

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 933**

51 Int. Cl.:

**B29B 15/12** (2006.01)

**B29B 11/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2012 PCT/US2012/070480**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13096377**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012 E 12813648 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2794221**

54 Título: **Una composición aglutinante para formar un material fibroso seco para la posterior infusión de resina**

30 Prioridad:

**20.12.2011 US 201161577990 P**

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

**05.07.2018**

73 Titular/es:

**CYTEC INDUSTRIES INC. (50.0%)**

**504 Carnegie Center**

**Princeton, NJ 08540, US y**

**CYTEC ENGINEERED MATERIALS INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PONSOLLE, DOMINIQUE;**

**RESTUCCIA, CARMELO, LUCA;**

**JACOBS, WILLIAM;**

**BLACKBURN, ROBERT;**

**LOFARO, CARMELO;**

**PRICE, RICHARD;**

**DOYLE, MARC;**

**SMITH, MITCHELL;**

**ROMAN, MARK y**

**ABUSAFIEH, ABDEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 674 933 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 composición aglutinante para formar un material fibroso seco para la posterior infusión de resina

**Antecedentes**

5 La presente divulgación se refiere al campo de la preconformación y la fabricación mediante infusión de resina de componentes compuestos estructurales.

En los últimos años, las industrias aeroespacial y automovilística han mostrado niveles crecientes de interés en la aplicación de procedimientos de infusión de resina para fabricar componentes estructurales.

10 Los productos fibrosos secos, flexibles y preconformables pueden tener de hecho ventajas significativas sobre los materiales preimpregnados estándar debido a su vida útil más prolongada y aplicabilidad a geometrías más complejas y alrededor de radios estrechos.

15 Los aspectos de interdependencia y lo crítico de las fases de selección y procesamiento de materiales son de especial significación en procedimientos de disposición("lay-down")/infusión en los que las fases de colocación de las fibras, preconformación e inyección de la resina son fases distintas pero están acopladas en la selección de materiales y los aspectos relacionados con el procesamiento.

20 Los aprestos y los aglutinantes pueden de hecho afectar simultáneamente al procesamiento y al comportamiento termomecánico de estructuras compuestas.

25 La cinética de curado y las propiedades termomecánicas de los materiales compuestos pueden estar influenciados de hecho por la formación de una región de interfase entre el componente fibroso y la matriz hospedante. Además, las interacciones fibra/apresto/resina que se producen durante la fase de infusión pueden afectar al comportamiento de humedecimiento y flujo local a través del desarrollo de regiones desequilibradas estequiométricamente y en la composición.

30 La mayoría de las fibras y los productos fibrosos usados en materiales compuestos están revestidos con aprestos, aglutinantes y/o acabados que sirven para múltiples propósitos, incluyendo facilitar el manejo, protección de las fibras de la compactación y el daño inducido por el procedimiento, ayudar a la compatibilidad y el humedecimiento de las fibras por la resina y la mejora global del comportamiento de los materiales compuestos.

35 Varios productos de cinta unidireccional seca utilizan una trama de carbono de fibras de carbono unidireccionales que se ha unido térmicamente o adhesivamente a una tela de soporte o cañamazo para soportar las fibras de carbono unidireccionales. Varias versiones comerciales están disponibles de V2 Composites, Sigmalex y otros productores textiles. Las limitaciones de estos productos actuales radican en la incapacidad para cortar longitudinalmente y aplicar estos productos a través de un procedimiento de disposición automatizado sin deformar y deshilar los bordes.

40 En otros materiales convencionales tales como el material textil NCF (tela no rizada), los haces de fibras unidireccionales (UD) se mantienen juntos mediante hebras de costura que cruzan sobre varios haces de carbono. En algunas ocasiones, fibras muy finas se disponen a través de la dirección cruzada de la trama para proporcionar más estabilidad lateral a los haces de fibras UD. En este caso, los haces no se extienden y existen huecos entre haces tan anchos como 2 mm. Saertex y Sigmalex suministran este tipo de productos.

45 Otro método convencional para formar una cinta unidireccional seca es la técnica que comprende extender una trama de fibras y mantener las fibras extendidas con hebras finas aglutinadas formadas habitualmente por hebras de vidrio revestidas con epoxi o hebras de poliéster o poliamida con bajo punto de activación térmica, que cruzan la anchura de la cinta y mantienen unidas las fibras extendidas. Las hebras mantenidas no se cosen con las fibras de la trama sino que se depositan sobre las superficies superior y/o inferior de la trama. En este tipo de producto, las  
50 fibras de la trama habitualmente están bien extendidas dejando muy poca definición de los haces y huecos entre haces, de forma similar a una cinta extendida estándar en máquinas para cintas preimpregnadas.

55 Se cree que ninguna de las composiciones aglutinantes o las soluciones materiales del estado de la técnica satisface los requisitos físicos, termomecánicos y de procesamiento para la producción de materiales fibrosos secos que sean adecuados para el uso en la disposición automatizada de cintas (ATL) y la colocación automatizada de fibras (AFP) para formar preformas para la posterior infusión de resinas en la fabricación de piezas de material compuesto.

60 El documento EP 1419875 divulga un sustrato fibroso de refuerzo formado por al menos un grupo de hilos fibrosos de refuerzo colocados con hilos fibrosos de refuerzo paralelos entre sí en una dirección, en donde un material

resinoso cuyo principal constituyente es una resina termoplástica se proporciona en de 2 a 15% en peso al menos sobre una superficie del sustrato (11) fibroso de refuerzo, y la fracción en volumen de fibra de refuerzo V<sub>pf</sub> del sustrato (11) fibroso de refuerzo está en un intervalo de 40 a 60%, un método para producir dicho sustrato fibroso de refuerzo y un material compuesto formado por el mismo.

5 El documento EP 1408152 divulga un sustrato reforzado con fibra de carbono comprende una tela de briznas de fibra de carbono y una primera resina adherida al sustrato, en donde las briznas están formadas por filamentos continuos de carbono; también divulga una preforma obtenida al estratificar múltiples capas del sustrato integradas al aplicar resinas; y un material compuesto que comprende la preforma y una tercera resina.

10 El documento US 6 008 150 divulga un procedimiento y un aglutinante para producir tramas fibrosas y productos moldeados de trama fibrosa, preferiblemente para moldear herramientas, en los que las tramas fibrosas están unidas químicamente con aglutinantes en polvo que consisten totalmente o parcialmente en material de revestimiento en polvo, preferiblemente material de revestimiento en polvo reciclado.

## 15 **Sumario**

Se divulga en la presente un material fibroso autoportante seco de fibras estructurales para ser usado para la posterior infusión de resinas. El material fibroso contiene fibras estructurales que están unidas entre sí por un componente aglutinante presente en una cantidad de 15% en peso o menos del material. El componente aglutinante no forma una película continua en la superficie del material fibroso. El material fibroso se caracteriza por que es permeable a los fluidos, más específicamente, es permeable a resinas líquidas, se deshilacha menos al cortar longitudinalmente y tiene una variación dimensional inferior que el mismo material fibroso sin aglutinante.

20 También se divulga en la presente una composición aglutinante para aplicar sobre fibras estructurales. La composición aglutinante es una dispersión al agua que contiene (i) uno o más polímeros seleccionados de: poliuretano; polihidroxietéer; un copolímero de los mismos; un producto de reacción de los mismos; y una combinación de los mismos; (ii) un reticulador; y, opcionalmente, (iii) un catalizador de suficiente fuerza ácida para catalizar la reacción de reticulación.

## 25 **Breve descripción de los dibujos**

La FIG. 1 ilustra una fibra no rizada unidireccional (UD NCF).

30 La FIG. 2 ilustra una trama de fibra de carbono extendida con hilos de aglutinante.

La FIG. 3 es una imagen de SEM que muestra la cara del velo de un material fibroso tratado con aglutinante según un ejemplo.

La FIG. 4 es una imagen de SEM que muestra la cara de la trama del material fibroso mostrado en la FIG. 3.

35 La FIG. 5 es una gráfica que muestra el volumen relativo de resina infundida a través de un grosor de la preforma como una función del tiempo, según un ejemplo.

## **Descripción detallada de la realización preferida**

Los retos tecnológicos relacionados con la fabricación de productos fibrosos de poca anchura adecuados para procedimientos de disposición automatizados, más específicamente, ATL y AFP, determinaban la necesidad de composiciones aglutinantes capaces de proporcionar cohesión e integridad a las fibras durante el corte longitudinal, el manejo los procedimientos de disposición y evitar la creación de bordes vellosos que pueden afectar drásticamente a la velocidad y el rendimiento del procedimiento.

40 Un aspecto de la presente divulgación reside en un material fibroso autoportante seco de fibras estructurales que se ha tratado con una composición aglutinante líquida única, en donde el material fibroso tratado con aglutinante resultante es permeable a resina líquida, y la composición aglutinante no forma una película continua en la superficie del material fibroso. La composición aglutinante está presente en una cantidad de 15% en peso o menos, p. ej. 0,1 y 15% en peso, basado en el peso total del material fibroso, y las fibras estructurales son el principal componente del material fibroso (p. ej. más de 50% en peso basado en el peso total del material fibroso). El material fibroso de partida que se va a tratar con la composición aglutinante puede estar en la forma de fibras (incluyendo fibras unidireccionales o multidireccionales), hilos, haces, telas tejidas o no tejidas.

En una realización, una trama fibrosa unidireccional seca compuesta por fibras estructurales unidireccionales (p. ej. fibras de carbono) en pesos superficiales en línea con una cinta preimpregnada del estado de la técnica se une a un velo no tejido de fibras termoplásticas, usando un procedimiento continuo en una cadena de producción de tipo de termofusión. La estructura unida de cinta/velo unidireccional se reviste a continuación con la composición aglutinante líquida divulgada en la presente memoria. En una realización, el velo no tejido contiene fibras termoplásticas colocadas aleatoriamente que son solubles en resinas epoxídicas. La descripción detallada del velo soluble en resina se pueden encontrar, por ejemplo, en la solicitud de patente publicada US 2006/0252334. La cinta unidireccional se puede elaborar mediante un método de preimpregnación convencional de extensión de una trama de fibras estructurales y uso de una máquina para cintas para hacerlo. Un velo termoplástico soluble en resina se estratifica a continuación a las fibras estructurales extendidas para mantener la forma de la cinta.

