

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 869**

51 Int. Cl.:

B29C 70/38	(2006.01)
B29B 11/16	(2006.01)
B29C 70/48	(2006.01)
D04H 1/58	(2012.01)
D04H 1/587	(2012.01)
D04H 1/74	(2006.01)
D04H 3/04	(2012.01)
D04H 3/12	(2006.01)
D04H 13/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2015 PCT/US2015/037674**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16003763**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2015 E 15736129 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3160720**

54 Título: **Cinta fibrosa seca para fabricar una preforma**

30 Prioridad:

30.06.2014 US 201462018857 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BLACKBURN, ROBERT;
HILL, SAMUEL JESTYN;
PONSOLLE, DOMINIQUE y
RESTUCCIA, CARMELO LUCA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 712 869 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

Cinta fibrosa seca para fabricar una preforma

Antecedentes

5 Piezas compuestas poliméricas tridimensionales se pueden fabricar utilizando diferentes métodos, uno de los cuales es el moldeo por líquido. El moldeo por transferencia de resina (RTM, por sus siglas en inglés) y VARTM son ejemplos de procedimientos de fabricación que implican inyectar una resina líquida en una preforma fibrosa. Durante el proceso de RTM, la preforma se coloca en una cavidad de un molde cerrada y la resina se inyecta en la cavidad bajo presión. El molde con la preforma a menudo se dispone bajo vacío, de modo que el vacío elimina todo el aire atrapado en la preforma y acelera el proceso de RTM. Una vez que la resina líquida llena la cavidad del molde, la resina se cura, lo que resulta en la formación de una pieza compuesta. El VARTM es similar al RTM, excepto que normalmente se utiliza una herramienta de un solo lado con embolsado en vacío, y el vacío extrae la resina líquida en la preforma. Estas técnicas son muy adecuadas para la fabricación de piezas con formas muy complejas, en muchos casos a tasas de producción razonables. La arquitectura de la fibra, la permeabilidad de la preforma y los rizados del tejido, la viscosidad de la resina y la temperatura de trabajo influyen en la humectación del tejido.

10

15 Para preparar la preforma, capas secas de fibras de refuerzo unidireccionales o telas tejidas se colocan de manera similar a la manera en que se colocan los materiales preimpregnados, impregnados con resina. Sería deseable emplear la Colocación Automatizada de Cintas (ATL, por sus siglas en inglés) y la Colocación Automatizada de Fibras (AFP, por sus siglas en inglés) para la disposición de la preforma para reducir los costos. Sin embargo, los desafíos tecnológicos ligados con la fabricación de productos fibrosos de poca anchura y secos, adecuados para los procesos de colocación automatizados, tales como ATL y AFP, requieren un desarrollo adicional.

20

El documento EP 1027206B1 describe una preforma de una esterilla aleatoria de fibras unidireccionales.

Sumario

En esta memoria se describe una cinta plana y seca para su uso en la fabricación de una preforma fibrosa mediante un proceso de colocación automatizado, tal como ATL o AFP. La cinta contiene una capa de fibras unidireccionales, al menos un velo no tejido unido a una cara de la capa de fibras y al menos un material de unión presente dentro de la cinta. La preforma producida a partir de la colocación de una pluralidad de dichas cintas exhibe una propiedad de bajo volumen que está próximo al espesor final del artículo de resina reforzada con fibras curada y no se requiere una consolidación o compactación adicional.

25

La invención se define en las reivindicaciones 1 y 11.

30 Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista parcial de una cinta seca, en donde el velo termoplástico exterior mantiene las fibras externas juntas, pero las fibras secas internas se pueden mover libremente.

La FIG. 2 ilustra esquemáticamente una cinta unidireccional tratada con aglutinante con un solo velo no tejido unido a una cara de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

35 La FIG. 3 ilustra esquemáticamente una cinta unidireccional tratada con aglutinante con velos no tejidos unidos a caras opuestas de acuerdo con otra realización de la presente divulgación.

Descripción detallada

En la fabricación de materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras, los materiales de fibras secas ofrecen al usuario un nivel incrementado de control y manipulación en la colocación y orientación de las fibras debido a la falta inherente de resina en comparación con los materiales pre-impregnados que han sido impregnados con una resina. Sin embargo, sin la capacidad de fijar las fibras a su posición deseada, se pueden esperar problemas importantes en la calidad y consistencia de la preforma. Esto es particularmente frecuente en las situaciones en las que las preformas requieren que la manipulación se combine en un ensamblaje en seco de una preforma maestra para la infusión subsiguiente o en las que las preformas requieren otras operaciones post-consolidación, tales como el recorte a la forma casi neta. Existen importantes desafíos en el uso de materiales de fibras secas para colocar una preforma si se observa un comportamiento de compactación deficiente de los materiales fibrosos, lo que provoca un aumento importante del volumen de la preforma y problemas de la preforma suelta. Por consiguiente, la manipulación posterior de las preformas se vuelve más difícil, ya que existe el riesgo de que las capas se separen,

40

45

mientras que el exceso de volumen hará que las preformas se sobredimensionen, lo que presenta una dificultad para ajustar las herramientas adecuadas y puede provocar impedimentos de rendimiento en el material compuesto final debido a una baja relación de fibra a resina después de la inyección y el curado.

5 Este exceso de volumen ha sido reseñado por fabricantes de materiales compuestos en los que las preformas han incorporado un velo de hoja intermedia termoplástico. También tiene un impacto predominante sobre las preformas con un espesor superior a 4 mm.

10 Una solución al problema anterior es proporcionar una configuración de cinta seca, en donde un velo termoplástico no tejido se lamina en cada cara de una cinta de fibras unidireccionales con el fin de encapsular la cinta y permitir un medio para que los cables de fibras se aseguren en su lugar con calor y presión. Sin embargo, se ha encontrado que las cintas secas construidas de esta manera exhiben típicamente un control deficiente del grosor en presencia de variabilidad de grosor y volumen. La **FIG. 1** muestra el problema de fibras sueltas relacionado con este tipo de cintas - el velo termoplástico mantiene unidas las fibras externas, pero las fibras secas internas se pueden mover libremente.

15 La presente divulgación proporciona una solución al problema de grosor/volumen incrementado, asociado con las cintas de fibras unidireccionales, convencionales secas. Un aspecto de la presente divulgación es proporcionar una configuración de cinta de fibras secas para ser utilizada en la colocación automatizada, por lo que la preforma producida colocando las cintas exhibe una propiedad de bajo volumen que está próximo al espesor final del artículo de resina reforzada con fibra curada y no se requiere consolidación o compactación adicional.

20 Un aspecto de la presente divulgación está dirigido a una cinta seca y plana que incluye una capa de fibras unidireccionales alineadas paralelas entre sí, un velo no tejido unido a al menos una cara de la capa de fibras unidireccionales, un primer material de unión (al que también se alude en esta memoria como "aglutinante") distribuido en cada una de las caras de la capa de fibras unidireccionales y que penetra a través de porciones del velo no tejido, o está distribuido a lo largo de la cinta, incluso en espacios entre las fibras unidireccionales y en porciones del velo.

25 De acuerdo con otra realización, un primer aglutinante está distribuido en cada una de las caras de las fibras unidireccionales y penetra a través de porciones del velo no tejido, y un segundo aglutinante (diferente del primer aglutinante) está distribuido a lo largo de la cinta, incluso en espacios entre las fibras unidireccionales y en porciones del velo.

30 En algunas realizaciones, dos velos no tejidos de fibras termoplásticas están unidos a caras opuestas de la capa de fibras unidireccionales.

35 De acuerdo con una realización, el velo no tejido comprende fibras que pueden incluir fibras termoplásticas y/o fibras de carbono. Estas fibras pueden estar orientadas al azar o no, dependiendo de las condiciones del procedimiento de fabricación del velo. La longitud de la fibra puede variar de 1/8 pulgada (0,32 cm) a 2 pulgadas (5,08 cm) de largo. El peso por área del velo no tejido en esta realización es preferiblemente menor que 10 gramos por metro cuadrado (gsm).

40 De acuerdo con otra realización, el velo no tejido tiene la forma de una rejilla termoplástica. Las rejillas termoplásticas pueden fabricarse extruyendo un material termoplástico para formar una red de orientaciones de diseño o patrón controlado en la que se deposita el material termoplástico. Estas orientaciones pueden ser $0 / \pm 60$, por ejemplo, dentro de una misma rejilla. Un proveedor de este tipo de rejillas es Protechnic (Francia). La rejilla termoplástica descrita en esta memoria puede tener un peso por área en el intervalo de 2-50 gsm, preferiblemente 2-20 gsm, más preferiblemente 2-10 gsm.

