 10 micras o menos. Mas preferiblemente el relleno tiene un diámetro de 10 micrómetros a 250 micrómetros y un diámetro de 20 micrómetros a 250 micrómetros se prefiere particularmente. El material de relleno aditivo puede, por ejemplo, ser de 5% en peso a 30% en peso del peso de la matriz. En la medida en que la fracción de volumen de fibra se incrementa, para un grosor dado, el contenido de relleno también se puede incrementar.

En algunas realizaciones la preforma es una estructura monolítica y esta puede resultar de una estructura de formación simple.

La estructura monolítica no tiene múltiples capas. La preforma es estocástica. La preforma puede ser una estructura tridimensional en capas.

La preforma puede tener un grosor de 1 mm a 250 mm. Preferiblemente el grosor puede ser de 1 mm a 50 mm y más preferiblemente de 1 mm a 40 mm.

Un peso base (peso por unidad por área unitaria) de la preforma se puede variar desde 600 g/m² a más de 100000 g/m².

Preferiblemente la preforma contiene 20% o más (tal como 30% o más) vacíos por volumen; preferiblemente esta contenga de 20 a 80% de vacíos, mas preferiblemente de 30 a 70% de vacíos, por ejemplo de 30 a 60% de vacíos por volumen. En una realización la preforma contiene de 40 a 50% vacíos por volumen.

Preferiblemente la preforma tiene una fracción de volumen de fibra de desde 10% a 40% o más (por ejemplo de 20 a 70%) y más preferiblemente de 20% a 40%. En una realización las fibras en la preforma son fibras de carbono PAN y la fracción de volumen de fibra puede ser hasta de 30%. En una realización las fibras son fibra de carbono a base de alquitrán y la fracción del volumen de la fibra puede ser hasta del 40%. En otra realización las fibras son fibras de carbono vírgenes o recicladas y la fracción de volumen de fibra puede ser hasta del 50 o 60% o aún mayor.

Es deseable que la preforma tenga una estructura estocástica 3D adaptada para permitir la infusión de gases y que tenga una matriz de fibra que suministre una matriz resistente. Se ha encontrado que una fracción de volumen inferior al 20% tiene características de resistencia insuficientes para usar en aplicaciones de frenos y que la fracción de volumen de fibra mayor del 40% tiende a bloquear los poros dentro de la estructura y reducir la efectividad del CVI.

La preforma se puede utilizar como un material de matriz con propiedades isotrópicas y como laminas delgadas que son fácilmente manejadas. La preforma se puede utilizar en procesos CVD o CVI.

Las preformas de peso básico pesado de acuerdo con la invención pueden producir unos tableros rígidos. Los tableros pueden ser fácilmente cortados para conformarlos antes de cualquier acondicionamiento en el proceso CVD o CVI. De esta manera, se pueden eliminar los procesos formadores costosos.

5 Las preformas se pueden utilizar en aplicaciones para frenos en aplicaciones de ablación tales como recubrimientos de hornos. Además, las preformas se pueden utilizar para otras aplicaciones de menos demanda.

10 Se ha encontrado que la matriz de fibra se puede utilizar para preparar preformas laminadas. Una o más láminas de matriz se pueden combinar con una capa de fibras de aramida. Preferiblemente dos o más capas de matriz se pueden combinar con una o más capas de fibras de aramida. En una realización la una o más láminas de matriz tienen un grosor de 1 mm. El grosor puede ser de 0,5 mm a 100 mm. Preferiblemente, el grosor puede ser de 0,75 mm a 75 mm. El grosor puede ser de 1 mm a 50 mm. Se ha encontrado que el ligador en la matriz actúa como un adhesivo para las fibras de aramida. Se ha encontrado que el material resultante tiene propiedades ventajosas al ser de peso ligero y tiene una resistencia al impacto alta.

15 Una lámina particularmente preferida ha sido hecha utilizando capas de matriz de fibra formadas de acuerdo con el primer aspecto de la invención y contiene fibras de carbono recicladas laminadas con unas fibras de aramida que contienen capas. En una realización preferida la lámina comprende 3 o más capas. La lámina se puede formar con una capa núcleo de fibra de aramida o con una capa núcleo de fibra de carbono. Las láminas se pueden formar al apilarlas y comprimir las capas utilizando un copolímero. Un copolímero particularmente preferido es el copolímero de vinil acetato/vinil cloruro. Los copolímeros alternativos incluyen metacrilatos, uretanos, poliésteres, PVOH, epóxidos y estirenos.

20 Fibra de carbono seccionada corta se puede utilizar como un relleno entre las capas de la matriz. Alternativamente, los *pre-pregs* tejidos se pueden utilizar entre las capas de matriz. Otras partículas se pueden utilizar tal como SiO₂. Se cree que el SiO₂ no se ha utilizado con sustratos puestos en húmedo y/o no tejidos en el pasado.

La preformas de acuerdo con un segundo aspecto se puede utilizar en aplicaciones de resistentes a la ablación, de alto desempeño, resistentes a la fricción el desgaste y/o la corrosión.

25 La invención suministra, en un cuarto aspecto, el uso de una preforma de acuerdo con el segundo aspecto en la elaboración de un artículo para uso en aplicaciones de alta temperatura, tal como un artículo para uso en frenos o en carcasas de motor de cohete.

30 La invención suministra, en un quinto aspecto, un método para producir un artículo para usar en aplicaciones de alta temperatura, tal como un artículo para uso en frenos o en carcasas de motor de cohete, el método comprende las etapas de:

i) suministrar una preforma de acuerdo con el segundo aspecto;

ii) llevar a cabo un proceso CVD o CVI en la preforma.

En una realización, la etapa (i) se puede lograr al llevar a cabo un método de acuerdo con el primer aspecto.