En otra realización, un velo no tejido compuesto por fibras estructurales (p. ej. fibras de carbono) se estratifica a una trama fibrosa (es decir, una trama de fibras extendidas), y un aglutinante basado en epoxi modificado con termoplástico se reviste o deposita sobre el velo, a continuación el velo se estratifica a la trama fibrosa usando una máquina para fibras preimpregnadas para formar la cinta seca. Posteriormente, la cinta seca se reviste mediante revestimiento por inmersión con la composición aglutinante al agua divulgada en la presente. La composición aglutinante al agua divulgada en la presente no reviste completamente el aglutinante basado en epoxi modificado. La cinta revestida con aglutinante resultante se corta longitudinalmente en cintas o haces estrechos de anchuras deseadas que son adecuadas para ATL/AFP, por ejemplo, 61 cm (24 pulgadas) o menos, o 3,8 cm (1,5 pulgadas) o menos. En una realización, el aglutinante basado en epoxi modificado contiene una o más resinas epoxídicas multifuncionales y un polímero termoplástico, y puede estar en forma de partículas o película. La incorporación del aglutinante basado en epoxi modificado sobre las superficies de la trama fibrosa y el velo puede facilitar adicionalmente la unión de la cinta/el haz cortados longitudinalmente a la superficie de la herramienta o a una cinta/un haz previamente dispuestos.

La composición aglutinante líquida única divulgada en la presente se usa para revestir o infiltrar el material fibroso. El material fibroso tratado con aglutinante es adecuado para la fabricación de preformas, que posteriormente se infunden con resina líquida. Como tal, el material fibroso tratado con aglutinante es un producto permeable a los fluidos que es muy bajo en contenido de resina (es decir, el contenido de resina aglutinante, no la resina de la matriz que se va a inyectar más tarde) antes de la infusión de resina. Las preformas infundidas con resina se curan a continuación para formar piezas compuestas.

La composición aglutinante líquida que se analiza anteriormente se basa en una dispersión al agua que contiene: (i) uno o más polímeros seleccionados de polihidroxiéteres, poliuretanos, copolímeros de los mismos, productos de reacción de los mismos o combinaciones de los mismos; (ii) un reticulador; y, opcionalmente, (iii) un catalizador.

En una realización, la composición aglutinante se aplica como una emulsión de polímero para revestir o infiltrar los hilos/haces de fibras o los materiales textiles fibrosos a temperatura ambiente. A continuación, el agua se retira/evapora según un perfil de tiempo/temperatura controlados para alcanzar el equilibrio de propiedades físicas deseado. Los hilos/haces o los productos textiles fibrosos revestidos resultantes son adecuados para el uso con tecnologías automáticas de disposición de cintas y fibras tales como disposición automatizada de cintas (ATL) y colocación automatizada de fibras (AFP) para fabricar preformas, que están configuradas para recibir una resina de matriz líquida en un procedimiento posterior de infusión de resina. La composición aglutinante se puede aplicar a los hilos/haces o el material textil en una concentración entre el 0,1 y 15% en peso con relación al peso total del producto final.

Cuando la composición aglutinante se aplica a materiales fibrosos en grandes cantidades, los materiales tratados con aglutinante resultantes se pueden cortar longitudinalmente en cintas o haces alargados con poca anchura de modo que sean adecuados para el uso en la producción de preformas fibrosas secas a través de procedimientos de ATL y AFP. La composición aglutinante de la presente invención mejora consecuentemente el manejo y el corte longitudinal de los hilos/haces o los materiales fibrosos revestidos o infiltrados en productos más estrechos y su conformación en la preforma antes de que sean infundidos con resina. La composición aglutinante también proporciona mejoras en la resistencia de unión entre el componente fibroso revestido y la matriz de material compuesto después de la infusión y el curado sin sacrificar excesivamente importantes propiedades físicas de los estratificados tales como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en condiciones secas y calientes/húmedas (H/W) y el comportamiento mecánico.

El comportamiento para producir preformas y piezas compuestas se incrementa al usar aglutinantes que ayudan a estabilizar el material textil fibroso estructural unidireccional para el corte longitudinal en cintas estrechas, ayudan al procedimiento de disposición de la cinta y a la fabricación de la preforma y no interfieren con el procedimiento de infusión de la resina ni el comportamiento mecánico de la pieza compuesta final. Además, en algunas realizaciones, un velo no tejido muy ligero se une al material textil fibroso estructural unidireccional antes del revestimiento del aglutinante y el corte longitudinal. El velo potencia la difusión de la resina en el plano durante el ciclo de inyección de resina. En algunos aspectos, perforaciones del material textil fibroso estructural unidireccional pueden ser útiles para mejorar la difusión de la resina a través del espesor del material textil durante el procedimiento de infusión de resina.

Beneficios resultantes del uso de una cinta unidireccional seca en un procedimiento de ATL/AFP incluyen la creación eficaz de una preforma requerida a través de mano de obra directa reducida, altas velocidades de disposición y la capacidad de crear la preforma in situ, eliminando la necesidad de cualquier ciclo de preformación de calor y presión especializado. En comparación con rutas textiles más tradicionales, se espera que ATL/AFP en seco devuelvan un nivel muy reducido de recortes de material debido a la eliminación de la necesidad de incluir capas grandes procedentes de un rollo de material textil.

Beneficios resultantes para materiales compuestos formados por una cinta unidireccional seca sobre los materiales textiles tradicionales incluyen una mejora en las propiedades mecánicas, una fracción en volumen de fibras muy buena y un excelente grosor de las capas curadas (CPT) que no se deteriora por la adición del velo muy ligero. La fracción en volumen de fibras de material compuesto se calcula usando la siguiente ecuación:

$$V_f = \frac{W_f \rho_m}{W_m \rho_f + W_f \rho_m}$$

donde:

$V_f$  = Fracción en volumen de fibras

$W_f$  = Peso de fibras

$W_m$  = Peso de la resina de matriz

$\rho_f$  = Densidad de las fibras

$\rho_m$  = Densidad de la resina de matriz

El CPT es el grosor teórico de una capa individual, que es una función del peso superficial de la fibra, el contenido de resina, la densidad de la fibra y la densidad de la resina.

Como un beneficio adicional, el velo, que está situado en la región interlaminar entre capas de fibras estructurales y muy cargado con resina, puede actuar como un soporte para materiales tales como partículas endurecedoras o fibras endurecedoras para endurecer adicionalmente el material compuesto resultante.

Se pueden obtener cintas cortadas longitudinalmente y haces cortados longitudinalmente mediante una cohesión suficientemente alta entre los filamentos. La buena cohesión puede evitar que los filamentos individuales se separen de la cinta/el haz cortados longitudinalmente durante el procedimiento de corte longitudinal y otros manejos posteriores tales como cuando la cinta/el haz se procesa a través de máquinas automatizadas.

En algunos aspectos, la composición aglutinante líquida divulgada en la presente penetra en la estructura de la cinta unidireccional, antes del corte longitudinal, y mantiene los filamentos unidos. Esta penetración también ayuda a controlar la anchura de la cinta cortada longitudinalmente resultante.

En algunas realizaciones, el tipo y la cantidad de agentes aglutinantes y/o de apresto no perturba el procedimiento de disposición automatizada o la fabricación del material compuesto, en particular la inyección de resina, y no altera el comportamiento mecánico del material compuesto o su  $T_g$ .

En algunas realizaciones, se alcanza un buen comportamiento de disposición y un alto rendimiento debido a atributos de la cinta/el haz cortados longitudinalmente, tales como buenas cohesión y estabilidad, una buena robustez para el procedimiento, en particular agitación y fricción, y la capacidad para pegarse a la herramienta o la primera capa y capas posteriores.

El pegado de una capa de material fibroso a la herramienta o a una capa previa se puede conseguir al usar un aglutinante que se termoactiva durante el procedimiento de disposición. Se prefiere que el aglutinante no deteriore el procedimiento de disposición, la fabricación del material compuesto, el comportamiento mecánico del material compuesto o su  $T_g$ .

La difusión de resina a través de una preforma durante el ciclo de inyección de la resina puede ser una función de la permeabilidad de la preforma y la dirección de avance de la resina en comparación con la distribución de la permeabilidad. Por ejemplo, en algunos casos, la infusión paralela a las capas del material textil de fibra de carbono estructural unidireccional se puede conseguir fácilmente mientras que difundir la resina a través del grosor puede ser más difícil, debido a huecos o huecos muy pequeños entre las fibras de, por ejemplo cintas unidireccionales, limitando de ese modo el flujo de resina a través del grosor. Proporcionar perforaciones de las tramas, tales como

aproximadamente 10 por cm<sup>2</sup>, permite a la resina fluir suficientemente en la dirección Z. El modo de fabricación del estrato de cinta unilateral puede afectar al atractivo de tener perforaciones para facilitar el flujo de resina. Por ejemplo, se puede requerir una permeabilidad al aire a través del grosor de más de 25 cc/min para la preforma, y se puede preferir más de 50 cc/min, dependiendo del margen de procesamiento del sistema de resina usado y el grosor de la preforma que se va a infundir.

#### Composiciones aglutinantes

Los aglutinantes tienen diversos propósitos tales como para la cohesión de las fibras estructurales, para unir fibras estructurales y para proporcionar pegajosidad de modo que el material permanezca en una posición estacionaria durante el procedimiento de disposición. Un aglutinante se puede seleccionar para ayudar a mantener la cohesión de las fibras que forman el estrato de material unidireccional o textil durante el procedimiento de corte longitudinal. Es útil que el aglutinante no perturbe el procedimiento de disposición o la fabricación del material compuesto y, en particular, el procedimiento de inyección de resina. Los aglutinantes para unir fibras pueden ser reactivos o no reactivos con la matriz de resina cuando se forme un material compuesto, y ejemplos incluyen aglutinantes termoplásticos. Generalmente, el aglutinante no debe afectar significativamente al comportamiento mecánico del material compuesto resultante ni disminuir su  $T_g$ . Además, se prefiere que el aglutinante sea fácil de procesar y tenga bajo coste.