45 De acuerdo con otra realización, el velo no tejido tiene la forma de una membrana termoplástica porosa con un patrón controlado de aberturas. Como ejemplos, la membrana porosa puede formarse perforando mecánicamente una película termoplástica continua o puede formarse mediante procesos de fundición convencionales. Una membrana de este tipo puede comprender una pluralidad de aberturas de tamaño micrométrico de formas variables con el fin de proporcionar una estructura abierta permeable a los líquidos. La forma y la densidad de las aberturas se pueden adaptar para proporcionar las características físicas deseadas. Más específicamente, las aberturas están configuradas para permitir el flujo de resina utilizado en la posterior infusión de resina. Las aberturas de la membrana porosa pueden adoptar una diversidad de formas. Ejemplos no limitantes incluyen agujeros/aberturas que tienen secciones transversales que son circulares, ovaladas, cuadradas, triangulares, hexagonales, etc. Más de un diseño puede estar presente en una membrana. La membrana porosa descrita en esta memoria puede tener un peso por área en el intervalo de 2-50 gsm, preferiblemente 2-20 gsm, más preferiblemente 2-10 gsm. En algunas realizaciones, el velo no tejido está compuesto de fibras de carbono. En otras realizaciones, el velo no tejido está

- compuesto por uno o más tipos de fibras termoplásticas. Alternativamente, el velo puede contener una mezcla híbrida tanto de fibras inorgánicas como de fibras poliméricas. Para velos no tejidos en forma de fibras termoplásticas o membrana porosa, el material termoplástico se puede seleccionar entre poliamidas, poliamidas termoplásticas, poliamidas alifáticas, poliamidas cicloalifáticas, polifalamicas, poliamidoimidias, poliamidas aromáticas, poliiimidias, polieterimidias, poliésteres, poli(óxidos de fenileno), poliuretanos, poliuretanos termoplásticos, poliacetales, poliolefinas, poliolefinas termoplásticas, polietersulfonas, polieteretersulfonas, polisulfonas, polifenilensulfona, polieteretercetonas, polietercetonaacetona, poli(sulfuro de fenileno), poliiimidias termoplásticas, polímeros de cristal líquido (LCP, por sus siglas en inglés), fenoxis, materiales acrílicos, acrilatos, mezclas y copolímeros de los mismos.
- 5
- 10 La apertura del velo no tejido (ya sea en forma de fibras aleatorias, rejilla o membrana porosa) es importante para facilitar la eliminación de aire y el flujo de resina durante la inyección de resina o el proceso de infusión.
- Ni el primer aglutinante ni el segundo aglutinante descrito anteriormente forman una capa continua. Si los aglutinantes forman una película continua en la superficie de la cinta seca, esto puede evitar que la resina penetre satisfactoriamente a través del espesor de la preforma durante el ciclo de inyección de la resina de los procesos de moldeo de líquidos, tales como RTM o VARTM. Como tal, la cinta es porosa y permeable a resinas líquidas a ser utilizadas en el moldeo por líquido.
- 15
- El contenido total de materiales aglutinantes en la cinta seca es aproximadamente 15% o menos en peso, p. ej., 0,1 y 15% en peso, basado en el peso total de la cinta seca, y las fibras estructurales son el componente principal del material fibroso, p. ej., más del 80% en peso basado en el peso total de la cinta seca.
- 20 Las cintas descritas en esta memoria pueden tener una anchura de hasta 50 pulgadas (1,3 m). De acuerdo con una realización, cada una de las cintas tiene una anchura de 0,1 cm a 61 cm, una longitud que es al menos 10 veces su anchura, y un grosor de 75 µm a 300 µm, incluyendo 100 µm a 250 µm.
- De acuerdo con una realización, el método para fabricar la cinta seca incluye: aplicar el primer material de unión, en forma de partículas, a una banda de fibras secas de fibras unidireccionales y de alta resistencia dispersas (p. ej., fibras de carbono); unir un velo no tejido (p. ej., de fibras de carbono o fibras termoplásticas) a al menos una cara de la banda de fibras; aplicar un segundo material de unión, en forma de una composición líquida, al laminado de fibras/velo unidireccional, p. ej., mediante recubrimiento por inmersión; y secar el laminado tratado con el aglutinante en un horno. El primer material de unión puede estar en forma de partículas cuando se aplica a las fibras unidireccionales. En una realización alternativa, las partículas del primer material de unión se aplican al velo no tejido y el velo se une luego a la banda de fibras. El laminado seco, tratado con aglutinante, se corta luego en cintas poco anchas que son adecuadas para la ATL/AFP y, opcionalmente, las cintas cortadas se enrollan en carretes.
- 25
- 30
- De acuerdo con otra realización, el método para fabricar la cinta seca incluye: aplicar el primer material de unión, en forma líquida, a una banda de fibras secas de fibras unidireccionales de alta resistencia dispersas, tales como fibras de carbono, p. ej., mediante recubrimiento por inmersión o pulverización; y secar las fibras unidireccionales tratadas con aglutinante en un horno; unir un velo no tejido (p. ej., de fibras de carbono o fibras termoplásticas) a al menos una cara de la banda de fibras; aplicar un segundo material de unión, en forma de una composición líquida, a las fibras unidireccionales/laminado de velo, p. ej., mediante recubrimiento por inmersión o pulverización; y secar el laminado tratado con aglutinante en un horno. El primer material de unión puede estar en forma de una emulsión acuosa cuando se aplica a las fibras unidireccionales. En una realización alternativa, el primer material de unión se utiliza en la fabricación o se aplica al velo no tejido y el velo se une entonces a la banda de fibras. El laminado secado, tratado con aglutinante, se corta luego en cintas de poca anchura que son adecuadas para la ATL/AFP y, opcionalmente, las cintas cortadas se enrollan en carretes.
- 35
- 40
- De acuerdo con aún otra realización, el primer y el segundo aglutinantes se han combinado en un aglutinante, en forma líquida. Entonces, el método para fabricar la cinta seca incluye: aplicar los aglutinantes combinados, en forma líquida, a una banda de fibras secas de fibras unidireccionales dispersas de alta resistencia, tales como fibras de carbono, p. ej., mediante recubrimiento por inmersión o pulverización; y secar las fibras unidireccionales tratadas con aglutinante en un horno; unir un velo no tejido (p. ej., de fibras de carbono o fibras termoplásticas) a al menos una cara de la banda de fibras. El laminado seco, tratado con aglutinante, se corta luego en cintas de poca anchura que son adecuadas para la ATL/AFP y, opcionalmente, las cintas cortadas se enrollan en carretes.
- 45
- 50 Una preforma para uso en un proceso de moldeo por líquido puede prepararse depositando una pluralidad de cintas secas a través de un proceso de colocación automatizado, tal como la ATL o AFP. Se ha diseñado una prueba a granel para determinar el efecto de la cinta en el volumen. Se ha descubierto que, cuando la preforma se calienta a una temperatura de 165°C durante 30 s, la preforma exhibe una propiedad de bajo volumen, por lo que el espesor

de la preforma (T_2) después del calentamiento se reduce en un 1% a un 15% con relación al espesor inicial de la preforma T_1 (o $T_2 = 0,85 T_1$ a $0,99 T_1$).

La preforma arriba descrita se puede utilizar en la fabricación de una estructura compuesta. El método de fabricación de la estructura compuesta puede incluir:

- 5 a) depositar una pluralidad de las cintas secas mencionadas anteriormente mediante un proceso de colocación automatizado (ATL o AFP) para formar una preforma multicapa, en donde la preforma consolidada tiene un espesor inicial T_1 ;
- b) infundir la preforma con una resina líquida en un proceso de moldeo por líquido;
- c) curar la preforma infundida con resina para formar una estructura compuesta que tiene un espesor T_2 .

10 La preforma exhibe una propiedad de bajo volumen tras el calentamiento según se determina por el proceso de calentamiento y conformación del proceso de colocación automatizado, y el espesor curado de la estructura compuesta, T_2 , se reduce en un 0% a 10% del espesor de la preforma T_1 (o $0,90 T_1 \leq T_2 \leq 1,00 T_1$), y no se requiere una consolidación ulterior después del proceso de colocación de la cinta.

15 La reducción en volumen de la preforma antes del curado es mínima (o no necesaria) porque se produce una reducción en volumen durante el proceso de ATL/AFP a medida que se depositan las cintas que contienen el aglutinante para formar la preforma.