35 En una realización, la etapa (ii) se puede lograr mediante pirolisis. Esta puede involucrar deposición de vapor químico mediante hidrocarburos y gas, o infusión mediante resina termo endurecible, o impregnación de líquido mediante alquitrán o materiales de silicóna líquida.

La invención también suministra, en un sexto aspecto, un artículo para uso en aplicaciones de alta temperatura, tal como un artículo para uso en frenos o en carcasas de motor de cohete, que comprende una preforma de acuerdo con un segundo aspecto.

40 El artículo se puede obtener mediante el método del quinto aspecto.

En una realización, el artículo es un recubrimiento de zapata de freno.

Las características preferidas del primer aspecto de la invención se entenderán para aplicarlas también, cuando sea adecuado, al segundo y sexto aspectos de la invención.

45 La invención se describirá ahora adicionalmente por vía de ejemplo solo con referencia a los siguientes ejemplos y dibujos en los cuales:

La Figura 1 es un esquema de un sistema de prueba de laboratorio;

La Figura 2 es una ilustración de un sistema de producción;

La Figura 3 es una ilustración de un sistema de producción alternativo que utiliza un múltiple de varios vacíos, y

La Figura 4 es una ilustración de un sistema de producción alternativo que tiene un flujo caótico sobre el sustrato.

5 En la Figura 1 un material de partida que comprende la suspensión 1 formada de un portador líquido, ligado a fibras de carbono se vierte y cae desde un recipiente 2 sobre un sustrato que comprende una malla 4 localizada en la base de un molde 6. La pared del molde 8 circunda la malla 4 y el flujo caótico del material de partida se presenta en el molde 6. El material portador líquido se drena a través de la malla 4 y hacia el drenaje 10. Se aplica una fuerza de vacío al drenaje 10.

10 La Figura 2 ilustra un sistema de producción en el cual el material de partida se prepara en un recipiente de contención 12 que tiene un mezclador de corto 14 que agita el material de partida. El material de partida fluye hacia afuera del recipiente de contención por medio de la salida 16 a través del tubo 18 y hacia el múltiple 20. El material de partida se dispersa en el múltiple y se drena desde la salida del múltiple 22 hacia un molde 24. En esta realización el múltiple se suministra con 8 salidas del múltiple y el material de partida drena hacia el molde 24 bajo gravedad. El múltiple se ubica aproximadamente al menos 100 cm por encima del sustrato de malla 26 ubicado en la base del molde 24. El material de partida fluye hacia el molde 24 desde las 8 salidas del múltiple 22, y las contracorrientes y flujos cruzados se configuran dentro del material de partida en el molde creando un flujo caótico en este y formando una matriz estocástica tridimensional.

20 El portador líquido se drena desde el molde a través de un canal de drenaje 28. Se aplica a una fuerza de vacío mediante un vacío 30. El sustrato de malla 26 se retira del molde 24 y se mueve por medio de un transportador 31 a una prensa donde la preforma se puede colocar bajo presión y calentar para curar la preforma.

25 La Figura 3 ilustra un sistema de producción alternativo que utiliza un múltiple de diverso vacío 40 que drene al portador líquido del sustrato. El sistema es casi el mismo que el sistema de producción descrito con referencia a la Figura 2. El sistema comprende un recipiente de contención 42 que contiene las fibras dispersadas. El material de partida se puede calentar antes de ser contenido en el recipiente de contención o el contenido se puede calentar. El material de partida se retira del recipiente de contención por medio de un tubo 44 y una bomba 46 controla la remoción del material de partida. El material de partida fluye hacia el molde 48 y cae hacia un sustrato 50 ubicado en la base del molde 48. Se entenderá que la bomba 46 puede bombear el material de partida hacia el molde 48 bajo presión. U múltiple de arrastre 40 se ubica por debajo del sustrato 50 y tiene varios puntos de arrastre 52 que conducen a un drenaje central 54. El suministro de varios puntos de arrastre 52 en el múltiple de vacío 40 crea un número de flujos de portador líquido a través de la matriz depositada en el sustrato y forma una estructura de matriz de fibra tridimensional.

35 La Figura 4 ilustra una realización alternativa de un sistema de producción en el cual el múltiple 60 se alimenta desde un recipiente de contención por medio de una alimentación de gravedad o una bomba. El múltiple 60 tiene un número de salida 62. De estas ocho salidas 62 están dispuestas a suministrar el material de partida verticalmente al sustrato 64 ubicado en la base de un molde 66. Las salidas adicionales del múltiple 60 se conectan a los lados 68 del molde 66.

Ejemplos

40 Todos los ejemplos se prepararon utilizando el proceso de la invención, con el material de partida comprendiendo el portador líquido establecido, las fibras y el ligador siendo pasadas sobre el sustrato con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, una matriz de fibra tridimensional que se forma en el ligador es curada.

Ejemplo 1

Se preparó una muestra de 0,0968m² utilizando el proceso de la invención.

Se preparó el material de partida utilizando:

- 45 ● 480g de una muestra de fibra (50% en peso de fibra de carbono 25 mm y 50% en peso de fibra de carbono de 50 mm).
- 12 kg de agua
- 120g de ligador (sistema ligador basado en acrílicos)

Este material de partida fue depositado sobre un sustrato de malla con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, y luego someterlo a una fuerza de vacío aproximadamente 550 torr antes de ser calentadas a una temperatura de 170°C bajo una fuerza de compresión de 700 kPa (70N/cm²)

5 Se produjo una lámina de 10.2 mm de grosor, con un volumen de fibra de 23% y un peso base de 4000 g/m². Un contenido de vacío de aproximadamente 69% estaba presente en el producto de este ejemplo.

Ejemplo 2

Una muestra adicional se preparó utilizando los mismos métodos y materiales que en el Ejemplo 1. Sin embargo, se agregó 30% en peso de sílica coloidal al material de partida.

10 La fracción de volumen de fibra final en este caso fue del 26%, con un grosor de 8, 12 mm y un peso base de 3650 g/m². El contenido de vacío de aproximadamente 60% estaba presente en el proyecto de este ejemplo.