Una composición aglutinante para tratar fibras estructurales/material textil con los propósitos divulgados en la presente es una composición aglutinante al agua que contiene uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en poliuretanos, polihidroxiéteres aromáticos, copolímeros, mezclas, productos de reacción o combinaciones de los mismos, en combinación con al menos un reticulador aminoplástico y, opcionalmente, un catalizador de suficiente fuerza ácida para catalizar la reacción de reticulación. Los catalizadores ácidos pueden incluir, pero no se limitan a, ácidos donantes de protones tales como ácidos carboxílicos, fosfóricos, alquilfosfatos ácidos, ácidos sulfónicos, disulfónicos y/o de Lewis tales como cloruro, bromuro o haluro de aluminio, haluro férrico, trihaluros de boro, y muchos otros en ambas categorías como es bien conocido por el experto en la técnica. En una realización preferida, el reticulador es un reticulador basado en melamina, por ejemplo, la clase de tri- a hexametoxialquilmelamínica de reticuladores aminoplásticos.

El poliuretano se puede sintetizar haciendo reaccionar un poliisocianato con uno o más polioles que tienen una masa molar media en número ( $M_n$ ) de al menos 400 g/mol, seleccionado de un grupo que consiste en polioles de poliéter y polioles de poliéster alifáticos o aromáticos y opcionalmente:

un compuesto capaz de formar aniones y con al menos dos grupos que son reactivos hacia grupos isocianato;

un poliol de baja masa molar con  $M_n$  de 60 a 400 g/mol;

una combinación de los mismos.

Poliisocianatos (lo que significa compuestos que tienen una pluralidad de grupos isocianato) para preparar el poliuretano incluyen cualquier poliisocianato orgánico, preferiblemente diisocianatos monómeros. Especialmente preferidos son los poliisocianatos, especialmente diisocianatos, que tienen grupos isocianato unidos alifáticamente y/o cicloalifáticamente, aunque los poliisocianatos que tienen grupos isocianato unidos aromáticamente no se excluyen y también se pueden usar.

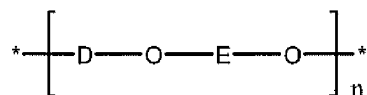
Ejemplos de poliisocianatos adecuados que se pueden usar incluyen diisocianato de etileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianato de hexametileno, 1,12-diisocianato de dodecano, 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y/o -1,4-diisocianato de ciclohexano, 1-isocianato-2-isocianatometilciclopentano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isofozona o IPDI), 2,4- y/o 2,6-diisocianato de hexahidrotoluleno, 2,4'- y/o 4,4'- diisocianato de dicitlohexilmetano, a,a,a',a'-tetrametil-1,3- y/o -1,4- diisocianato de xilileno, 1,3- y 1,4- diisocianato de xilileno, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 1,3- y 1,4-diisocianato de fenileno, 2,4- y/o 2,6- diisocianato de toluleno, 2,4'- y/o -4,4'- diisocianato de difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftaleno, 4,4',4"-trisisocianato de trifenilmetano, poliisocianatos de polifenolpolimetileno del tipo obtenido al condensar anilina con formaldehído seguido por fosgenación, y mezclas de los susodichos poliisocianatos.

Los polioles adecuados tienen preferiblemente una masa molar media en número ( $M_n$ ) de 400 g/mol a 5000 g/mol. Ejemplos de polioles adecuados incluyen polioles de poliéter alifáticos tales como polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, o polímeros mixtos de estas unidades, polioles de poliéster obtenibles mediante policondensación de dioles o polioles con ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos, incluyendo estos polioles de poliéster poli(adipato de etileno), poliésteres mixtos seleccionados de etilenglicol, hexanodiol, trimetilolpropano, ácido adipico y tereftálico, etc. Otros componentes elementales que pueden constituir, o estar incluidos en, estos

polioles de poliéster son ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido hidroxibutírico o hidroxicapropico o sus lactonas.

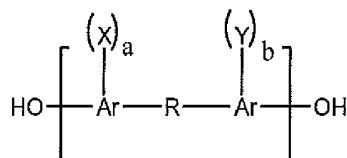
Polioles de poliéter aromáticos adecuados son resinas epoxídicas o resinas fenoxídicas, o mezclas de las mismas.

5 Los términos "poli(hidroxiéter)" y "fenoxi" se refieren en la presente a polímeros sustancialmente lineales que tienen la fórmula general:

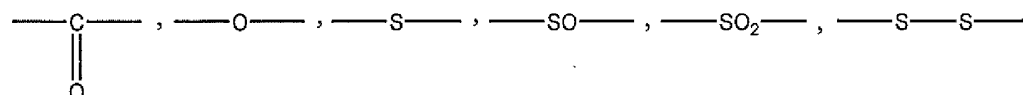


10 en la que D es el residuo radicalico de un fenol dihidroxilado, E es un residuo radicalico que contiene hidroxilo de un epóxido y n representa el grado de polimerización y es al menos 30 y es preferiblemente 80 o más. El término "poli(hidroxiéter) termoplástico" está destinado a incluir mezclas de al menos dos poli(hidroxiéteres) termoplásticos.

15 El fenol dihidroxilado que contribuye al residuo radicalico de fenol, D, puede ser un fenol bien mononuclear dihidroxilado o bien polinuclear dihidroxilado tal como los que tienen la fórmula general:



20 en la que Ar es un hidrocarburo divalente aromático tal como naftileno y, preferiblemente, fenileno, X e Y, que pueden ser iguales o diferentes, son radicales alquilo, que tienen preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, átomos de halógeno, es decir, flúor, cloro, bromo y yodo, o radicales alcoxi, preferiblemente que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, a y b son números enteros que tienen un valor de 0 a un valor máximo correspondiente al número de átomos de hidrógeno en el radical aromático (Ar) que se pueden reemplazar por sustituyentes y R es un enlace entre átomos de carbono adyacentes como en el dihidroxidifenilo o es un radical divalente incluyendo, por ejemplo,



30 y radicales hidrocarbonados divalentes tales como radicales alquileno, alquilideno, cicloalifáticos, p. ej., cicloalquilideno, radicales alquileno, alquilideno y cicloalifáticos halogenados sustituidos con alcoxi o ariloxi, así como radicales alcarileno y aromáticos incluyendo radicales aromáticos halogenados sustituidos con alquilo, alcoxi o ariloxi y un anillo condensado a un grupo Ar; o R1 puede ser radicales polialcoxi o polisiloxi, o dos o más radicales alquilideno separados por un anillo aromático, un grupo amino terciario, una conexión éter, un grupo carbonilo o un grupo que contiene azufre tal como sulfóxido, y similares.

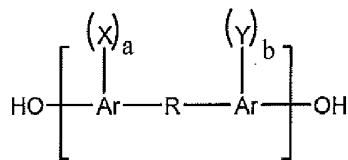
35 Ejemplos de fenoles polinucleares dihidroxilados específicos incluyen, entre otros:

Los bis(hidroxiifenil)alcanos tales como 2,2-bis-(4-hidroxiifenil)propano, 2,4'-dihidroxidifenilmetano, bis(2-hidroxiifenil)metano, bis(4-hidroxiifenil)metano, bis(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxiifenil)etano, 1,2-bis(4-hidroxiifenil)-etano, 1,1-bis(4-hidroxi-2-clorofenil)etano, 1,1-bis-(3-metil-4-hidroxiifenil)etano, 1,3-bis(3-metil-4-hidroxiifenil)propano, 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxiifenil)-propano, 2,2-bis(3-isopropil-4-hidroxiifenil)propano, 2,2-bis(2-isopropil-4-hidroxiifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-naftil)propano, 2,2-bis(4-hidroxiifenil)-pentano, 3,3-bis(4-hidroxiifenil)pentano, 2,2-bis(4-hidroxiifenil)heptano, bis(4-hidroxiifenil)fenilmetano, bis(4-hidroxiifenil)ciclohexilmetano, 1,2-bis(4-hidroxi-fenil)-1,2-bis(fenil)propano, 2,2,-bis(4-hidroxiifenil)-1-fenil-propano y similares;

45 Di(hidroxiifenil)sulfonas tales como bis(4-hidroxi-fenil)sulfona, 2,4'-dihidroxidifenilsulfona, 5'-cloro-2,4'-dihidroxidifenilsulfona, 5'-cloro-4,4'-dihidroxidifenilsulfona y similares;

Di(hidroxiifenil)éteres tales como bis(4-hidroxi-fenil)éter, los 4,3'-, 4,2'-, 2,2'-, 2,3'-, di-hidroxidifenil-éteres, 4,4'-dihidroxi-2,6-dimetildifenil-éter, bis(4hidroxi-3-isobutilfenil)-éter, bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)-éter, bis(4-hidroxi-3-clorofenil)-éter, bis(4-hidroxi-3-fluorfenil)-éter, bis(4-hidroxi-3-bromofenil)-éter, bis(4-hidroxi-naftil)-éter, bis(4-hidroxi-3-cloronaftil)-éter, bis(2-hidroxidifenil)-éter, 4,4'-dihidroxi-2,6-dimetoxidifenil-éter, 4,4'-dihidroxi-2,5-dietoxidifenil-éter, y similares.