20 El primer material de unión es un sólido a una temperatura de hasta 50°C, tiene un punto de reblandecimiento a una temperatura en el intervalo de 75°C a 125°C, y comprende una mezcla de resina epoxídica y polímero termoplástico, pero está desprovisto de cualquier catalizador o agente de reticulación que sea activo por encima de 75°C. Alternativamente, el primer material de unión es una composición, que comprende: al menos una resina epoxídica multifuncional; al menos un polímero termoplástico; y al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos.

25 El polímero termoplástico en el primer material de unión puede ser un polímero de poliarilsulfona que comprende unidades repetitivas enlazadas a éter y opcionalmente unidades repetitivas enlazadas a tioéter, seleccionándose las unidades de:



y opcionalmente



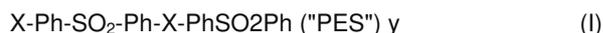
30 en donde A es CO o SO₂, Ph es fenileno, n = 1 a 2 y puede ser fraccionario, a = 1 a 4 y puede ser fraccionario, siempre que cuando a exceda de 1, los fenilenos estén enlazados linealmente a través de un único enlace químico o un grupo divalente distinto de -CO- o -SO₂-, o se fusionan directamente o por medio de un resto cíclico seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo ácido, un compuesto (hetero)aromático, una cetona cíclica, una amida cíclica, un imida, una imina cíclica y combinaciones de los mismos. En una realización, el polímero termoplástico es un copolímero de PES-PEES. El método para hacer este material de unión sólido se puede encontrar en la Patente de EE.UU. N° 8.927.662, cedida a Cytex Technology Corp.

40 De acuerdo con otra realización, el primer material de unión es una dispersión acuosa de aglutinante que contiene (a) una o más resinas epoxídicas multifuncionales, (b) al menos un polímero termoplástico, (c) uno o más tensioactivos seleccionados de tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos, (d) agua, y preferiblemente está esencialmente exento de disolventes orgánicos. Aditivos opcionales, tales como cargas orgánicas o inorgánicas y un antiespumante también pueden incluirse en la composición de aglutinante.

El polímero termoplástico en esta realización es soluble en una resina de matriz termoestable tras el curado de la resina de la matriz. Un ejemplo es una poliarilsulfona constituida por unidades repetitivas enlazadas a éter y, opcionalmente, unidades repetitivas enlazadas a tioéter, tal como se comentó anteriormente.

45 La poliarilsulfona puede contener unidades repetitivas de $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})-$, en donde la unidad $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})-$ está presente en la poliarilsulfona en una proporción tal que en promedio al menos dos de dicha unidad $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n-$ están en secuencia en cada una de las cadenas de polímero presentes.

Preferiblemente, la poliarilsulfona es un copolímero que contiene las siguientes unidades:



en donde X es O o S y puede diferir de una unidad a otra, y a es 1-4.

5 El polímero termoplástico puede tener un peso molecular en el intervalo de 2.000 a 30.000, medido por cromatografía de exclusión por tamaño a alta presión (HPSEC, por sus siglas en inglés), y una temperatura de transición vítrea (T_g) superior a 150°C, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés).

El uno o más tensioactivos en esta realización se seleccionan entre:

10 a) tensioactivo no iónico que es un bloque monofuncional o multifuncional o copolímeros de bloque de injerto que comprenden bloques hidrofílicos e hidrofóbicos;

b) tensioactivo aniónico que se representa por la siguiente fórmula:



en donde R es una cadena de alquilo, arilo, aril-alquilo, o una cadena de alquileo que tiene 4-50 átomos de carbono (C4 a C50); y A es litio, sodio, potasio, amonio, sal amina de amonio cuaternario, o un grupo ácido carboxílico, o sulfónico, o fosfórico; y

15 c) una combinación de tensioactivo no iónico y tensioactivo aniónico.

El tensioactivo no iónico incluye un resto de la cadena principal, y los bloques hidrofóbicos e hidrofílicos son parte de la cadena principal o se proyectan sustancialmente del resto de la cadena principal para formar injertos, o una combinación de los mismos.

Preferiblemente, el tensioactivo no iónico se selecciona entre los siguientes compuestos:

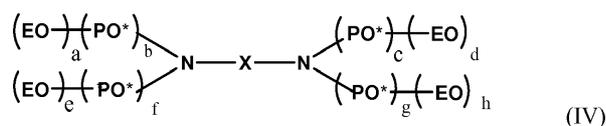
20 (a) polioxámero, representado por la siguiente fórmula:



en donde x, y, z = números enteros o fracciones, con la condición de que la relación de (x + z) a y sea 1,32 o mayor y de que el contenido de óxido de etileno esté en el intervalo de 50% - 99% en peso, y

25 en donde el polioxámero tiene un peso molecular medio numérico (Mn) en el intervalo de 1000 g/mol - 100.000 g/mol, medido por cromatografía de permeación de gel (GPC, por sus siglas en inglés); y

(b) polioxamina



30 en donde a, b, c, d, e, f, g, h son números enteros o fracciones, y la polioxamina tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 1000 g/mol – 100.000 g/mol.

35 La composición de aglutinante líquido arriba comentada puede incluir, además, un reticulante seleccionado de aminoplastos, compuestos fenólicos, azlactonas, aziridinas e isocianatos bloqueados. La composición de aglutinante es una emulsión polimérica que tiene un contenido en sólidos de 40%-70% y una distribución del tamaño de partícula en el intervalo de 50 nm-10000 nm. La distribución del tamaño de partícula se puede determinar por dispersión dinámica de la luz. El método para hacer esta composición de aglutinante líquida se puede encontrar en la publicación de EE.UU. N° 2014/0179187, cedida a Cytec Technology Corp.

40 La composición de aglutinante líquida, como emulsión polimérica, se emplea para recubrir e infiltrar las fibras en la cinta. El agua se evapora luego de acuerdo con un perfil de tiempo/temperatura controlado para lograr el equilibrio de propiedades físicas deseado. La composición de aglutinante líquida se emplea con el fin de que penetre a través de la estructura de la cinta resultante.

- El segundo material de unión es un copolímero parcial o totalmente reticulado de polihidroxiéter y poliuretano. Durante la fabricación de la cinta seca, el segundo material de unión se puede aplicar como una composición de aglutinante líquida que se basa en una dispersión acuosa que contiene: (i) un copolímero de polihidroxiéter y poliuretano, (ii) un reticulante; y, opcionalmente, (iii) un catalizador. El reticulante puede ser un reticulante de aminoplasto, por ejemplo la clase de metoxialquil melamina de reticulantes de aminoplasto. El catalizador puede incluir, pero no se limita a ácidos donantes de protones, tales como ácidos carboxílicos, fosfóricos, fosfatos ácidos de alquilo, ácidos sulfónicos, di-sulfónicos y/o ácidos de Lewis, tales como cloruro, bromuro o haluro de aluminio, haluro férrico, tri-haluros de boro. y muchos otros en ambas categorías, como es bien conocido por un experto en la técnica.
- De acuerdo con otra realización, que no es parte de la invención, el segundo material de unión es un poliuretano o un polímero de poliuretano modificado. Durante la fabricación de la cinta seca, el segundo material de unión puede emplearse como una composición de aglutinante líquida que se basa en una dispersión acuosa que contiene: (i) un poliuretano; y (ii) opcionalmente, un reticulante. Como tal, la cinta fabricada puede contener un polímero de poliuretano reticulado, parcial o totalmente reticulado.
- El poliuretano se puede sintetizar haciendo reaccionar un poliisocianato con uno o más polioles que tienen una masa molar media numérica (M_n) de al menos 400 g/mol (según se mide por GPC), seleccionado de un grupo que consiste en poliéter-polioles alifáticos o aromáticos y poliéster-polioles 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 una M_n de 60 a 400 g/mol;
 - una combinación de los mismos.
- Poliisocianatos adecuados (lo que significa compuestos que tienen una pluralidad de grupos isocianato) para preparar el poliuretano incluyen cualquier poliisocianato orgánico, preferiblemente diisocianatos monoméricos. Son especialmente preferidos poliisocianatos, especialmente diisocianatos, que tienen grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente, aunque no se excluyen, y también se pueden utilizar, poliisocianatos que tienen grupos isocianato unidos aromáticamente.
- Ejemplos de poliisocianatos adecuados que se pueden utilizar incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecano, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y/o -1,4-diisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometilciclopentano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluileno, diisocianato de 2,4'- y/o 4,4'-díciclohexilmetano, diisocianato de a,a,a',a'-tetrametil-1,3- y/o -1,4-xilileno, diisocianato de 1,3- y 1,4-xilileno, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno, difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, 1,5-diisocianato de naftaleno, 4,4',4"-trisisocianato de trifenilmetano, poliisocianatos de polifenil polimetileno del tipo obtenido condensando anilina con formaldehído, seguido de fosgenación y mezclas de los poliisocianatos arriba mencionados.
- Polioles adecuados tienen preferiblemente una masa molar media numérica (M_n) de 400 g/mol a 5000 g/mol. Ejemplos de polioles adecuados incluyen poliéter-polioles alifáticos, tales como polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol o polímeros mixtos de unidades de este tipo, poliéster-polioles obtenibles por policondensación de dioles o polioles con ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos, tales como poliéster-polioles que incluyen adipato de polietileno, poliésteres mixtos derivados de etilenglicol, hexanodiol, trimetilolpropano, ácido adípico y tereftálico, etc. Otros bloques de construcción que pueden constituir, o estar incluidos en, poliéster-polioles son ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido hidroxibutírico o hidroxicaproico o sus lactonas.
- Poliéter-polioles aromáticos adecuados son resinas epoxi o resinas fenoxi, o mezclas de las mismas.
- Ejemplos de compuestos capaces de formar aniones incluyen polioles, particularmente dioles, y poliaminas, particularmente diaminas, o hidroxiaminas, que portan de 1 a 3 grupos carboxilo o ácido sulfónico por molécula.
- Ejemplos de compuestos capaces de formar aniones incluyen polioles, particularmente dioles, y poliaminas, particularmente diaminas, o hidroxiaminas, que portan de 1 a 3 grupos carboxilo o ácido sulfónico por molécula.
- Ejemplos de compuestos de esta composición que contienen carboxilato incluyen la reacción de pre-polímeros de poliol terminados en isocianato (obtenidos por la reacción de di-isocianato en exceso con pre-polímeros que contienen hidroxilo) con ácidos carboxílicos que contienen hidroxilo. Ejemplos de compuestos terminados en catiónicos de esta invención incluyen los pre-polímeros de amonio o fosfonio cuaternario. Dichas composiciones