Ejemplo 3-8

En todos estos ejemplos, se produjo un producto final en tandas de 10kg, 20 kg o 30 kg.

Ejemplo 3

Se preparó un material de partida utilizando:

15 ● mezcla de fibra virgen PAN (40% en peso con largo de 3 mm; 30% en peso con largo de 6 mm; 25% en peso con largo de 12 mm; 5% en peso con largo de 25 mm)

● ligador de polivinilo (PVOH)

● agua

No se agregó relleno.

20 Se utilizó un alimento de bomba para presurizar el material de partida, para dar un número Reynolds para este alimento de más de 4000. De este material de partida se pasó sobre un sustrato de malla, con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, y luego someterlas a una fuerza de vacío de aproximadamente 600 torr, antes de esto se calentó a una temperatura de 180°C bajo una fuerza de compresión de aproximadamente 1200 kPa (120N/cm²)

La matriz de fibra producida comprendió:

25 ● fibra de carbono 80% en peso

● ligador de PVOH 20% en peso

Se preparó una preforma que tiene un tamaño de 650 mm x 650 mm y un grosor de 16 mm a 32 mm. El peso base fue de 12200 g/m² a 13200 g/m².

30 La fracción de volumen de fibra para un producto con grosor de 32 mm fue de 23% a 24%. El contenido de vacío de aproximadamente 70% estaba presente en este producto.

La fracción del volumen de fibra para un producto con grosor de 16 mm fue de 49%. El contenido de vacío de aproximadamente 37,5% estaba presente en este producto.

Ejemplo 4

Se preparó un material de partida utilizando:

35 ● una mezcla de fibra virgen PAN (40% en peso longitud 3 mm; 30% en peso 6 mm, 25% en peso longitud 12 mm; 5% en peso longitud 25 mm).

● ligador de polivinilo (PVOH)

● agua

No se agregó relleno

5 Se utilizó un alimento de bomba para presurizar el material de partida, para dar un número Reynolds para este alimento de más de 4000. El material de partida se pasó sobre un sustrato de malla, con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, y luego someterla a una fuerza de vacío de aproximadamente 600 torr antes de ser calentada a una temperatura de 180°C bajo una fuerza de compresión de 1200 kPa (120N/cm²).

Se produjo una matriz de fibra que comprendió:

- fibra de carbono 85% en peso
- ligador de PVOH 15% en peso.

10 Se preparó una preforma que tiene un tamaño de 500 mm x 500 mm y un grosor de 16 mm a 32 mm. El peso base fue de 12200 g/m² a 13200 g/m².

La fracción de volumen de fibra para un producto con grosor de 32 mm fue del 23% al 24%. Un contenido de vacío de aproximadamente 71,5% estaba presente en este producto.

La presión de volumen de fibra para un producto con grosor de 16 mm fue al 49%. Un contenido de vacío de aproximadamente 39% estaba presente en este producto.

15 **Ejemplo 5**

Se preparó un material de partida utilizando:

- 100% de carbono reciclado (mezcla aleatoria de longitudes de fibra entre 3 y 12 mm)
- ligador de polivinilo (PVOH)
- agua

20 • un relleno de carbono molido, que tiene un tamaño de diámetro de partícula máximo de 50µm, suministrado como una expresión en un portador líquido con un ligador de PVP.

25 Se utilizó un alimento de bomba para presurizar el material de partida, para dar un número Reynolds para este alimento de más de 4000. Este material de partida se pasó sobre un sustrato de malla, con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, y luego someterlo a una fuerza de vacío de aproximadamente 700 Torr, antes de ser calentado a una temperatura de 180°C bajo una fuerza de compresión de 1400 kPa (140N/gm²)

La matriz de fibra producida comprendida

- fibra de carbono 70% en peso
- ligador de PVOH 10% en peso
- carbono molido 15% en peso
- ligador de PVP 5% en peso.

30 Se preparó una preforma que tiene un tamaño de 500 mm x 500 mm y un grosor de 32 mm. La fracción del volumen del fibra fue del 23 al 24% y el peso base fue de 12200 g/m² a 13200 g/m². El contenido de vacío de aproximadamente 69% estaba presente en este producto.

Ejemplo 6

35 Se preparó un material de partida utilizando:

- muestra de fibra virgen PAN (25% en peso longitud 3 mm, 25% en peso longitud 6 mm; 35% en peso, longitud 12 mm; 15% en peso longitud 25 mm)
- ligador de polivinilo (PVOH)

- agua

- un relleno de carbono molido, que tiene un tamaño de diámetro de partícula máximo de 50 μm , suministrado como una dispersión en un portador líquido con in ligador PVP.

5 Se utilizó un alimento de bomba para presurizar el material de partida, para dar un número Reynolds para este alimento de más de 4000. Este material de partida se pasó sobre un sustrato además, ya, con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, y luego someterlo a una fuerza de vacío de aproximadamente 700 torr, antes de ser calentado a una temperatura de 180°C bajo una fuerza de compresión de 1400 kPa (140N/cm²)

La matriz de fibra producida comprendida

- fibra de carbono 70% en peso
- 10
- ligador de PVOH 10% en peso
 - carbono molido 15% en peso
 - ligador PVP 5% en peso.

15 Se preparó una preforma que tiene un tamaño de 500 mm x 500 mm y un grosor de 32 mm. La fracción de volumen de fibra fue de 23% a 24% y el peso base fue de 12200 g/m² a 13200 g/m². El contenido de vacío de aproximadamente 69% estaba presente en este producto.

Ejemplo 7

Se preparó una preforma que tiene un tamaño de 500 mm x 500 mm y un grosor de 6 mm.