También son adecuados los productos de reacción bisfenólicos de 4-vinilciclohexeno y fenoles, p. ej., 1,3-bis(p-hidroxifenil)-1-etilciclohexano y los productos de reacción bisfenólicos de dipenteno o sus isómeros y fenoles tales como 1,2-bis(p-hidroxifenil)-1-metil-4-isopropilciclohexano, así como bisfenoles tales como 1,3,3'-trimetil-1-(4-hidroxifenil)-6-hidroxiindano y 2,4-bis(4-hidroxifenil)-4-metilpentano, y similares.



en donde X e Y son como se definen previamente, a y b tienen valores de 0 a 4, inclusive, y R es un radical hidrocarbonado alifático saturado divalente, particularmente radicales alquileo y alquilideno, que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, y radicales cicloalquileo que tienen hasta e incluyendo 10 átomos de carbono.

También se pueden usar mezclas de fenoles dihidroxilados, y, siempre que se use en la presente el término "fenol dihidroxilado" o "fenol polinuclear dihidroxilado", se entiende que se incluyen mezclas de estos compuestos.

El epóxido que contribuye al residuo del radical que contiene hidroxilo, E, puede ser un monoepóxido o un diepóxido. Un monoepóxido contiene uno de estos grupos oxirano y proporciona un residuo radical E que contiene un solo grupo hidroxilo, un diepóxido contiene dos de estos grupos oxirano y proporciona un residuo radical E que contiene dos grupos hidroxilo. Se prefieren los epóxidos saturados, término por el que se entiende diepóxidos libres de insaturación etilénica, es decir, >C=C<, e insaturación acetilénica, es decir, -C≡C-. Se prefieren particularmente monoepóxidos saturados sustituidos con halógeno, es decir, las epiclorohidrinas, y diepóxidos saturados que contienen solamente carbono, hidrógeno y oxígeno, especialmente aquellos en los que los átomos de carbono vecinos o adyacentes forman una parte de una cadena carbonada alifática. El oxígeno en estos diepóxidos puede ser, además del oxígeno de oxirano, oxígeno de éter -O-, oxígeno de oxacarbonilo, oxígeno de carbonilo y similares.

Ejemplos específicos de monoepóxidos incluyen epiclorohidrinas tales como epiclorohidrina, epibromhidrina, 1,2-epoxi-1-metil-3-cloropropano, 1,2-epoxi-1-butil-3-cloropropano, 1,2-epoxi-2-metil-3-fluoropropano, y similares.

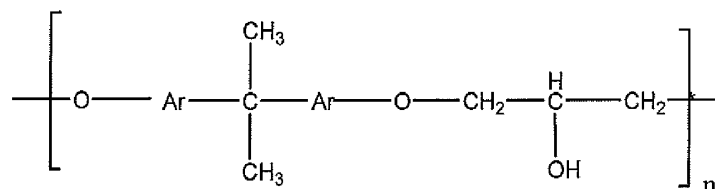
Diepóxidos ilustrativos incluyen bis(3,4-epoxiciclohexanecarboxilato) de dietilenglicol, adipato de bis(3,4-epoxiciclohexil-metilo), ftalato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), carboxilato de 6-metil-3,4-epoxiciclohexilmetil-6-metil-3,4-epoxiciclohexano, carboxilato de 2-cloro-3,4-epoxiciclohexilmetil-2-cloro-3,4-epoxiciclohexano, éter diglicídico, bis(2,3-epoxiciclopentil)-éter, 1,5-pentanodiol-bis(4-metil-3,4-epoxiciclohexil-metil)éter, adipato de bis(2,3-epoxi-2-etilhexilo), maleato de diglicídilo, ftalato de diglicídilo, 3-oxa-tetraciclo[4.4.0.17,10.02,4]-undec-8-il-2,3-epoxi-propil-éter, bis(2,3-epoxiciclopentil)sulfona, bis(3,4-epoxihexoxipropil)sulfona, 2,2'-sulfonildietilo, bis(2,3-epoxiciclopentanocarboxilato), 2,3-epoxibutirato de 3-oxatetraciclo-[4.4.0.17,10.0 2,4]-undec-8-ilo, 4-pental-di-(6-metil-3,4-epoxiciclohexilmetil)acetal, bis(9,10-epoxiestearato) de etilenglicol, carbonato de diglicídilo, fosfato de bis(2,3-epoxibutilfenil)-2-etilhexilo, diepoxidioxano, dióxido de butadieno y dióxido de 2,3-dimetilbutadieno.

Ejemplos de compuestos capaces de formar aniones incluyen polioles, particularmente dioles, y poliaminas, particularmente diaminas, o hidroxiaminas, que soportan de 1 a 3 grupos carboxilo o ácido sulfónico por molécula.

Ejemplos de compuestos que contienen carboxilato de esta composición incluyen la reacción de prepolímeros poliólicos terminados en isocianato (obtenidos mediante la reacción de diisocianato en exceso con prepolímeros que contienen hidroxilo) con ácidos carboxílicos que contienen hidroxilo. Ejemplos de compuestos terminados catiónicamente de esta invención incluyen los prepolímeros de amonio cuaternario o fosfonio. Estas composiciones catiónicas se pueden preparar mediante la reacción de alcoholes que contienen amina terciaria con los prepolímeros terminados en isocianato anteriormente citados seguido por la reacción con un agente cuaternizante tal como sulfato de dimetilo o un haluro de alquilo como se conoce para un experto en la técnica.

Ejemplos de polioles de baja masa molar con una masa molar preferiblemente de 60 a 400 incluyen etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, ciclohexanodiol y cualquier otro diol conocido por los expertos en la técnica.

Ejemplos de resina fenoxídica al agua son polímeros de condensación derivados de bisfenol-A (2,2-bis(p-hidroxifenil)propano) y epiclorohidrina que tienen la fórmula estructural:





Ejemplos de dispersiones en agua de polihidroxiéter son fenoxi-PKHB, PKHH y PKHC comercializados con la denominación comercial de PKHW 34, 35 y 38 por InChem.

5 Reticuladores adecuados incluyen aminoplásticos, o reticuladores de aminorresina que son los productos de reacción bien de urea o bien de melamina con formaldehído y un alcohol. Además de urea y melamina, también se pueden usar otros compuestos con funcionalidad similar tales como benzoguanaminas, glicolurilos, ureas cíclicas, hidantoínas, amidas primarias y secundarias, carbamatos, etc., cuando se requieran ciertas ventajas apropiadas.

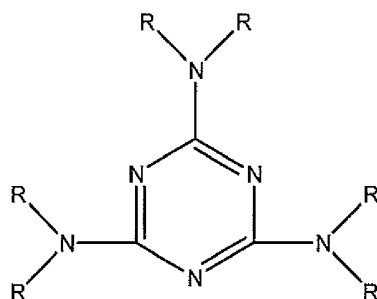
10 La reacción de reticulación ("curado") es principalmente una de transesterificación entre grupos hidroxilo de la porción polimérica primaria y grupos alcoximetilo o alcoxibutilo de la aminorresina. Además de la reacción de transesterificación, la aminorresina sufre casi siempre reacciones de autocondensación en algún grado, más o menos dependientes del tipo de aminorresina.

15 Otro atributo de los reticuladores aminoplásticos es que sus características hidrófilas o hidrófobas se pueden ajustar de modo que sea posible para un experto en la técnica seleccionar si el reticulador de aminorresina reside predominantemente en la fase orgánica o la fase acuosa de las dispersiones acuosas. Pueden existir ciertas ventajas para que el reticulador de aminorresina resida en una fase u otra, particularmente si se desea aplicar la composición mediante métodos diferentes tales como inmersión, revestimiento con rodillos o pulverización cuando se puede desear o no que una o ambas fases permanezcan sobre el sustrato antes del curado.

20 Los principales subproductos de la reacción de curado incluyen metanol y/o butanol y agua. Las temperaturas de curado están típicamente en el intervalo de 82 a 232°C (180 a 465°F) durante tiempos que varían de 15 a 30 min en el extremo inferior del intervalo de temperatura hasta quizás solo unos pocos segundos en el extremo superior. Existen formulaciones de aminorresina muy catalizadas que se curan a temperatura ambiente tales como las encontradas en la industria de los revestimientos de madera y plástico, pero la mayoría de las formulaciones disponibles comercialmente se curan típicamente a temperaturas elevadas y se describe en esta invención.

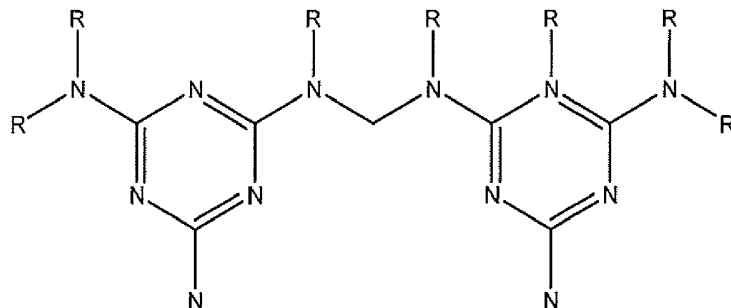
25 En una realización preferida de esta invención, se puede usar una alquinoximetilmelamina monomérica (Estructura Química 1) con niveles inferiores de análogos dímeros y trímeros (respectivamente, las Estructuras Químicas 2 y 3) que se conectan a través de puentes bien de metileno, bien de -N-CH<sub>2</sub>N- o bien de metilenoxi -NCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>N-.

Estructura 1. Monómero de aminoplástico de melamina alquilado



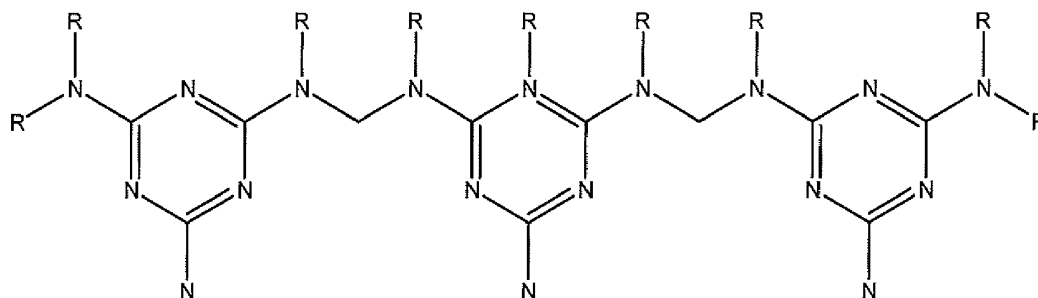
35 donde R es un grupo reactivo alquinoximetilo y preferiblemente metoximetilo.