5 catiónicas pueden prepararse mediante la reacción de alcoholes que contienen terc.-amina con dichos pre-polímeros terminados en isocianato mencionados anteriormente, seguido de reacción con un agente de cuaternización, tal como sulfato de dimetilo o un haluro de alquilo como es conocido por un experto en la técnica. Ejemplos de polioles de baja masa molar con una masa molar de preferiblemente 60 a 400 incluyen etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, ciclohexano diol y cualquier otro diol conocido por los expertos en la técnica.

Reticulantes adecuados para poliuretanos pueden incluir, pero no se limitan a reticulantes de diisocianato o poliisocianato, por ejemplo, reticulantes de poliisocianato alifático o aromático.

10 Ejemplos de reticulantes de poliisocianato son poliisocianatos alifáticos modificados comercializados con la denominación comercial de Perapret Booster XLR por BASF o con el nombre comercial de Desmodur® N por Bayer. Ejemplos de poliisocianatos aromáticos son poliisocianato a base de diisocianato de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés) comercializado por Bayer con la designación comercial de Desmodur® L.

En aún otra realización, que no es parte de la invención, el segundo material de unión incluye una resina epoxídica o una resina epoxídica modificada.

15 Durante la fabricación de la cinta seca, el segundo material de unión puede emplearse como una composición de aglutinante líquida que se basa en una dispersión acuosa que contiene: (i) una resina epoxídica; y (ii) opcionalmente, un reticulante. Como tal, la cinta fabricada puede contener una resina epoxídica no reticulada, parcial o totalmente reticulada.

20 Ejemplos de resinas epoxídicas son aquellas que tienen al menos dos grupos epóxido por molécula, y tienen preferiblemente una estructura de poliéter que, a su vez, tiene restos derivados de 1,2,3-trihidroxipropano y restos derivados de compuestos dihidroxi o polihidroxi aromáticos. En general, los poliepóxidos tienen de media al menos dos grupos epoxi por molécula. Dichos compuestos epoxi pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos y también pueden contener grupos hidroxilo.

25 Preferiblemente, estos compuestos epoxídicos son poliglicidil-éteres basados en alcoholes polihídricos, preferiblemente dihídricos, fenoles polihídricos, preferiblemente dihídricos, productos de hidrogenación de dichos fenoles, novolacas y/o anilina.

30 Como fenoles polihídricos pueden incluir, por ejemplo, resorcinol, hidroquinona, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), las mezclas isoméricas de dihidroxidifenilmetano (bisfenol F), tetrabromobisfenol A, 4,4'-dihidroxidifenilciclohexano, 4,4'-di-hidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, bis(4-hidroxi-terc.-butilfenil)-2,2-propano, bis(2-hidroxinaftil)metano, 1,S-dihidroxinaftaleno, tris(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)éter y bis(4-hidroxifenil)sulfona, y también los productos de cloración y bromación de los compuestos arriba mencionados. Bisfenol A es particularmente preferido.

35 Los poliglicidil-éteres de alcoholes polihídricos también son adecuados como resinas epoxídicas. Como ejemplos de estos alcoholes polihídricos, pueden incluir etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, polioxipropilenglicoles (con dos a diez unidades de 1,2-propilenoxi), 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,S-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol y bis(4-hidroxiciclohexil)-2,2-propano.

40 Resinas adecuadas también incluyen resinas epoxídicas de glicidilamina aromáticas, tales como condensados de poliaminas aromáticas, tales como anilina, diaminodifenilmetano, o-, p-, m-aminofenol, 2-amino-p-cresol, 6-amino-p-cresol, o-, p-, m-xililendiamina, o-, m-, p-cloroanilina, o-, m-, p-bromoanilina, o-, m-, p-yodoanilina, bisaminometilciclohexano con epiclorhidrina.

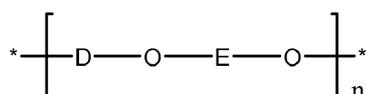
45 También es posible utilizar ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos que se obtienen por reacción de epiclorhidrina o compuestos epoxi similares con un ácido policarboxílico alifático, cicloalifático o aromático, tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido linolénico dimerizado. Ejemplos son adipato de diglicidilo, ftalato de diglicidilo y hexahidroftalato de diglicidilo, resinas epoxídicas de ésteres, tales como copolímeros de (met)acrilato de glicidilo con un monómero etilénicamente insaturado, p. ej., acrilonitrilo, hidroximetacrilato, N,N'-(met)acrilato de dimetilaminoetilo; resinas epoxídicas, tales como aceite de soja epoxidado. Una enumeración detallada de los compuestos epoxi adecuados se puede encontrar en las páginas 1-1 a 3-20 de Handbook of Epoxy Resins de Henry publicado por McGraw-Hill Brook Company en 1967, y en Lee y Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, Capítulo 2. También se contemplan mezclas de varios compuestos epoxídicos mencionados.

Reticulantes adecuados para las resinas epoxídicas pueden incluir, pero no se limitan a compuestos amino que tienen un peso molecular de hasta 500 por grupo amino, por ejemplo, una amina aromática o un derivado de guanidina. Ejemplos particulares son 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS); metilendianilina; bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno; bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno; 4,4'-metilenbis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA; Lonza); 4,4'-metilenbis-(3-cloro,2,6-dietil)-anilina (MCDEA; Lonza); 4,4'-metilenbis-(2,6-diisopropil)-anilina (M-DIPA; Lonza); 3,5-dietiltolueno-2,4/2,6-diamina (D-ETDA 80; Lonza); 4,4'-metilenbis-(2-isopropil-6-metil)-anilina (M-MIPA; Lonza); 4-clorofenil-N,N-dimetil-urea (p. ej., Monuron); 3,4-diclorofenil-N,N-dimetil-urea (p. ej., Diuron™) y dicianodiamida (Amicure™ CG 1200; Pacific Anchor Chemical). Extensores de cadena de bisfenol, tales como bisfenol-S o tiodifenol, también son útiles como agentes de curado para resinas epoxídicas. Agentes de curado adecuados también incluyen: i) anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidrotálico, anhídrido hexahidrotálico, anhídrido metiltetrahidrotálico, anhídrido endometilentetrahidrotálico o anhídrido trimelítico; ii) reticulantes de resina amino, tales como melaminas metiladas y butiladas, melaminas de éter mixtas alquiladas e imínicas, ureas alquiladas, benzoguanaminas y glicoles; iii) compuestos fenólicos; iv) azlactonas; y v) aziridinas.