Variante A

Se preparó material de partida utilizando:

- 20
- mezcla de fibra virgen PAN (40% en peso longitud 3 mm; 30% en peso longitud 6 mm; 25% en peso longitud 12 mm; 5% en peso longitud 25 mm).
 - Ligador de polivinilo (PVOH)
 - agua

25 Se utilizó un alimento de bomba para presurizar el material de partida, para dar un numero Reynolds para este alimento de más de 4000. Este material de partida se pasó sobre un sustrato además, con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, y luego someterlo a una fuerza de vacío de aproximadamente 600 torr, antes de ser entonces calentado a una temperatura de 170°C bajo una fuerza de compresión de 2600 kPa (260N/cm²).

La fracción del volumen de fibra fue aproximadamente 30% y el peso base fue de 2550 g/m² a 3100 g/m². Un contenido de ácido de aproximadamente el 65% estaba presente en este producto.

30 Variante B

Se preparó material de partida utilizando:

mezcla de fibra virgen PAN (40% en peso de fibra de 3 mm, 30% en peso de fibra de 6 mm, 25% en peso de fibra de 12 mm, 5% en peso de fibra de 25 mm) más partícula de carbono molido;

- ligador de polivinilo PVOH
- 35
- agua

- un relleno de carbono molido que tiene un tamaño de diámetro de partícula máxima de 50 μm , suministrado como una dispersión en un portador líquido con un ligador PVP

Se utilizó un alimento de bomba para presurizar el material de partida, para dar un número Reynolds para este alimento de más de 4000. El material de partida se pasó sobre un sustrato de malla, con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, y luego se sometió a una fuerza de vacío de aproximadamente 700 torr, antes de ser calentada a una temperatura de 180°C bajo una fuerza de compresión de 2400 kPa (240N/cm²).

- 5 La fracción de volumen de fibra fue aproximadamente 30% y el peso base fue de 2500 g/m² a 3100 g/m². Un contenido de vacío de aproximadamente 60% estaba presente en este producto.

La matriz de fibra producida comprendió:

- fibra de carbono 70% en peso
- ligador de PVOH 10% en peso
- 10 ● carbono molido 15% en peso
- ligador PVP 5% en peso.

Ejemplo 8

Se preparó una preforma que tiene un tamaño de 500 mm x 500 mm y un grosor de 35 mm o 17, 5 mm.

Variante A.

- 15 Se preparó un material de partida utilizando:

- 100% de fibra de carbono reciclada (mezcla aleatoria de longitudes de fibra entre 3 y 12 mm)
- ligador de polivinilo (PVOH)
- agua

No se utilizó relleno

- 20 Se utilizó un alimento de bomba para presurizar el material de partida, para dar un número Reynolds para este alimento de más de 4000. El material de partida se pasó sobre un sustrato de malla, con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, y luego someterla a una fuerza de vacío de aproximadamente 700 torr, antes de ser entonces calentada a una temperatura de 180°C bajo una fuerza de compresión de 2600 kPa (260 N/cm²)

La matriz de fibra producida comprendió:

- 25 ● fibra de carbono 85% en peso.
- ligador PVOH 15% en peso.

La fracción de volumen de fibra fue aproximadamente 30% y el peso base fue de 14900 g/m² a 17900 g/m². Un contenido de vacío de aproximadamente 65% estaba presente en el producto con grosor de 35 mm,

Variante B

- 30 Se preparó un material de partida utilizando:

- mezcla de fibra de carbono reciclada (muestra aleatoria de longitudes de fibra entre 3 y 12 mm)
- ligador de polivinilo (PVOH)
- agua
- 35 ● Un materia de relleno que comprende carbono molido que tiene un tamaño de diámetro de partícula máximo de 50 µm, suministrado como una dispersión en un portador líquido con un ligador PVP.

Se utilizó un alimento de bomba para presurizar el material de partida, para dar el número Reynolds para este alimento de más de 4000. Este material de partida se pasó sobre un sustrato de malla, con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, y luego se sometió a una fuerza de vacío de aproximadamente 600 torr, antes de ser entonces calentada a una temperatura de 170°C bajo una fuerza de compresión de 2400 kPa (240N/cm²)

5 La matriz de fibra producida comprendió

- fibra de carbono 60% en peso
- ligador PVOH 10% en peso
- relleno de carbono molido 25% en peso
- ligador PVP 5% en peso.

10 La fracción de volumen de fibra fue de aproximadamente 30% y el peso base fue de 14900 g/m² a 17900 g/m². Un contenido de vacío de aproximadamente 57, 5% estaba presente en el producto con grosor de 35 mm.

Ejemplo 9

Se preparó una preforma que tiene un tamaño de 500 mm x 700 mm y un grosor de 3 mm o 17 mm.

Se preparó un material de partida utilizando:

- 15
- 100% de fibra de carbono reciclada (mezcla aleatoria de longitudes de fibra entre 3 y 100 mm)
 - ligador de copolímero del vinil acetato/vinil cloruro (un Mowlith VC600)
 - agua

No se utilizó relleno

20 Este materia de partida cayó desde una altura sobre un sustrato de malla, con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, y luego se sometió a una fuerza de vacío de aproximadamente 700 torr, antes de ser entonces calentada a una temperatura de 180°C bajo una fuerza de compresión de 2600 kPa (260N/cm²)

La matriz de fibra producida comprendió

- fibra de carbono 70% en peso
- ligador 30% en peso

25 Este primer producto hecho tuvo un peso base de 16000 g/m² y un grosor de 17 mm. La fracción de volumen de fibra fue de 52% y la fracción de vacío fue de 23%.

El segundo producto hecho tuvo un peso base de 2000 g/m² y un grosor de 3 mm. La fracción de volumen de fibra fue de 36% y la fracción de vacío 40%.