Estructura 2. Dímero de aminoplástico de melamina alquilado



40 donde R es un grupo reactivo alquinoximetilo y preferiblemente metoximetilo.

Estructura 3. Trímero de un aminoplástico de melamina alquilado



5 donde R es un grupo reactivo alquiloximetilo y preferiblemente metoximetilo.

Se pueden usar opcionalmente varios catalizadores para acelerar la reacción de reticulación de la composición, dependiendo de la temperatura de curado y la aminorresina particular usada. Catalizadores adecuados incluyen ácidos fuertes que son capaces de catalizar la reacción entre el aminoplástico y la resina, incluyendo superácidos y versiones bloqueadas de los mismos. En una realización preferida, se puede usar un ácido bloqueado para alcanzar altas velocidades de reacción mientras que se proporciona una mejora de la estabilidad de la formulación y se mantiene inalterado el pH. Son particularmente adecuados catalizadores de ácido sulfónico bloqueado, por ejemplo, catalizadores de ácido sulfónico bloqueado con amina.

10 En una realización preferida, la composición aglutinante líquida es una dispersión acuosa que contiene un copolímero de polihidroxiéter-poliuretano; metoxialquilmelamina (por ejemplo, de tri- a hexa-metoxialquilmelamina) como un reticulador de aminoplástico; y un catalizador ácido bloqueado (tal como un catalizador de ácido sulfónico bloqueado), en donde:

15 a. el copolímero puede tener un peso molecular en número ( $M_n$ ) en el intervalo de 10000-100000 Da y una a polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo entre 1,1 y 5, y

20 b. el copolímero puede tener un tamaño de partícula medio ( $d_{50}$ ) en el intervalo entre 0,1 y 50 micras.

La cantidad de aglutinante aplicada a las fibras puede ser menor de aproximadamente 15% en peso, y preferiblemente menor de 10% y más preferiblemente menor de 5%, tal como 4%, 3%, 2% o 1%.

25 En algunas realizaciones, la porción de polihidroxiéter del copolímero contiene un bisfenol-A y la porción de poliuretano del copolímero se basa en el poliisocianato y un poliol seleccionado de un grupo que consiste en polioles de poliéter y polioles de poliéster alifáticos o aromáticos.

30 La composición aglutinante divulgada se puede usar para la impregnación, a temperatura ambiente, de productos fibrosos secos autoportantes adecuados para procedimientos de disposición automatizados (p. ej., ATL/AFP) sin limitación en la anchura del producto. El aglutinante se puede aplicar a los productos fibrosos mediante revestimiento por inmersión en líquidos, revestimiento con rodillos o pulverización sobre la trama fibrosa. Por otra parte, la composición aglutinante se puede aplicar a la totalidad o a zonas específicas del producto fibroso usando procedimientos de fabricación estándar.

35 Cuando el material unidireccional o textil autoportante seco se usa en un procedimiento de inyección de resina, es útil que el aglutinante no forme una película continua en la superficie del material unidireccional o textil, que puede evitar que la resina penetre satisfactoriamente a través del grosor de la preforma que comprende el material unidireccional o textil durante el ciclo de inyección de resina.

#### 40 Materiales fibrosos

Los materiales fibrosos iniciales que se van a tratar con el aglutinante líquido divulgado en la presente pueden estar en la forma de una cinta unidireccional autoportante, por ejemplo, que tiene una anchura que varía de aproximadamente varios centímetros a anchuras pequeñas tan bajas como 0,6 cm (1/4 de pulgada) o una tela no rizada. La cinta unidireccional autoportante se puede arrollar en bobinas y se puede usar en el procedimiento de ATL/AFP. La tela no rizada (NCF) que contiene haces unidireccionales que están cosidos entre sí. Los haces pueden o no tocarse entre sí de modo que están presentes huecos entre los haces proporcionando pasajes en el material. En contraste, la cinta unidireccional no contiene costura debido a que contiene un tipo de producto químico aglutinante que mantiene las fibras unidas. Unifiber es una marca comercial para un producto que contiene hebras finas que unen las fibras entre sí de modo que no haya huecos o pasajes.

En ciertas realizaciones, un velo no tejido compuesto por fibras colocadas aleatoriamente se estratifica a una trama fibrosa de fibras estructurales para formar una cinta seca, que posteriormente se reviste con la composición aglutinante líquida divulgada en la presente. El velo puede proporcionar permeabilidad al material fibroso revestido con aglutinante. En algunos aspectos, los velos están formados por un material estructural similar al usado como fibras estructurales tales como carbono, vidrio y aramida. Otros propósitos de los velos incluyen un medio para mantener las fibras unidas; sin embargo, este no es el principal valor de los velos en esta solicitud. El propio velo puede contener agentes/partículas aglutinantes o endurecedores adicionales.

El término "material fibroso", según se usa en la presente, puede incluir fibras estructurales o materiales fibrosos adaptados para el refuerzo estructural de materiales compuestos. Las fibras estructurales pueden estar formadas por materiales de alta resistencia tales como carbono, vidrio y aramida. Las fibras pueden tomar la forma de una cualquiera de fibras cortas, fibras continuas, láminas de fibras, telas y combinaciones de las mismas. Las fibras pueden adoptar además cualquiera de las configuraciones unidireccional, multidireccional (p. ej. bi- o tridireccional), no tejida, tejida, tricotada, cosida, arrollada y trenzada, así como estructuras de estera arremolinada, estera de fieltro y estera seccionada. Las estructuras fibrosas tejidas pueden comprender una pluralidad de haces tejidos que tienen menos de aproximadamente 1000 filamentos, menos de aproximadamente 3000 filamentos, menos de aproximadamente 6000 filamentos, menos de aproximadamente 12000 filamentos, menos de aproximadamente 24000 filamentos, menos de aproximadamente 48000 filamentos, menos de aproximadamente 56000 filamentos, menos de aproximadamente 125000 filamentos y más de aproximadamente 125000 filamentos. En realizaciones adicionales, los haces se pueden mantener en posición mediante puntadas cruzadas a los haces, puntadas de tricotado de inserción transversal, o una pequeña cantidad de resina, tal como un agente de apresto.

El producto fibroso que se ha tratado con la composición aglutinante según la presente divulgación es un material fibroso autoportante seco. El término "seco", según se usa en la presente, se refiere a un material que se puede considerar que tiene un tacto seco, que no es pegajoso al toque y sustancialmente sin resina de matriz. El término "autoportante" se refiere a una forma cohesiva de fibras o filamentos que no se separan unos de otros, por ejemplo, durante el procedimiento de corte longitudinal y otros manejos posteriores tales como cuando el producto fibroso se procesa a través de máquina automáticas. Por ejemplo, autoportante se refiere a la capacidad del producto fibroso autoportante seco para mantener la integridad del material fibroso tal como una calidad favorable de los bordes, esto es, un borde limpio, sin fibras formadoras de cavidades, vello u otros defectos que de otro modo se podrían presentar durante el procedimiento de corte si no se usara tratamiento con aglutinante. En algunos aspectos, el producto fibroso autoportante tiene bordes después del corte que están sustancialmente libres de filamentos secos salientes.

El material fibroso tratado con aglutinante puede mantener su posición sin la necesidad de una tela de soporte o cañamazo para librar a las fibras de la separación. Por otra parte, el material fibroso autoportante seco se puede almacenar a temperatura ambiente, y no necesita ser refrigerado debido al hecho de que no contiene una cantidad sustancial de una resina de matriz, en contraste con los materiales preimpregnados.

#### Velo

En algunas realizaciones, se puede usar un velo no tejido además de la composición aglutinante para mejorar la permeabilidad en el plano del material y favorecer el flujo de resina en el plano. En algunos aspectos, el velo puede ser un velo de peso muy ligero de aproximadamente 1 g a 8 g por metro cuadrado del material fibroso autoportante seco, que está estratificado al mismo.

Además, el velo puede proporcionar estabilidad en la dirección transversal de la trama al material unidireccional o textil tal como una cinta unidireccional.

En un aspecto beneficioso adicional, el velo se puede usar como un soporte para partículas o fibras endurecedoras de material compuesto en la región interlaminar.

El velo puede ser de la misma naturaleza de material que las fibras del material unidireccional o textil o alternativamente puede estar formado por uno o más materiales orgánicos tales como algunos materiales termoplásticos endurecedores. Además, el velo puede comprender una mezcla híbrida tanto del mismo tipo de fibras como de al menos un material orgánico.

El velo y la composición aglutinante se usan para ayudar a la disposición a máquina del material fibroso mediante aplicación de calor (aire caliente, láser o IR) y presión a través de un rodillo de compactación. Cuando se usan velos poliméricos, el punto de reblandecimiento preferido de los velos poliméricos y los aglutinantes es 150°C o menos a fin de permitir que el material se una y forme una preforma consolidada a velocidades de la máquina aceptables.

En algunos aspectos, el ciclo de inyección de resina en el plano es 3 veces más rápido que un material compuesto similar sin un velo de peso ligero, por consiguiente, la longitud del flujo en la capa alcanzable se mejora significativamente en un factor de 7.

Perforaciones

5 En algunas realizaciones, el material fibroso tratado con aglutinante contiene perforaciones en el mismo. "Perforación", según se usa en la presente, puede incluir perforaciones a través de todo el grosor del material fibroso. Los materiales perforados pueden proporcionar una permeabilidad al aire por encima de 50 cc/min, y permite la infusión de preformas con una anchura por encima de 30 mm en tiempos de infusión razonables, p. ej. < 4 horas.