También se pueden utilizar uno o más catalizadores para acelerar la reacción de curado. Catalizadores adecuados son bien conocidos en la técnica e incluyen ácidos fuertes tales como súper-ácidos y versiones bloqueadas de los mismos, ácidos o bases de Lewis. Ejemplos específicos incluyen composiciones que comprenden trifluoruro de boro, tales como los éteratos o aductos de amina de los mismos (por ejemplo, el aducto de trifluoruro de boro y etilamina), particularmente cuando se utilizan precursores de resina epoxídica junto con los agentes de curado de amina mencionados anteriormente.

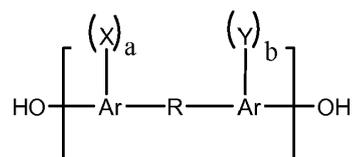
En aún otra realización, que no es parte de la invención, el segundo material de unión incluye un polihidroxiéter o, no como parte de la invención, resina "fenoxi". Durante la fabricación de la cinta seca, el segundo material de unión se puede emplear como una composición de aglutinante líquida que se basa en una dispersión acuosa que contiene: (i) una resina fenoxi; y (ii) opcionalmente, un reticulante. Por lo tanto, la cinta fabricada puede contener una resina fenoxi no reticulada, parcial o totalmente reticulada.

La resina de poli(hidroxiéter) tiene la fórmula general:

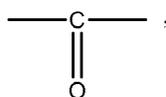


en donde D es el residuo radical de un fenol dihídrico, E es un residuo radical que contiene hidroxilo de un epóxido y n representa el grado de polimerización y es de al menos 30 y es preferiblemente de 80 o más. La expresión "poli(hidroxiéter) termoplástico" pretende incluir mezclas de al menos dos poli(hidroxiéteres) termoplásticos.

El fenol dihídrico que contribuye al residuo de radical fenol, D, puede ser un fenol mononuclear dihídrico o un fenol polinuclear dihídrico, como los que tienen la fórmula general:



en donde **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, que tienen preferiblemente 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 pueden ser reemplazados por sustituyentes y R es un enlace entre átomos de carbono adyacentes, tal como en el dihidroxidifenilo o es un radical divalente que incluye, por ejemplo,



-O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -S-S y radicales hidrocarbonados divalentes, tales como alquileno, alquilideno, cicloalifáticos, p. ej., radicales alquileno, alquilideno y cicloalifáticos sustituidos con cicloalquilideno, alcoxi halogenado o ariloxi, así

como radicales alcarileno y aromáticos incluyendo radicales aromáticos halogenados, sustituidos con alquilos, alcoxi o ariloxi y un anillo condensado a un grupo Ar; o R puede ser polialcoxi, o polisiloxi, o dos o más radicales alquilideno separados por un anillo aromático, un grupo amino terciario, un enlace éter, un grupo carbonilo o un grupo que contiene azufre, tal como sulfóxido, y similares.

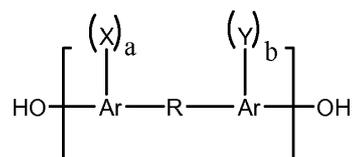
5 Ejemplos de fenoles polinucleares dihídricos específicos incluyen, entre otros:

10 bis(hidroxifenil)alcanos, tales como 2,2-bis-(4-hidroxifenol)propano, 2,4'-dihidroxi-difenilmetano, bis(2-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,2-bis(4-hidroxifenil)-etano, 1,1-bis(4-hidroxi-2-clorofenil)etano, 1,1-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)etano, 1,3-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis(3-isopropil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(2-isopropil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-pentano, 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)heptano, bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, bis(4-hidroxifenil)ciclohexilmetano, 1,2-bis(4-hidroxi-fenil)-1,2-bis(fenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano y similares;

15 di(hidroxifenil)sulfonas, tales como bis(4-hidroxi-fenil)sulfona, 2,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 5'-cloro-2,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 5'-cloro-4,4'-dihidroxi-difenilsulfona y similares;

20 di(hidroxifenil)éteres, tales como bis(4-hidroxi-fenil)éter, los 4,3'-, 4,2'-, 2,2'-, 2,3'-, di-hidroxi-difeniléteres, 4,4'-dihidroxi-2,6-dimetil-difeniléter, bis(4-hidroxi-3-isobutilfenil)éter, bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)éter, bis(4-hidroxi-3-clorofenil)-éter, bis(4-hidroxi-3-fluorofenil)éter, bis(4-hidroxi-3-bromofenil)éter, bis(4-hidroxifenil)éter, bis(4-hidroxi-3-cloronafil)éter, bis(2-hidroxi-difenil)éter, 4,4'-dihidroxi-2,6-dimetoxidifeniléter, 4,4'-dihidroxi-2,5-dietoxidifeniléter, y similares.

25 Fenoles polinucleares dihídricos alternativos adecuados son los productos de reacción con bisfenol de 4-vinilciclohexeno y fenoles, p. ej., 1, 3-bis (p-hidroxifenil)-1-etilciclohexano, y los productos de reacción de bis-fenol 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 definieron previamente, a y b tienen valores de 0 a 4 inclusive, y R es un radical hidrocarbonado alifático divalente y saturado, particularmente radicales alquileno y alquilideno, que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, y radicales cicloalquileno que tienen hasta e incluyendo 10 átomos de carbono.

30 También se pueden utilizar mezclas de fenoles dihídricos, y siempre que se utilice la expresión "fenol dihídrico" o "fenol polinuclear dihídrico" en esta memoria, se pretende incluir mezclas de estos compuestos.

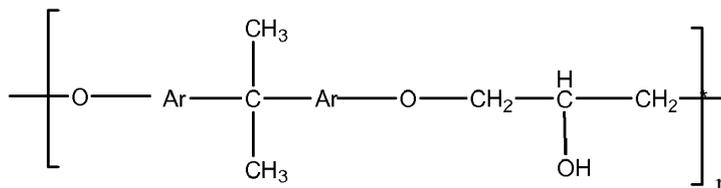
35 El epóxido que aporta el residuo radical que contiene hidroxilo, E, puede ser monoepóxido o diepóxido. Un monoepóxido contiene un grupo oxirano de este tipo y proporciona un residuo radical E que contiene un solo grupo hidroxilo, un diepóxido contiene dos grupos oxirano de este tipo y proporciona un residuo radical E que contiene dos grupos hidroxilo. Se prefieren epóxidos saturados, expresión que significa diepóxidos libres de insaturación etilénica, es decir, > C-C < e insaturación acetilénica, es decir, -C≡C-. Son particularmente preferidos los monoepóxidos saturados sustituidos con halógeno, es decir, las epoclorhidrinas y los diepóxidos saturados que contienen únicamente carbono, hidrógeno y oxígeno, especialmente aquellos en los que los átomos de carbono vecinos o adyacentes forman parte de una cadena hidrocarbonada alifática. El oxígeno en tales diepóxidos puede ser, además de oxirano, oxígeno, éter oxígeno -O-, oxacarbonil oxígeno, carbonil oxígeno y similares.

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

45 Diepóxidos ilustrativos incluyen bis(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato) de dietilenglicol, adipato de bis(3,4-epoxiciclohexil-metilo), ftalato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), 6-metil-3,4-epoxiciclohexilmetil-6-metil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, 2-cloro-3,4-epoxiciclohexilmetil-2-cloro-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, diglicidiléter, bis(2,3-epoxiciclopentil)-éter, 1,5-pentanodiol bis(4-metil-3,4-epoxiciclohexil-metil)éter, bis(2,3-epoxi-2-

etilhexil)adipato, maleato de diglicidilo, ftalato de diglicidilo, 3-oxa-tetraciclo[4.4.0.17,10.02,4]-undec-8-il 2,3-epoxi-propiléter, bis(2,3-epoxiciclopentil)sulfona, bis(3,4-epoxihexoxipropil)sulfona, 2,2'-sulfonildietilo, bis(carboxilato de 2,3-epoxiciclopentano), 2,3-epoxibutirato de 3-oxatetraciclo-[4.4.0.1 7,10.02,4]-undec-8-ilo, 4-pental-di-(6-metil-3,4-epoxiciclohexilmetil)acetal, bis(9,10-epoxiestearato) de etilenglicol, carbonato de diglicidilo, fosfato de bis(2,3-epoxi-butilfenil)-2-etilhexilo, diepoxidioxano, dióxido de butadieno y dióxido de 2,3-dimetilbutadieno.