Ejemplo 10

- 30 Se produjo material laminado utilizando una matriz de fibra formada de acuerdo con la invención. Un sustrato que tiene un peso base de fibra total de 300 g/m² se formó de tres capas. Una porción superior e inferior de la lámina fue de 1000 g/m² formada de fibras de aramida seccionadas de 6 mm (Kevlar). Un núcleo de la lámina se formó de un sustrato de 1000 g/m² formado de fibra de carbono reciclada de longitudes de fibra entre 3 mm y 12 mm. El núcleo se formó de acuerdo con el método establecido anteriormente (en el ejemplo 9). Las capas se apilaron y presionaron
- 35 utilizando copolímero de vinil acetato/vinil cloruro (Mowlith VC 600) a 10% de adición a una temperatura de 170°C. Las capas que comprenden las fibras Kevlar también se formaron de acuerdo con la invención. La lamina tuvo una fracción de volumen de fibra final de alrededor de 30% y una fracción de vacío de alrededor de 68%.

Ejemplo 11

5 Una versión alternativa del material de lámina se formó utilizando un sustrato de peso base de fibra total de 1000 g/m² formado utilizando carbono reciclado de longitudes entre 3 mm y 23 mm y hecho de acuerdo con el método establecido anteriormente (en el Ejemplo 9) como una capa superior y una capa inferior. Se utilizó una capa núcleo formada de fibras de aramida seccionadas de 6 mm (Kevlar). La capa núcleo tuvo un peso base de fibra total de 1000 g/m². El material laminado se formó al apilar y presionar utilizando un copolímero de vinil acetato/vinil cloruro (Mowlith VC 600) a 10% de adición y se curó a 170°C. El material de lámina tuvo un peso base de fibra total de 3000 g/m² y una fracción de volumen de fibra de aproximadamente 30% y una fracción de vacío de aproximadamente 68%.

Ejemplo 12

10 La matriz de fibra se formó utilizando una mezcla de fibras. En este ejemplo fibras seccionadas de Kevlar de 6 mm y fibra de carbono reciclada que tiene una longitud seccionada de 3 mm a 12 mm se mezcló en una proporción de 1: 1 (proporción en peso) de fibras de carbono recicladas y fibras de Kevlar. Se utilizó el método del Ejemplo 9. El material de fibra se presionó y se curó con un 10% de Mowlith VC 600 ligador de vinil acetato/vinil fluoruro para dar una fracción de volumen de fibra de alrededor del 30% y una fracción de vacío de alrededor de 68%.

15 Se cree que las variantes de mezcla de fibra de aramida, como se muestran en los ejemplos 10- 12, puede ser particularmente útil para aplicaciones de fricción y balísticas.

Ejemplo 13

Se formó una matriz de fibra utilizando fibra de carbono virgen. El material que se combinó con agua para suministrar el material de partida fue:

- 20
- fibra de 3 mm- 30% en peso
 - fibra 6 mm – 20% en peso
 - fibra 12 mm- 15% en peso
 - fibra 25 mm – 5% en peso
 - ligador de copolímero de vinil acetato /vinil cloruro (Mowlith VC600) – 30% en peso

25 Se pasó el material de partida a un sustrato de malla, ubicado en un molde, por vía de un múltiple que tiene una entrada simple y ocho salidas. El material de partida cae hacia el múltiple por vía de su entrada simple y drena desde las ocho salidas del múltiple hacia el molde. El múltiple se ubica por encima del sustrato de malla con el fin de que la suspensión caiga desde una altura sobre el sustrato de malla.

30 El material de partida se pasó sobre el sustrato de malla, con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato, y se sometió a una fuerza de vacío de aproximadamente 700 torr, antes de ser entonces calentada una temperatura de 180°C bajo una fuerza de compresión de 2600 kPa (260 N/m²)

Se presionó una lámina de 16000 g/m² hasta un grosor de 13, 5 mm para dar una fracción de volumen de fibra de aproximadamente 66% y una fracción de vacío de aproximadamente 30%.

Ejemplo 14

35 Se formó una matriz de fibra utilizando fibra de carbono reciclada. El material que se combinó con agua para suministrar material de partida fue:

- carbono reciclado aleatorio seccionado (longitudes entre 3 mm – 12 mm) – 70% en peso.
- ligador de copolímero de vinil acetato / vinil cloruro Mowlith VC600)- 30% en peso.

40 El material de partida se pasó a un sustrato de malla, ubicado en un molde por vía de un múltiple que tiene una entrada simple y ocho salidas, el material de partida cae hacia el múltiple por vía de su entrada simple y drena desde las ocho salidas del múltiple hacia el molde. El múltiple se ubica por encima del sustrato de malla de tal manera que la suspensión cae sobre el sustrato de malla.

ES 2 522 115 T3

Este material de partida se pasó sobre el sustrato de malla, y se sometió a una fuerza de vacío de aproximadamente 700 torr, antes de ser entonces calentado a una temperatura de 180°C bajo una fuerza de compresión de 2600 kPa (260 N/m²).

5 Se presionó una lámina de 16000 g/m² hasta un grosor de 13,5 mm para dar una fracción de volumen de fibra en aproximadamente 66% y una fracción de vacío de aproximadamente 30%.

Pruebas de ligador

Se han experimentado un número de diferentes ligadores con su utilidad comparada. Sigue una tabla que muestra el resumen de los resultados. En la Tabla FBW es el peso en base de fibra en gramos por metro cuadrado y VF es la fracción de volumen de fibra.