10 Las perforaciones se pueden realizar bien mediante punzonado, bien mediante rayos láser o bien mediante cualesquiera otros métodos disponibles para perforar el material a través de su grosor. Las dimensiones de los orificios de perforación, habitualmente el diámetro, se combinan con la densidad de perforación para alcanzar la permeabilidad al aire deseada. Se necesita más permeabilidad al aire para formar preformas más gruesas, es decir, con más capas, que con preformas más delgadas.

15 Habitualmente, es deseable un mínimo de 20 cc/min para un flujo eficaz de la resina. Sin embargo, para preformas con un grosor de más de 25 mm (1 pulgada), es deseable un mínimo de 50 cc/min. Por supuesto, la permeabilidad al aire deseada también puede ser una función de la viscosidad de la resina y las condiciones de procesamiento, en particular la temperatura y la complejidad de la pieza.

20 Para materiales perforados, las fibras que forman la trama fibrosa unidireccional (UD) preferiblemente no se mueven ni cubren los orificios perforados, después de que se haya realizado la etapa de perforación, de otro modo el aumento en la permeabilidad al aire se reduciría o sería nulo. La composición aglutinante divulgada en la presente mantiene previamente las fibras unidas y evita que cubran los orificios perforados.

25 La perforación del material fibroso también incluye crear algunas ranuras o huecos pequeños entre las fibras durante el procedimiento de formación de la trama fibrosa UD.

Preforma

30 El término "preforma" o "preforma fibrosa", según se usa en la presente, incluye un ensamblaje de fibras, estratos de fibras o capas de tela, tales como fibras unidireccionales y telas tejidas que están listas para recibir una resina líquida en un procedimiento de infusión de resina.

Se ha encontrado que usar el material fibroso autoportante tratado con aglutinante, en algunos casos, da como resultado materiales compuestos de altas prestaciones elaborados a través de un procedimiento de infusión de resina.

Ejemplos

35 Los siguientes ejemplos se refieren a materiales fibrosos unidireccionales (UD) secos para aplicación en ATL/AFP.

Ejemplo 1

Las siguientes telas se usaron en este Ejemplo.

40 (1) Una tela no rizada unidireccional (UD NCF), suministrada por Saertex, mostrada en la FIG. 1. Esta tela se produce en una anchura de 127 cm (50 pulgadas). La definición de los haces de carbono está muy presente y los huecos entre haces son de hasta 2 mm de ancho. Hebra de costura de poliéster mantiene los haces de carbono unidos. Hebras de poliéster finas se disponen a través de la tela para proporcionar integridad lateral y estabilidad a la tela.

45 (2) Una trama extendida con hilos de aglutinante (tela Unifiber de Sigmalex) mostrada en la FIG. 2. Los haces de carbono se extienden y se mantienen unidos mediante hebras de vidrio revestidas con epoxi sobre ambas caras de las cintas. No existen huecos entre haces o huecos marginales.

50 Ambas telas se revistieron con aglutinante con un aglutinante basado en epoxi modificado con termoplástico (Cycom® 7720 de Cytec Engineered Materials). Se usó un método de dispersión de polvo para depositar aproximadamente 5 g de la composición aglutinante sobre ambas caras de cada tela. Las telas con el polvo dispersado se hicieron pasar a través de una prensa de doble correa para conducir adicionalmente al aglutinante a través de la trama fibrosa y asegurar una buena cohesión de la trama fibrosa UD. Esta se denomina una etapa de estabilización. Además, un velo de carbono de peso muy ligero con un peso superficial de tela de 4 g se estratificó sobre una de las caras de cada tela al mismo tiempo que la tela se pasaba a través de la prensa doble para fijar el

aglutinante. Las condiciones de procesamiento de la doble correa eran una velocidad de 2 m/min y una temperatura de 210°C. Las telas estabilizadas estratificadas eran muy estables y sin embargo maleables, permitiendo la manipulación hasta la conformación deseada sin pérdida de fibras o deshilachado de los bordes.

5 A continuación, las telas estabilizadas se cortaron longitudinalmente en cintas de 50 mm de ancho que tenían una variación de anchura de menos de +/-1,0 mm. La calidad de los bordes de las cintas cortadas longitudinalmente era suficientemente limpia con fibras formadoras de cavidades, vello y otros defectos observados limitados. Sin embargo, la calidad del producto se podría mejorar adicionalmente para la fabricación de grandes componentes de aviones usando procedimientos de producción automatizados de alta velocidad.

10 Ejemplo 2

Una serie de diferentes agentes aglutinantes catalizados y no catalizados basados en las familias de polihidroxiéteres o poliuretanos, copolímeros o combinaciones de los mismos se mezclaron según las composiciones divulgadas en la Tabla 1. EP1 es una emulsión de novolaca epoxídica alifática con 53% de sólidos comercializada por COIM (Italia). PU1 es una dispersión acuosa con 52% de sólidos de un poliuretano modificado con 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano con una masa molecular media en número de ~30000 daltons. La porción de poliuretano se obtuvo mediante la reacción de diisocianato de isoforona y polipropilenglicol. PU2 es una dispersión de poliuretano termoplástico conectable autorreticulado con 40% de sólidos en agua, comercializada por BASF, mientras que PU3 y PU4 son respectivamente dispersiones de poliesteruretano autorreticulables con 43% y 34% de sólidos en agua, comercializadas por Bayer Material Science. PHE1 es una emulsión de polihidroxiéter con 34% de sólidos en agua, disponible de Inchem (EE. UU.).

TABLA 1 - Composiciones aglutinantes

Código del aglutinante	Emulsión acuosa de resina (g)						Reticulador (g)		Catalizador (g)	
	EP1	PU1	PU2	PU3	PU4	PHE1	AMM*	MAPI†	b-p-TSA‡	DIW†† (g)
1a	100	-	-	-	-	-	-	-	-	100
1b	100	-	-	-	-	-	5	-	3.5	100
1c	-	100	-	-	-	-	-	-	-	100
1d	-	100	-	-	-	-	5	-	3.5	100
1e	-	50	-	-	-	50	-	-	-	100
1f	-	-	100	-	-	-	-	-	-	100
1g	-	-	100	-	-	-	-	10	-	100
1h	-	-	-	100	-	-	-	-	-	100
1i	-	-	-	100	-	-	-	10	-	100
1l	-	-	-	-	100	-	-	-	-	100

25 \* Metilmelamina alquilada (AMM)  
 † Poliisocianato alifático modificado (MAPI)  
 ‡ Ácido p-toluenosulfónico bloqueado (b-p-TSA)  
 †† Agua desionizada

30 Los agentes aglutinantes se usaron para revestir por inmersión la misma tela no rizada unidireccional (Saertex, Alemania) descrita en el Ejemplo 1.

Las telas revestidas con aglutinantes se evaluaron con respecto a la capacidad de caída, el comportamiento contra el deshilachado, el encogimiento y la capacidad de autounión. La caída se determinó al dejar caer en caliente a 145°C (velocidad de aumento de temperatura 3°C/min desde temperatura ambiente) durante 1 minuto una tela revestida de 350x350 mm sobre una herramienta cónica (altura = 86 mm, diámetro interno = 120 mm, diámetro externo = 310 mm) bajo vacío (60 mm Hg de vacío a lo largo de la prueba) y determinar el número de dobleces. Los materiales que daban menos de 6 dobleces se consideraban excelentes (A), los materiales que dan como resultado 6-12 dobleces se consideraban aceptables (B) mientras que los materiales que producían más de 12 dobleces se consideraban inaceptables (C).

El comportamiento contra el deshilachado se determinó en un medidor del vello de tensión controlada experimental que tenía cuatro secciones (desarrollador, rodillos de fricción, plato portamandrín y enrolladora) que marchaba a una velocidad de 20 m/min. La cantidad de vello acumulado sobre el plato portamandrín a lo largo de un período de 5 minutos se pesó y los materiales se clasificaron según esto. El vello es el residuo desprendido por los haces que se

frotan contra los rodillos de fricción y son recogidos por el plato portamandrín. Los materiales que dan como resultado más de 500 mg de vello se consideraban inaceptables (C), los materiales que desprendían entre 200 mg y 500 mg eran considerados aceptables (B) mientras que los materiales que creaban menos de 200 mg de vello se consideraban excelentes (A). El encogimiento se determinó al medir la anchura de la tela original y revestida con aglutinante después del tratamiento térmico (3 minutos a 100°C + 4 minutos a 130°C). Los materiales que daban como resultado menos de 1% de encogimiento se consideraban excelentes (A), los materiales que daban 1-2% se consideraban aceptables (B) mientras que los materiales que daban más de 2% se consideraban inaceptables (C). La autounión se determinó al aplicar una presión de 10 N usando un rodillo de compactación a una temperatura de 100°C durante 5 segundos. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2 - Propiedades físicas de las telas revestidas con aglutinante

Código de la tela	Aglutinante	Contenido de aglutinante (% p/p)	Caída	Comportamiento contra el deshilachado	Encogimiento	Capacidad de autounión
2a	1a	3	A	B	A	B
2b	1b	3	A	B	A	C
2c	1c	1	A	B	A	B
2d	1d	1	A	A	A	A
2e	1d	2	A	A	A	A
2f	1e	4	C	A	B	B
2g	1f	2	B	B	B	B
2h	1f	3	A	B	A	B
2i	1g	1.5	A	B	A	A/B
2l	1g	3	A	A	A	A/B
2m	1h	5	A	A	A	A
2n	1h	2.5	A	A	A	A
2o	1i	5,0%	A	B	B	B/C
2p	1i	2,5%	A	B	B	B/C
2q	1i	1%	A	B	A	C
2r	1l	3,0%	B	B	B	C

A = excelente  
 B = aceptable  
 C = inaceptable

Dependiendo de la composición aglutinante y el contenido del producto fibroso, se puede alcanzar un patrón específico de propiedades físicas usando las composiciones aglutinantes descritas en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Algunas de las composiciones aglutinantes divulgadas en la Tabla 1 se usaron para revestir por inmersión a temperatura ambiente la misma tela no rizada unidireccional (Saertex-Alemania) descrita en el Ejemplo 1. A continuación, todas las telas revestidas se secaron durante 3 minutos a 100°C y a continuación durante 4 minutos a 130°C en un horno.