Ejemplos de resinas fenoxi acuosas preferidas son polímeros de condensación derivados de bisfenol-A (2,2-bis(p-hidroxifenil)propano) y epiclorhidrina que tienen la fórmula estructural:



Ejemplos de reticulantes adecuados para resinas fenoxi incluyen isocianatos, anhídridos, triazinas y melaminas.

10 Reticulantes adecuados incluyen aminoplastos, o reticulantes de resina amino que son los productos de reacción de urea o melamina con formaldehído y un alcohol. Además de urea y melamina, también se pueden utilizar otros compuestos con funcionalidad similar, tales como benzoguanaminas, glicolurilos, ureas cíclicas, hidantoínas, amidas primarias y secundarias, carbamatos, etc., en donde se requieren determinadas ventajas de propiedades.

15 La composición de aglutinante basada en fenoxi líquida comentada anteriormente se puede emplear como una emulsión polimérica para recubrir e infiltrar las fibras en la cinta. Luego, el agua se evapora de acuerdo con un perfil de tiempo/temperatura controlado para lograr el balance de propiedades físicas deseado. La composición de aglutinante líquida se emplea de modo que penetre a través de la estructura de la cinta resultante.

20 La **FIG. 2** ilustra esquemáticamente una cinta seca de acuerdo con una realización de la presente divulgación, en donde un solo velo no tejido está unido a una cara de una capa de fibras unidireccionales (p. ej., fibras de carbono). La **FIG. 3** muestra una realización en la que las fibras unidireccionales están empareadas entre dos velos no tejidos. El primer aglutinante de unión permanece en las superficies externas de la cinta, mientras que el segundo aglutinante penetra a través de todo el grosor de la cinta. Cada uno de los aglutinantes tiene beneficios específicos. El primer aglutinante imparte la unión del velo a las fibras unidireccionales, así como la cohesión y estabilidad de la cinta durante su fabricación y permite un muy buen control de la anchura de la cinta cortada. También permite un proceso de colocación efectivo y un procedimiento de fabricación de preformas al unir las cintas cortadas a la herramienta o capas depositadas previamente.

25 El segundo aglutinante mantiene los filamentos de fibras unidireccionales de la cinta entre sí. Como resultado, mejora la resistencia a la abrasión, así como la resistencia a la formación de pelusas de la cinta cortada, lo que a su vez permite un mejor control de la anchura de la cinta cortada. También aumenta la rigidez de la cinta cortada, lo que resulta en una manipulación mejorada durante el proceso de colocación ATL/AFP. Y debido a que los filamentos están unidos entre sí, el segundo material de unión también contribuye al volumen inferior de la cinta seca y las preformas fabricadas.

30 Cuando la cinta seca contiene solo velos termoplásticos unidos a caras opuestas de la capa de fibras unidireccionales, sin ningún material de unión, se observa un efecto de "recuperación". El lecho de fibras secas se comporta como un resorte, y muestra una relajación del espesor y una deficiente estabilidad general de la preforma, particularmente en el caso de una capa gruesa con un grosor superior a 4 mm. Este efecto de recuperación es negado por la presencia del primer y segundo materiales de unión.

35 También se cree que la combinación de aglutinantes descrita en esta memoria contribuye al bajo volumen de la preforma formada depositando las cintas secas porque mantienen las capas superpuestas de la preforma unidas entre sí.

40 La combinación de aglutinantes descrita en esta memoria ayuda a estabilizar las fibras estructurales unidireccionales durante el proceso de colocación de la cinta para formar la preforma, pero no interfiere con el proceso de infusión de resina ni con el comportamiento mecánico de la parte compuesta final. El velo no tejido potencia la difusión de la resina en el plano durante el ciclo de inyección de la resina. Como beneficio adicional, el velo, que está ubicado en la región interlaminar entre capas de fibras estructurales y está altamente cargado con resina, puede actuar como un

45

soporte para materiales tales como partículas endurecidas o fibras endurecidas para endurecer adicionalmente el material compuesto resultante.

5 La cinta plana seca descrita en esta memoria es un material fibroso autoportante. El término "seco", tal como se utiliza en esta memoria, se refiere a un material que se puede considerar que tiene un tacto seco, que no es pegajoso al tacto y sustancialmente sin resina en la matriz, aparte de los aglutinantes arriba descritos. El término "autoportante" se refiere a una forma cohesiva de fibras o filamentos que no se separan entre sí, por ejemplo, durante el proceso de corte y otras manipulaciones posteriores, tal como cuando el producto fibroso se procesa a través de máquinas automatizadas. Además, la cinta seca tratada con aglutinante puede almacenarse a la temperatura ambiente y no necesita ser refrigerada debido al hecho de que no contiene una cantidad sustancial de una resina de matriz, en contraste con los materiales preimpregnados.

10 Las fibras unidireccionales en la cinta seca son fibras de alta resistencia adaptadas para el refuerzo estructural de materiales compuestos de alta resistencia. Para ese fin, las fibras unidireccionales pueden estar hechas de materiales de alta resistencia, tales como carbono, grafito, vidrio y aramida.

15 El velo no tejido es un material liviano que puede contener agentes/partículas de unión o endurecimiento adicionales. La presencia del velo no tejido mejora la permeabilidad en el plano de la cinta y favorece el flujo de resina en el plano. Además, el velo proporciona estabilidad adicional a la capa de fibras unidireccionales. Un beneficio adicional del velo es que se puede utilizar como un soporte para partículas endurecidas compuestas, fibras, nanopartículas u otras cargas, tales como intumescientes, ignífugos en la región interlaminar.

20 Los materiales de unión descritos en esta memoria contribuyen a la propiedad de poco volumen de la cinta seca. Cuando se utilizan velos no tejidos poliméricos, el punto de reblandecimiento preferido de los velos poliméricos y aglutinantes es de 160°C o menos (medido por Calorimetría de Barrido Diferencial) para permitir que las cintas se unan y formen una preforma consolidada a velocidades de la máquina aceptables.

EJEMPLOS

25 Se produjeron seis tipos diferentes de cintas secas con o sin los aglutinantes, tal como se indica en la Tabla 1. Cada una de las cintas tenía un velo de nilón no tejido de fibras de co-poliámidas (BR8 de Protechnic, Francia) unidas a una o ambas caras de una capa de fibras de carbono unidireccionales, en donde el velo tenía un peso por área de 6 gsm y un punto de fusión de aproximadamente 155°C (medido por Calorimetría de Barrido Diferencial utilizando un test de rampa de temperaturas de 50°C a 350°C con una tasa de rampa de 5°C/min). El aglutinante 1 contenía una mezcla de resinas epoxídicas y copolímero de PES-PEES, y si se empleaba, estaba presente en las superficies superior e inferior de la capa de fibras unidireccionales. El aglutinante 2 contenía un copolímero de polihidroxiéter y poliuretano, y si se empleaba, estaba presente a lo largo de la cinta. El aglutinante 1 se aplicó en forma de partículas y el aglutinante 2 se aplicó como una emulsión.

TABLA 1 - Cintas Secas con Velos Termoplásticos

ID Cinta	Velo Termoplástico [BR8]	Aglutinante 1	Aglutinante 2
1A	Inferior	No	No
1B	Inferior	Superior e Inferior	No
2A	Superior e Inferior	No	No
2B	Superior e Inferior	No	Sí
3A	Superior e Inferior	Superior e Inferior	No
3B	Superior e Inferior	Superior e Inferior	Sí

35 Se fabricó otra estructura de cinta seca que tenía un velo de carbono no tejido unido a fibras unidireccionales en lugar de velo de nilón. La Tabla 2 resume la estructura de la cinta. Esta cinta tenía un velo no tejido de fibras de carbono unidas a una cara de las fibras de carbono unidireccionales y contenía los dos Aglutinantes 1 y 2.

TABLA 2 - Cinta Seca con Velo de Carbono

ID Cinta	Velo de Carbono	Aglutinante 1	Aglutinante 2
4	Inferior	Sí	Sí

5 Pilas de preformas de 24 capas con la secuencia de [+ 45/0/-45/90] se construyeron utilizando las cintas secas mostradas en la Tabla 1 y la Tabla 2. Las pilas de preformas se empaquetaron en vacío y se expusieron durante 15 minutos a 130°C o 165°C y durante 30 segundos a 165°C con el fin de ver el efecto de la temperatura en el volumen de la preforma. Las temperaturas se seleccionaron con relación al punto de fusión del velo de nilón (es decir, 155°C). La exposición de las cintas durante 30 segundos a 165°C estaba más en línea con las condiciones típicas de procesamiento ATL/AFP. Una vez que se completó el ciclo de calentamiento, las preformas se enfriaron en vacío. Las mediciones del grosor se realizaron con un micrómetro y se recogieron de acuerdo con una muestra de ubicaciones (banda descendente y banda cruzada), cada ubicación se midió una vez. Los resultados se resumen en las Tablas 3A y 3B.