Tipo Químico	Tipo de ligador	Receta	FBW hecho	% de Percol Utilizado	Entrada de Ligador %	Salida de Ligador %	VF Posible	Comentarios
Acrílico Carboxilado	Aquaset 150 de Rohm and Hass	Adición Prensa 180C	1000	0	20	0	0	
Acrílico Carboxilado	Aquaset 150 de Rohm and Hass	Adición Prensa 180C	1000	0	40	0	0	
Acrílico Carboxilado	Aquaset 150 de Rohm and Hass	Adición + Flocced con Percol Prensa 180C	1000	300	50	0	0	
Acrílico Carboxilado	Aquaset 150 de Rohm and Hass	Adición + Flocced con Percol Prensa 180C	1000	100	50	0	0	
Vinil Acetato /Vinil Cloruro	Mowith VC600 de Celanese	Adición Prensa 180C	1000	0	20	0	0	
Vinil Acetato /Vinil Cloruro	Mowith VC600 de Celanese	Adición Prensa 180C	1000	0	40	0	0	
Vinil Acetato /Vinil Cloruro	Mowith VC600 de Celanese	Adición + Flocced con Percol Prensa 180C	1000	300	20	15	27	Sin relajación o suavizamiento después de 24 horas sumergida en agua – cubierta para tormenta adecuada
Vinil Acetato /Vinil Cloruro	Mowith VC600 de Celanese	Adición + Flocced con Percol Prensa 180C	1000	300	40	35	30	Sin relajación a 430C; 450C totalmente relajada – adecuada para procesos CVI
Vinil Acetato /Vinil Cloruro	Mowith VC600 de Celanese	Adición + Flocced con Percol Prensa 180C	6000	300	25	15	31-35	Hecha 10 – 11 mm grosor = 31/35% VF
Acrílico de Estireno	Vinacril 7179 de Celanese	Adición + Flocced con Percol Prensa 180C	1000	300	20	18	30+	Relajada a 400C – no adecuada para procesos CVI

(continuación)

Tipo Químico	Tipo de ligador	Receta	FBW hecho	% de Percol Utilizado	Entrada de Ligador %	Salida de Ligador %	VF Posible	Comentarios
Acrílico de Estireno	Vinacril 7179 de Celanese	Adición + Flocced con Percol Prensa 180C	1000	300	40	35	30+	Sin relajación o suavizamiento después de 24 horas sumergida en agua – cubierta adecuada para tormenta
Acrílico de Estireno	Vinacril 7179 de Celanese	Adición + Flocced con Percol Prensa 180C	6000	300	25	20	30+	
Acrílico Carboxilado	Aquaset 150 de Rohm and Hass	Adición + Flocced con Percol Prensa 1000% 180C	1000	1000	100	0	0	no es posible necesitar ion Ca
Bismaleimida	Compimida P500 de Evonik	Adición + Flocced con Percol Prensa 180C	1000	0	30	0	0	No es posible con proceso de agua arrastrada
Epoxi/Novolac	VPW 1946 de Fenodur	Agregado Antes de la Fibra y luego Agregada la Fibra y entonces el Percol Prensa 180C	1000	200	30	7.5	16	El Percol trabajó bien pero 200% no suficiente – 7.5% de ligador producido VF
Epoxi/Novolac	VPW 1946 de Fenodur	Agregado Antes de la Fibra y luego Agregada la Fibra y entonces el Percol Prensa 180C	1000	300	30	15	18	
Epoxi/Novolac	VPW 1946 de Fenodur	Agregado Antes de la Fibra y luego Agregada la Fibra y entonces el Percol Prensa 180C	1000	400	30	15	20	
Epoxi/Novolac	VPW 1946 de Fenodur	Agregado Antes de la Fibra y luego Agregada la Fibra y entonces el Percol Prensa 180C	1000	600	30	22.5	23	
Epoxi/Novolac	VPW 1946 de Fenodur	Agregado Antes de la Fibra y luego Agregada la Fibra y entonces el Percol Prensa 180C	1000	1000	35	35	32+	Prensa 200C arrancó a elaborar material café indicando el ligador comenzó a descomponerse

(continuación)

Tipo Químico	Tipo de ligador	Receta	FBW hecho	% de Percol Utilizado	Entrada de Ligador %	Salida de Ligador %	VF Posible	Comentarios
Epoxi/Novolac	VPW 1946 de Fenodur	Agregado Antes de la Fibra y luego Agregada la Fibra y entonces el Percol Prensa 200C	1000	800	35	18	17	Prensa 200C trabajo fino – podría ir a 230C
Epoxi/Novolac	VPW 1946 de Fenodur	Agregado Antes de la Fibra y luego Agregada la Fibra y entonces el Percol Prensa 200C	1000	900	35	20	21	Prensa 200C trabajo fino – podría ir a 230C
Epoxi/Novolac	VPW 1946 de Fenodur	Agregado Antes de la Fibra y luego Agregada la Fibra y entonces el Percol Prensa 200C	1000	1000	35	17	21	Prensa 200C trabajo fino – podría ir a 230C
Epoxi/Novolac	VPW 1946 de Fenodur	Agregado Antes de la Fibra y luego Agregada la Fibra y entonces el Percol Prensa 200C	1000	1200	35	22.5	23	Prensa 200C trabajo fino – podría ir a 230C
Polieter/Poliuretano	Impranil	Adición + Flocced con Percol 1000% Prensa 180C	1000	1000	30	0	0	No es posible necesitar diferente Floc?
Polieter/Uretano	Baybond	Adición + Flocced con Percol 1000% Prensa 180c	1000	1000	30	22	12	Suave y similar a caucho
Acrílico	Fulutex PD2163	Adición + Flocced con Percol 1000% Prensa 180c	1000	1000	30	30	22	
Acrílico	Fulutex PD2163	Adición + Flocced con Percol 500% Prensa 180c	1000	500	30	27	18	
Acrílico	Fulutex PD2163	Adición + Flocced con Percol 250% Prensa 180c	1000	250	30	22	15	
Acrílico	Fulutex PD2163	Adición + Flocced con Percol 125% Prensa 180c	1000	125	30	10	10	
Acrílico	Fulutex PD2163	Adición + Flocced con Percol 700% Prensa 180c	6000	700	30	30	32	Excelente ligador duro – fácil de utilizar y floc ALTO VF Posible

(continuación)