A continuación, las telas no rizadas revestidas con aglutinante se cortaron en capas más pequeñas y las capas se dispusieron en una secuencia de apilamiento. A continuación, el lote se preformó en un horno a 130°C durante 30 minutos y se infundió con Prism® EP2400 (sistema epoxídico endurecido disponible de Cytec Engineered Materials). Se produjeron paneles que tenían una  $V_f$  (fracción en volumen de fibras) en el intervalo de 55%-57% después de curar las preformas infundidas a 180°C durante 2 h.

Con propósitos de comparación, se usó la misma tela no rizada unidireccional original (no revestida) para preparar paneles de prueba por lo demás idénticos (Control 1). Se llevó a cabo una variedad de pruebas mecánicas sobre los paneles y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Comportamiento termomecánico de paneles infundidos con Prism® EP2400

Panel	Aglutinante	0 CM (GPa) EN2850	0 CS (MPa) EN2850	0 TM (GPa) EN6035	TS (MPa) EN6035	ILSS (MPa) EN60	Tg (°C) EN6032
Control 1	-	134,1	1226,2	147,1	2310,4	80,6	173,2
3a	Ej. 2d	131,5	1143,2	136,3	2266,8	93,2	163,8
3b	Ej. 2i	137,3	833,0	134,8	2245,5	77,6	161,4
3c	Ej. 2q	133,5	1054,8	125,4	2176,2	41,6	172,3

Ejemplo 4

5 Se formaron fibras de carbono de módulo intermedio (Tenax IMS 65) en una trama unidireccional de 30,5 cm (12 pulgadas) de ancho de 196 g usando una máquina para cintas preimpregnadas mientras que un velo de carbono de 4 g y 5 g de aglutinante basado en epoxi modificado con termoplástico se estratificaron a la trama unidireccional en la misma máquina para cintas preimpregnadas. Posteriormente, la cinta unidireccional resultante se revistió con líquido con el aglutinante descrito en el Ejemplo 2d para alcanzar un revestimiento de aglutinante de 3 g. Las fotografías de SEM, FIGS. 3 y 4, muestran tanto en la cara del velo como en la cara de la trama fibrosa la presencia de los aglutinantes que no forman una película, teniendo cada uno una morfología característica, con el aglutinante descrito en el Ejemplo 2d formando gotículas más pequeñas que el diámetro de las fibras de carbono, mientras que el otro aglutinante forma tamaños de partícula de aglutinante mucho mayores que se solapan a varias fibras pero no forman una película.

15 A continuación, esta cinta unidireccional se cortó longitudinalmente en múltiples haces de diferentes anchuras. Cada anchura del haz se midió usando un dispositivo de medida automatizado electrónico equipado con una cámara digital de muy buena resolución. Se recogieron aproximadamente 2900 medidas para cada anchura de haz. La Tabla 4 posterior resume los análisis de las medidas.

20 Tabla 4. Anchuras de la cinta cortada longitudinalmente buscadas y experimentales

Anchura buscada	4,300	5,400	5,800	6,000	6,100	6,350
<b>Datos medidos</b>	<b>mm</b>					
<b>Med,</b>	4,295262	5,408842	5,814885	6,050919	6,12134	6,34403
<b>Máx</b>	4,471	5,638	6,147	6,174	6,36	6,44
<b>Mín</b>	4,151	5,23	5,695	5,919	6,041	6,28
<b>Desv. est.</b>	0,031464	0,047753	0,030349	0,040826	0,026212	0,024468
<b>COV</b>	0,007325	0,008829	0,005219	0,006747	0,004282	0,003857

25 En la Tabla 4, COV es el coeficiente de variación y se calcula al dividir la desviación estándar (Desv. est.) por la media (Med.).

Ejemplo 5

Ejemplo comparativo - Evaluación de la permeabilidad en la dirección z

30 La permeabilidad a la resina en la dirección z del material descrito en el Ejemplo 4 (6,35 mm-1/4 de pulgada de anchura) se comparó con la de un haz de carbono revestido/formado con aglutinante comercial (IMS60 24K) de igual anchura y peso superficial similar.

35 Se fabricaron preformas usando una máquina de AFP con un cabezal láser para compactar telas secas al aplicar aproximadamente 100 N de presión y una temperatura superficial local en el intervalo 120°C -180°C. Preformas cuasi-isotrópicas de 150x150 mm de aproximadamente 10 mm se dispusieron con un ajuste de huecos buscado de 0 mm entre haces adyacentes.

A continuación, las preformas se infundieron con Prism® EP2400 (sistema epoxídico endurecido disponible de Cytec Engineered Materials) a 100°C usando una ordenación de embolsamiento para promover un flujo de resina a través del grosor y un vacío de < 5 mbar. El volumen de resina infundida se comprobó a lo largo del tiempo.

La FIG. 5 muestra el volumen relativo de resina infundido a través del grosor de la preforma como una función del tiempo.

- 5 La preforma fabricada usando el material descrito en el Ejemplo 4 daba como resultado los mejores valores de permeabilidad que permiten que la totalidad de la resina fluya a través del grosor de la preforma en menos de 1 hora mientras que solo el 20% del volumen de la resina penetraba en la preforma de haces formada en más de 1 hora debido a la inferior tolerancia a la anchura del producto, su propensión a la inclusión durante el procedimiento de disposición y la alta variación resultante en el CPT local.



**REIVINDICACIONES**

1. Una composición aglutinante para formar un material fibroso autoportante que se puede cortar longitudinalmente sin deshilachado sustancial, en donde la composición aglutinante es una dispersión acuosa que comprende:
- a. un copolímero de polihidroxiéter-poliuretano, en el que
- 5 la porción de polihidroxiéter del copolímero contiene un bisfenol-A, y
- la porción de poliuretano del copolímero se basa en un poliisocianato y un polioliol seleccionado del grupo que consiste en polioliolos de poliéter y polioliolos de poliéster alifáticos y aromáticos;
- b. un reticulador de metoxialquilmelamina; y
  - c. un catalizador de ácido sulfónico bloqueado.
- 10 2. La composición aglutinante según la reivindicación 1, en la que el copolímero de polihidroxiéter - poliuretano tiene un peso molecular medio en número de 10000 Da a 100000 Da.
3. La composición aglutinante según la reivindicación 1 o 2, en la que el poliisocianato se selecciona de un grupo que consiste en: diisocianato de etileno; 1,4-diisocianato de tetrametileno; 1,6-diisocianato de hexametileno; 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianato de hexametileno; 1,12-diisocianato de dodecano; 1,3-diisocianato de ciclobutano; 1,3-diisocianato de ciclohexano; 1-isocianato-2-isocianatometilciclopentano; diisocianato de isofoirona; 2,4- y/o 2,6-diisocianato de hexahidrotoluleno; 2,4'- y/o 4,4'- diisocianato de dicitlohexilmetano; a,a,a',a'-tetrametil-1,3- y/o -1,4-diisocianato de xilileno; 1,3- y 1,4- diisocianato de xilileno; 1-isociana-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano; 1,3- y 1,4-diisocianato de fenileno; 2,4- y/o 2,6- diisocianato de toluileno; 2,4'- y/o -4,4'-diisocianato de difenilmetano; 1,5-diisocianato de naftaleno; 4,4',4"-triiisocianato de trifenilmetano; poliisocianatos de polifenolpolimetileno.
- 15 20
4. La composición aglutinante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el polioliol es un polioliol de poliéter.
- 25 5. La composición aglutinante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el catalizador de ácido sulfónico bloqueado es ácido sulfónico bloqueado con amina.