TABLA 3A

ID Cinta	Grosor de la Preforma (mm)					
	@ 130°C durante 15 min		@165°C durante 15 min		@165°C durante 30 s	
	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.
1A	4,80	0,09	4,66	0,09	4,75	0,09
1B	4,90	0,04	4,26	0,06		
2A	4,90	0,04	4,72	0,06	5,17	0,07
2B	4,82	0,01	4,60	0,05		
3A	4,81	0,08	4,40	0,04	4,85	0,12
3B	4,85	0,08	4,50	0,05	4,62	0,04
4	4,72	0,03	4,74	0,05	4,76	0,04

TABLA 3B

ID Cinta	Grosor Capa Única de Cinta Seca (micras)		Cambio en Volumen (%)		
	Condiciones a TA		130°C/15 min	165°C/15 min	165°C/30 s
	Media	Desv. Est.			
1A	192,7	14,4	3,8%	0,8%	2,7%
1B	188,7	7,6	8,2%	-5,9%	
2A	196,8	12,9	3,8%	0,0%	9,5%
2B	216,2	10,5	-7,1%	-11,4%	
3A	194,6	11,3	3,0%	-5,8%	3,9%
3B	213,0	15,7	-5,1%	-12,0%	-9,6%
4	226,8	13,5	-13,3%	-12,9%	-12,5%

15 Tal como se mencionó anteriormente, las condiciones de 165°C/30 s son representativas de un proceso automatizado de colocación de fibras (AFP), en que, en particular, la exposición breve del material al calor se debe a la naturaleza del proceso AFP, mientras que el calor se ajusta para pegar el material depositado. Téngase en cuenta que el período de calentamiento de 15 minutos no es representativo de un proceso de AFP, sino de un proceso de reducción del volumen de colocación manual. El grosor de la preforma construida en estas condiciones puede compararse con el grosor de la capa de curado fijada como objetivo (cpt) de un material compuesto deseado. La Ecuación 1 que figura a continuación se puede utilizar para obtener el cpt de un compuesto, con la condición de que

ES 2 712 869 T3

se conozcan la fracción de volumen de fibra compuesta, la densidad de la fibra y el peso del área de fibra de cada una de las capas.

$$\text{Ecuación 1: } \text{cpt} = \frac{\text{FAW}}{\text{Fd} \times \text{FVF} \times 1000}$$

en que

- 5 cpt = espesor de la capa de curado (mm)
 Fd = densidad de la fibra (g/cm³)
 FVF = fracción de volumen de fibra compuesta
 FAW = peso de área de fibra (g/m²)

10 La Tabla 4 que figura a continuación proporciona el cpt de cada uno de los materiales y el cambio en volumen entre la fase de preforma y la fase de material compuesto curado. La densidad de la fibra y el peso del área de fibra de cada uno de los materiales se proporcionan en la Tabla 4 y el cpt se derivó de acuerdo con la Ecuación 1, suponiendo una fracción de volumen de la fibra del 57%, que es un objetivo realista para este tipo de material compuesto y este tipo de procedimiento de fabricación de material compuesto, es decir, AFP e infusión de resina.

TABLA 4

Material	Grosor Equivalente Capa Única de Cinta Seca (micras)	Info. Cinta: FAW carbon /densidad CF	Cpt (mm) calculado a 57%	Cambio en Volumen preforma a parte (%)
ID Cinta	@165C durante 30 s			
	Media			
1A	197,9	192/1,78	0,189	-4,39%
1B		192/1,78	0,189	
2A	215,4	192/1,78	0,189	-12,15%
2B		192/1,78	0,189	
3A	202,1	192/1,78	0,189	-6,36%
3B	192,5	192/1,78	0,189	-1,69%
4	198,3	194/1,78	0,191	-3,59%

15 La última columna de la Tabla 4 proporciona el cambio en volumen de la fase de preforma a la fase de material compuesto curado y se puede ver que el material basado en la Cinta 2A tiene el nivel más alto de reducción de volumen (12,5%). La Cinta 2A no contenía Aglutinante 1 ni Aglutinante 2. En comparación, los materiales 3B y 4 tienen el menor comportamiento de reducción de volumen, ya que ambos fueron fabricados con cintas que contienen los Aglutinantes 1 y 2. La reducción en volumen del material 3A es aproximadamente la mitad del material 2A. Esto se logró debido a la adición de Aglutinante 1 a la Cinta 2A.

20 Si bien el material 1A logró un bajo comportamiento de reducción de volumen desde la preforma hasta el material compuesto, este material en realidad no es viable, ya que no es estable y no se puede utilizar en un proceso automatizado o incluso en un enfoque de disposición manual. Sin embargo, sí resalta el efecto sobre el volumen de la preforma debido al uso de un solo velo termoplástico frente a dos velos termoplásticos. El material con dos velos termoplásticos se puede procesar en una máquina de AFP, pero proporciona un volumen mayor que el de los materiales que contienen los dos Aglutinantes 1 y 2.

25 Como tal, los beneficios de tener los Aglutinantes 1 y 2 se han demostrado claramente en estos ejemplos. Como regla general, se acepta una reducción de volumen (es decir, una reducción en volumen) de hasta un 10% como máximo para minimizar los problemas con los que se topa en la reducción de volumen, tales como el diseño de la herramienta, el daño de la preforma, etcétera. Y a medida que el grosor de la preforma aumenta hasta un tamaño de 10 mm o incluso 20 mm - en el ejemplo anterior era un laminado de aproximadamente 5 mm - el impacto sobre el volumen es cada vez más importante y se puede esperar que aumente la diferencia de grosor entre la preforma y la

parte de material compuesto curada, lo que hace que el uso de los Aglutinantes 1 y 2 sea aún más deseable para controlar el volumen de la preforma. Para piezas compuestas gruesas, el material 2A sería una propuesta inaceptable, mientras que los materiales 3B y 4, que contienen los dos Aglutinantes 1 y 2 para mantener una preforma de bajo volumen, se verían favorecidos.

REIVINDICACIONES

1. Una preforma, configurada para recibir resina líquida en un proceso de moldeo por líquido, teniendo dicha preforma un grosor inicial T_1 y comprendiendo una pluralidad de cintas fibrosas superpuestas, depositadas mediante un proceso de colocación automatizado, en donde
- 5 cada una de las cintas comprende una capa de fibras unidireccionales que están alineadas en paralelo entre sí, un velo no tejido unido a al menos una cara de la capa de fibras unidireccionales y dos materiales de unión diferentes distribuidos en al menos una cara de la capa de fibras unidireccionales y que penetran a través de porciones del velo no tejido, o distribuidos a lo largo de la cinta, incluido en espacios entre las fibras unidireccionales y en porciones del velo, el primer material de unión es:
- 10 i. un aglutinante que es sólido a una temperatura de hasta 50°C, que tiene un punto de reblandecimiento a una temperatura de 75°C a 125°C, según se mide por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), y que comprende una mezcla de resina epoxídica y polímero termoplástico, pero está exento de catalizador o agente reticulante que es activo por encima de 75°C; o
- 15 ii. una composición que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional; al menos un polímero termoplástico; y al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos; y
- iii. copolímero de polihidroxietileno y poliuretano parcial o totalmente reticulado;
- la cinta, incluyendo el velo no tejido, es porosa y permeable a una resina líquida a utilizar en un posterior proceso de moldeo por líquido; y
- 20 la preforma exhibe una propiedad de bajo volumen tras el calentamiento, según se determina por el proceso de calentamiento y formación del proceso de colocación automatizado.
2. La preforma de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tensioactivo en el material de unión (ii) se selecciona de:
- 25 a) tensioactivo no iónico que es un bloque monofuncional o multifuncional o copolímeros de bloque de injerto que comprenden bloques hidrofílicos e hidrofóbicos;
- b) tensioactivo aniónico que se representa por la siguiente fórmula:
- A-R
- 30 en donde R es una cadena de alquilo, arilo, aril-alquilo o una cadena de alquileo que tiene 4-50 átomos de carbono (C4 a C50); y A es litio, sodio, potasio, amonio, sal amina de amonio cuaternario de un ácido carboxílico, o sulfónico, o fosfórico; y
- c) una combinación de tensioactivo no iónico y tensioactivo aniónico.
3. La preforma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el primer material de unión es material (i).
- 35 4. La preforma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el primer material de unión es material (ii).
5. La preforma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el velo no tejido de la cinta está en forma de fibras orientadas al azar; fibras orientadas formando un diseño, es decir incluyendo un diseño de rejilla; o una membrana porosa.
- 40 6. La preforma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde cada una de las cintas comprende dos velos no tejidos de fibras termoplásticas unidas a caras opuestas de la capa de fibras unidireccionales.
7. La preforma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde cada una de las cintas comprende un velo no tejido de fibras de carbono unidas a una cara de la capa de fibras unidireccionales.
- 45 8. La preforma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde cada una de las cintas tiene una anchura de 0,1 cm a 61 cm, una longitud que es al menos 10 veces su anchura, y un grosor de 75 μm a 300 μm , o de 100 μm a 250 μm .