Tipo Químico	Tipo de ligador	Receta	FBW hecho	% de Percol Utilizado	Entrada de Ligador %	Salida de Ligador %	VF Posible	Comentarios
Polieter Uretano	PU405 de Baybond	Adición + Flocced con Percol 200% Prensa 180C	1000	200	30	30	23	Ligador suave
Poliuretano	XP2596 de Baybond	Adición + Flocced con Percol 200% Prensa 180C	1000	200	30	30	25	Más duro que PU pero aun suave
Epoxi/Novolac	VPW1946de Fenodur	Para pulpear 5g de ácido 1.7Ph 95g de agua en fibra de carbono, luego se agregaron 25% de sólidos, mezcla larga	1000	1000	25	20	32+	Prensa 200C inicio regalando material café indicando iniciando que el ligador empezó a descomponerse
Epoxi/Novolac	VPW1946de Fenodur	Para pulpear 3g de ácido 1.7Ph 95g de agua en fibra de carbono, luego se agregaron 25% de sólidos, mezcla larga	1000	1000	25	22	32+	Presa 200C inicio regalando material café indicando que el ligador empezó a descomponerse

5 De los anteriores resultados se puede ver que el acrílico carboxilatado con percol no formó en este ensayo una matriz adecuada para fracciones con volumen de fibra alta. Sin embargo, se cree que un agente desestabilizante alternativo formaría un gel adecuado en el material de partida y mejora los resultados logrados para las aplicaciones que requieren una fracción de volumen de fibra alta. Se han logrado resultados mejorados con el uso de sulfato de calcio como un aditivo desestabilizante, originando la gelificación y mejorando la recogida de polímero en el sustrato.

Se puede ver que el ligador acrílico en la forma de Fulatex suministró excelentes resultados con una fracción alta de volumen de fibra logable.

10 Como se discutió anteriormente, el ligador se selecciona para ser estable a una temperatura mayor de la temperatura de curado. En los ejemplos que utilizan Fenodur 1946 y calentando a 200°C las pruebas indican que el material ligador está comenzando a descomponerse a esta temperatura. Sin embargo, la cura a 180°C satisfactoria y no descompone el material ligador.

Se puede ver que el ligador seleccionado puede contribuir con las características del producto final y así la selección del ligador posibilita las características del producto para ser hechas a la medida en términos de manejo y rigidez.

15 Se puede ver de los ejemplos que, entre otros, se pueden obtener particularmente buenos resultados para los productos donde una cualquiera de las siguientes realizaciones se utiliza:

- dejar caer el material de partida a una distancia sobre el sustrato más aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato;
- pasar el material de partida sobre el sustrato desde una pluralidad de puntos de salida más aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato;
- 20 - suministrar el material de partida al sustrato a una presión más aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato.

REIVINDICACIONES

1. Un método para elaborar una matriz de fibra, el método comprende
 - a) suministrar un material de partida que comprende portador líquido, fibras y ligador, en donde las fibras comprenden fibras de carbono;
 - b) pasar el material de partida sobre el sustrato con el fin de depositar las fibras sobre el sustrato;
 - c) formar una matriz de fibra tridimensional estocástica, en donde la matriz tiene fibras dispuestas en las direcciones x, y y z, y estas fibras se orientan de manera aleatoria; y
 - d) curar el ligador;
- 10 en donde el método comprende curar el ligador al aplicar calor mientras se aplica una presión de desde 100 kPa a 50000 kPa, y en donde la presión se aplica a la matriz fibrosa mientras que la matriz contiene humedad con una proporción de fibra de líquido de desde 1: 2 a 1: 14.
2. Un método de acuerdo a la reivindicación 1 en donde el 10% en peso o más de las fibras son fibras de carbono.
3. Un método de acuerdo a la reivindicación 1 o reivindicación 2 en donde la matriz tridimensional se forma al:
 - 15 i) aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato; o
 - ii) crear un flujo caótico del material de partida sobre el sustrato, o
 - iii) crear un flujo caótico de material de partida sobre el sustrato y aplicar una fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato.
- 20 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, opción ii) o iii) en donde el flujo caótico del material de partida sobre el sustrato se crea mediante al menos uno de:
 - i) dejar caer el material de partida a una distancia sobre el sustrato;
 - ii) pasar el material de partida sobre el sustrato desde una pluralidad de puntos de salida;
 - iii) suministrar el material de partida al sustrato a una presión.
- 25 5. Un método de acuerdo a la reivindicación 3, opción i), o iii), o una cualquiera de las reivindicaciones dependientes de esta, en donde la aplicación de la fuerza de vacío a las fibras sobre el sustrato comprende suministrar múltiples puntos de arrastre de vacío corriente abajo del sustrato.
6. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde la fibra no está encolada.
- 30 7. Un método de acuerdo a cualquier reivindicación precedente en donde (i) las fibras comprenden fibras de carbono y una o más fibras de metal, fibras de vidrio, fibras PPS, fibras PEEK, fibras de aramida o (ii) las fibras consisten esencialmente de fibras de carbono.
8. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el método comprende además la etapa de:
 - (a) llevar a cabo un proceso CVD o CVI sobre la matriz de fibra obtenida; y/o
 - (b) utilizar la matriz de fibra obtenida en la elaboración de un artículo para uso en aplicaciones a alta temperatura.
- 35 9. Una preforma de fibra estocástica que es una matriz de fibra obtenible mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, la preforma comprende un sustrato no tejido de fibras que tiene una matriz tridimensional estocástica, en donde la preforma tiene fibras dispuestas en las direcciones x, y y z, y estas fibras están orientadas aleatoriamente, y en donde las fibras se mantienen juntas en la formación de la matriz por un ligador de curado, y en donde las fibras comprenden fibras de carbono.

10. Una preforma de fibra de acuerdo a la reivindicación 9 en la cual del 5 al 30% del peso de las fibras se disponen sustancialmente de la dirección z.

11. Una preforma de fibra de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10 en la cual la preforma contiene:

(a) 20% o más de vacíos en volumen, o

5 (b) de 20% a 70% de vacíos en volumen, o

(c) de 30% a 70% de vacíos en volumen.