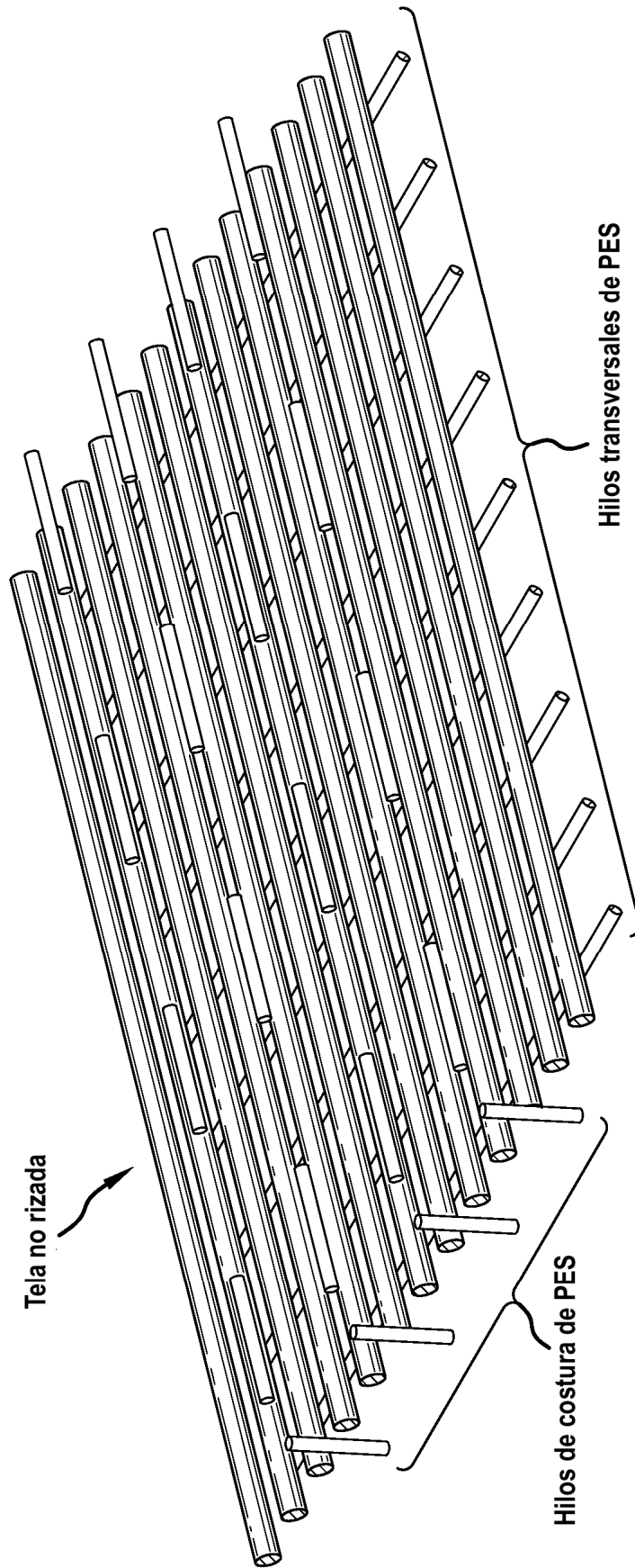


FIG.1

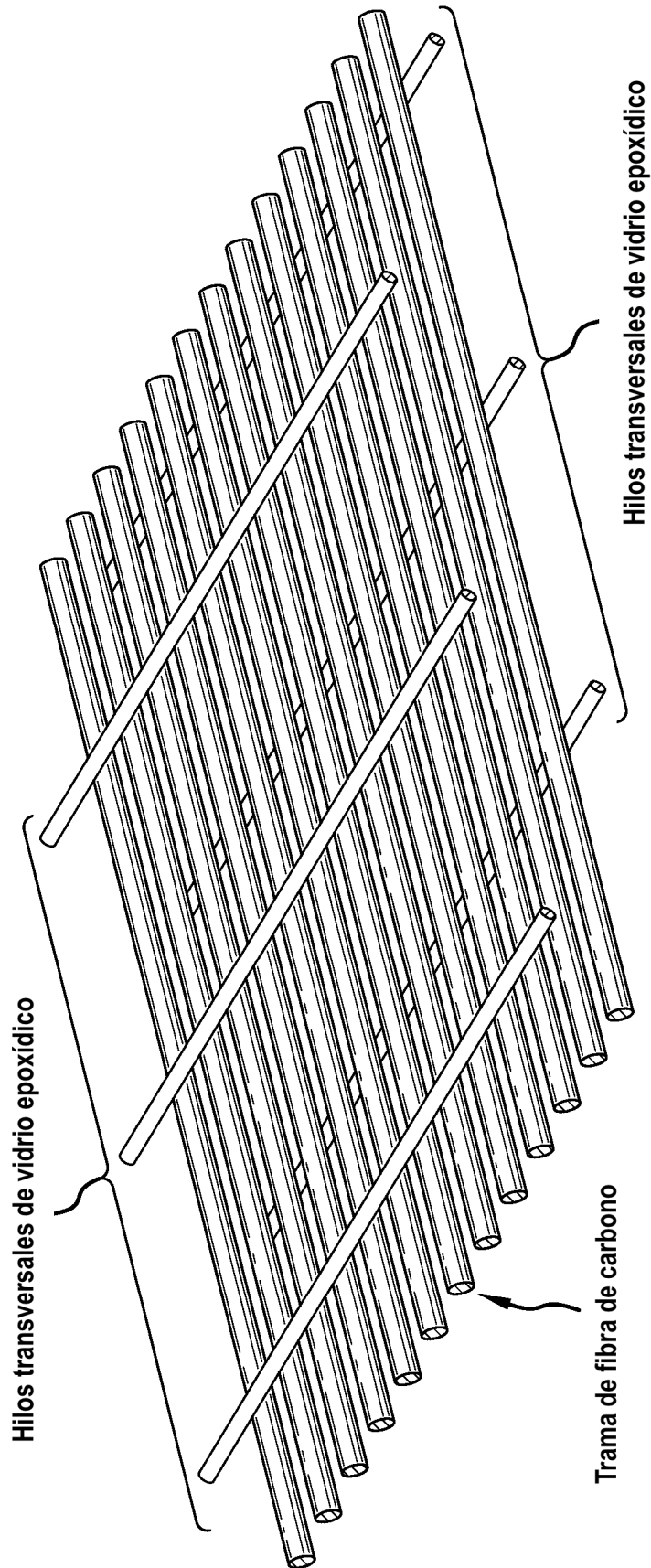
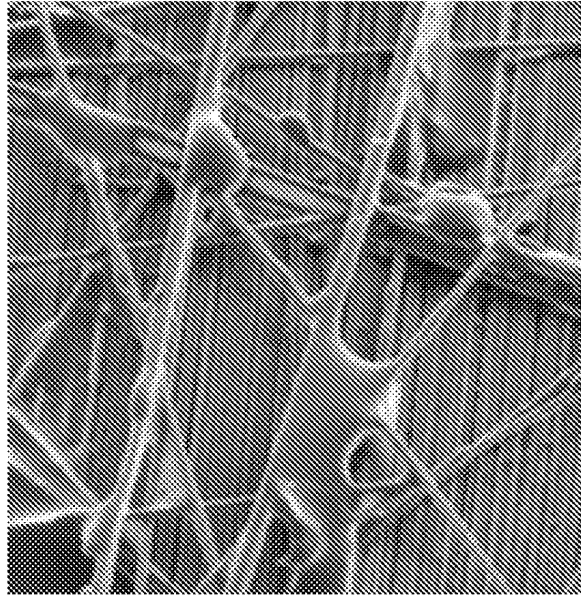


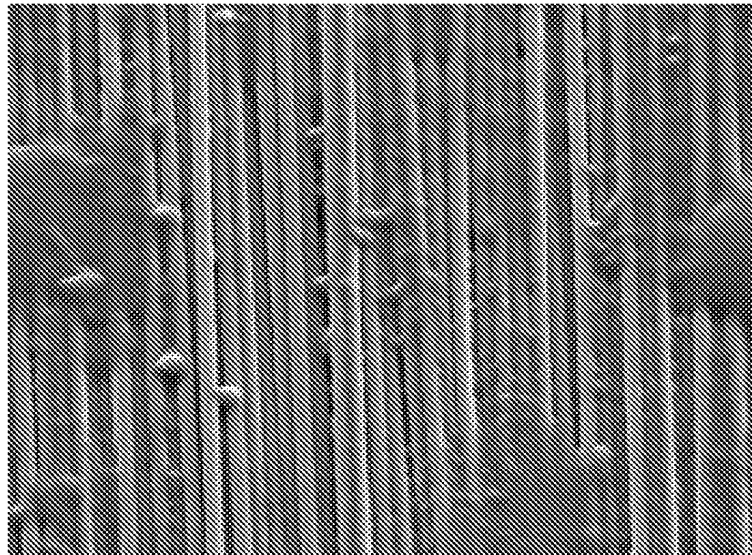
FIG.2



150 $\mu$ m

Cara del velo

**FIG.3**



60.0 $\mu$ m

Cara de la trama fibrosa

**FIG.4**

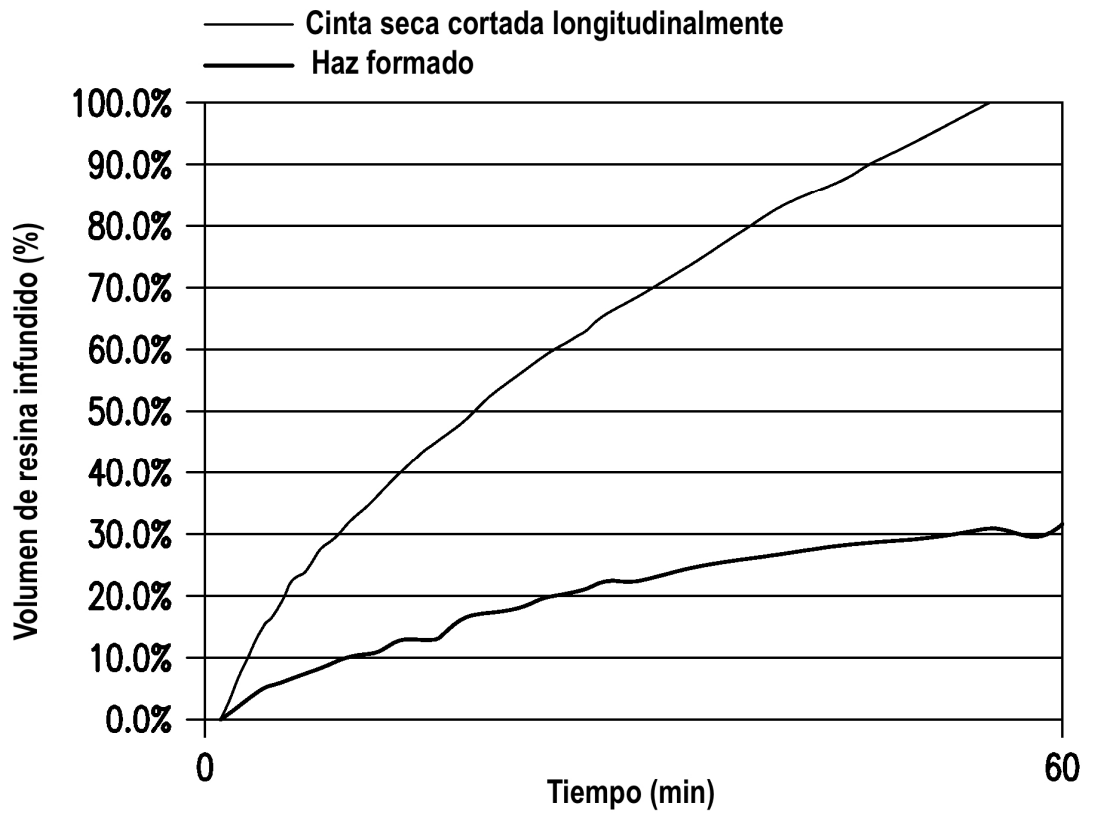


FIG.5