9. La preforma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el o los materiales de unión está/están presentes en cantidades suficientes para retener juntos las fibras y el velo no tejido, pero la cantidad total del o de los materiales de unión es menor que 15%, basado en el peso total de la cinta.

10. La preforma de la reivindicación 1, en donde el primer material de unión es (ii) una composición que comprende al menos una resina epoxídica; al menos un polímero termoplástico; y al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos; y en donde el polímero termoplástico en el material de unión (ii) es un polímero de poliarilsulfona que comprende unidades repetitivas de $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})-$, en donde la unidad $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})-$ está presente en la poliarilsulfona en tal proporción que, por término medio, al menos dos de dichas unidades $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})-$ está en secuencia en cada una de las cadenas poliméricas presentes, en donde Ph es fenileno.

11. Un método de fabricar una estructura compuesta, que comprende:

a) depositar una pluralidad de cintas fibrosas secas mediante un proceso de colocación automatizado para formar una preforma multicapa, que tiene un espesor inicial T_1 , comprendiendo cada una de las cintas una capa de fibras unidireccionales que están alineadas paralelas entre sí, estando al menos un velo no tejido unido a una cara de la capa de fibras unidireccionales, y dos materiales de unión están distribuidos en al menos una cara de la capa de fibras unidireccionales y penetran a través de porciones del velo no tejido, o están distribuidos a lo largo de la cinta, incluso en espacios entre las fibras unidireccionales y en porciones del velo no tejido;

b) infundir la preforma con una resina líquida en un proceso de moldeo por líquido; y

c) curar la preforma infundida con resina para formar una estructura compuesta,

en donde la preforma exhibe una propiedad de bajo volumen tras el calentamiento, según se determina por el proceso de calentamiento y conformación del proceso de colocación automatizado, y el grosor curado de la estructura compuesta, T_2 , se reduce en 0% a 10% del grosor inicial T_1 de la preforma, es decir $0,90 \leq T_1 \leq T_2 \leq 1,00 T_1$, y no se requiere consolidación adicional alguna tras la etapa de deposición (a) de la cinta, y en donde el primer material de unión es:

i. un aglutinante que es sólido a una temperatura de hasta 50°C, que tiene un punto de reblandecimiento a una temperatura de 75°C a 125°C, según se mide por DSC, y que comprende una mezcla de resina epoxídica y polímero termoplástico, pero está exento de catalizador o agente reticulante que es activo por encima de 75°C; o

ii. una composición que comprende al menos una resina epoxídica multifuncional; al menos un polímero termoplástico; y al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos; y el segundo material de unión es

iii. copolímero de polihidroxiéter y poliuretano parcial o totalmente reticulado.

12. El método de la reivindicación 11, en el que el polímero termoplástico en el material de unión (i) o (ii) es un polímero de poliarilsulfona.

13. El método de la reivindicación 11 o 12, en el que el tensioactivo en el material de unión (ii) se selecciona de:

a) tensioactivo no iónico que es un bloque monofuncional o multifuncional o copolímeros de bloque de injerto que comprenden bloques hidrofílicos e hidrofóbicos;

b) tensioactivo aniónico que se representa por la siguiente fórmula:



en donde R es una cadena de alquilo, arilo, aril-alquilo o una cadena de alquileno que tiene 4-50 átomos de carbono (C4 a C50); y A es litio, sodio, potasio, amonio, sal amina de amonio cuaternario de un ácido carboxílico, o sulfónico, o fosfórico; y

c) una combinación de tensioactivo no iónico y tensioactivo aniónico.

14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que cada una de las cintas comprende un velo no tejido unido a una cara de la capa de fibras unidireccionales, en donde dicho velo no tejido está en forma de fibras dispuestas al azar, fibras orientadas formando un diseño o una membrana porosa.

15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que cada una de las cintas comprende dos velos no tejidos de fibras termoplásticas unidas a caras opuestas de la capa de fibras

unidireccionales o al menos un velo no tejido de fibras de carbono unidas a una cara de la capa de fibras unidireccionales.

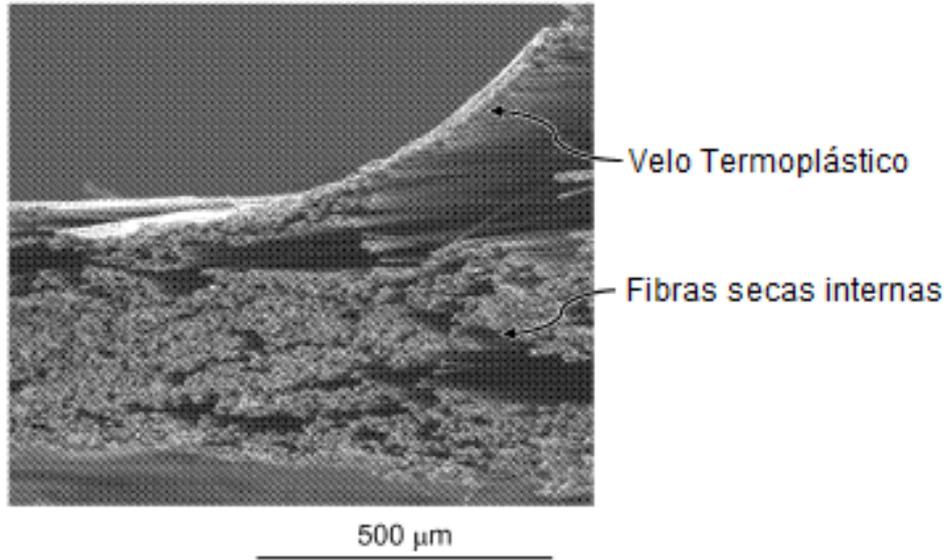


FIG. 1

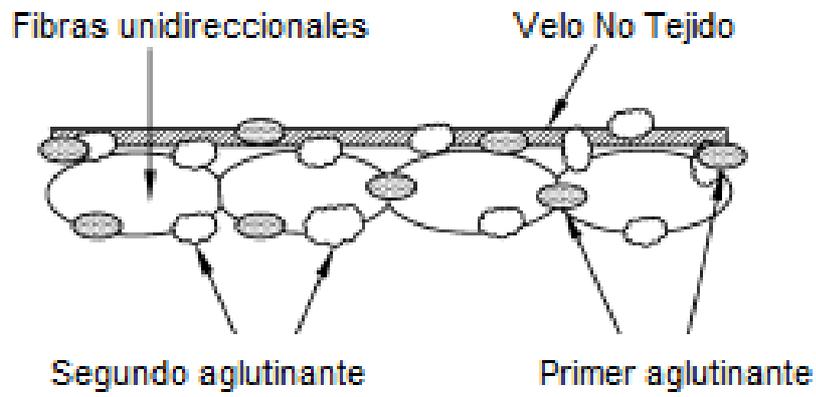


FIG.2

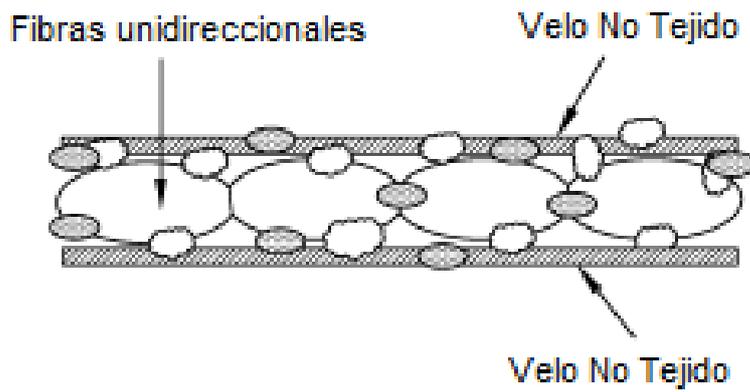


FIG.3