12. Una preforma de fibra de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 en donde la preforma tiene una fracción de volumen de fibra de:

(a) 20% o más, o

10 (b) del 20 al 40%

13. Una preforma de fibra de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 en donde el porcentaje de ligado en el producto es:

(a) del 5% a 60% del peso de la matriz fibrosa seca; o

(b) del 5% al 30% del peso de la matriz fibrosa seca; o

15 (c) del 5% al 20% del peso de la matriz fibrosa seca.

14. Una preforma de fibra laminada que comprende al menos una capa de preforma de fibra tal como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 y una o más capas de fibras de aramida.

15. Un artículo para uso en aplicaciones de alta temperatura que comprende una preforma tal como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14.

20 16. El artículo de la reivindicación 15, en donde el artículo es:

(a) para uso en frenos o carcasas de motor de cohete, o

(b) un recubrimiento de zapato de freno, o

(c) para uso en recubrimientos de horno.

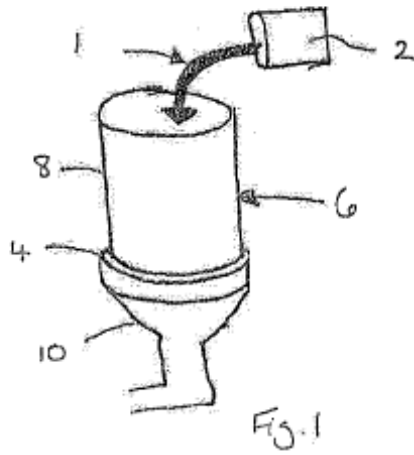
25 17. Uso de una preforma de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 en la elaboración de un artículo para uso en aplicaciones a alta temperatura.

18. Un método para producir un artículo para uso en aplicaciones a alta temperatura, el método comprende las etapas de:

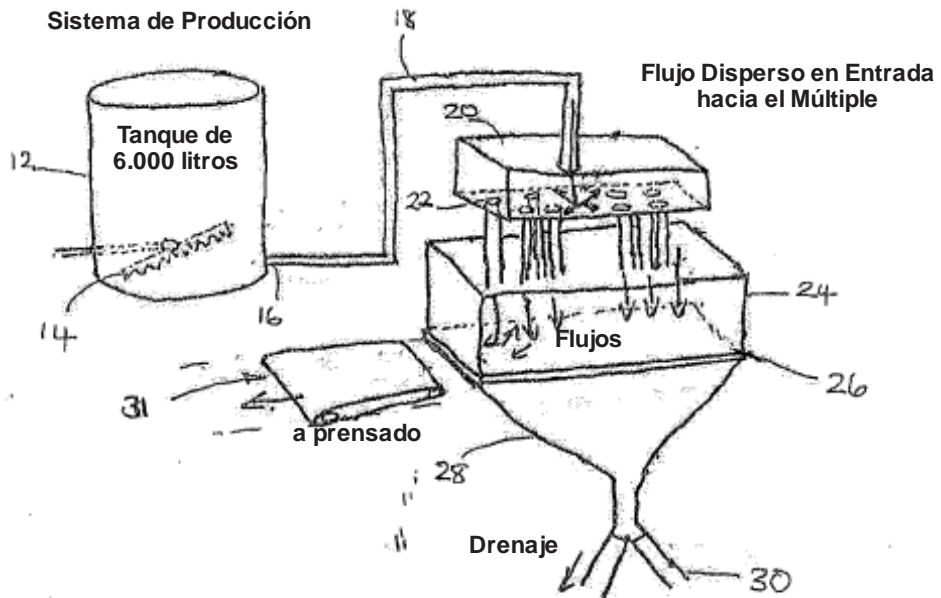
(i) suministrar una preforma tal como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13; y

(ii) llevar a cabo un proceso CVD o CVI en la preforma.

Dispositivo de Prueba de Laboratorio



Sistema de Producción



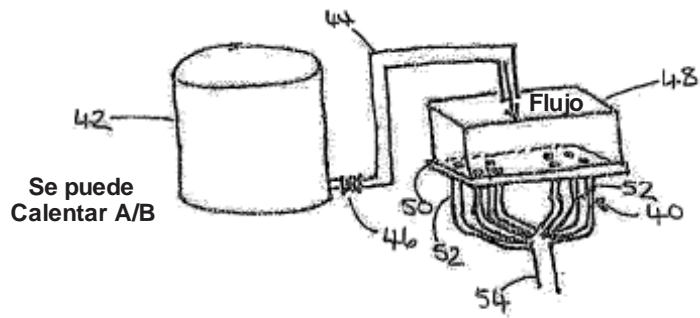
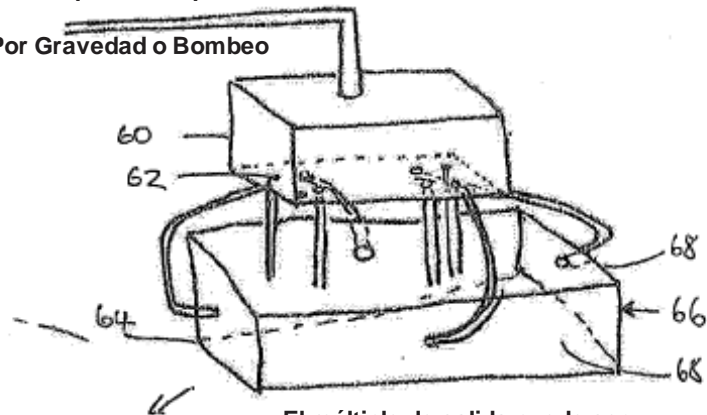


Fig. 3

Del Tanque de Suspensión
Por Gravedad o Bombeo



El múltiple de salida puede ser individual o conectado múltiples veces como se mostró anteriormente

Fig. 4