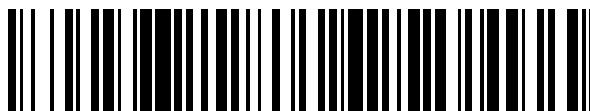


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 324**

51 Int. Cl.:

D06M 15/327	(2006.01) B05D 1/18	(2006.01)
D06M 15/53	(2006.01) B05D 3/02	(2006.01)
D06M 15/55	(2006.01) B05D 3/00	(2006.01)
D06M 15/59	(2006.01)	
D06M 15/63	(2006.01)	
D06M 23/10	(2006.01)	
C08J 5/04	(2006.01)	
D06M 101/40	(2006.01)	
B05D 3/10	(2006.01)	
B05D 7/24	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2014 PCT/US2014/064234**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15116276**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2014 E 14863064 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3087221**

54 Título: **Fibras de carbono y fibras de alto rendimiento para aplicaciones de compuestos**

30 Prioridad:

23.12.2013 US 201361920040 P

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

22.01.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHIU, SHAO C.;
TANG, LONGGUI y
HARMON, BILLY**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 738 324 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

Fibras de carbono y fibras de alto rendimiento para aplicaciones de compuestos

Antecedentes

Campo de la invención

- 5 En el presente documento se desvela un método de aplicación de un material de encolado a una fibra mediante el uso de un disolvente. El método puede usarse para modificar por ingeniería el interfaz entre la fibra y otros componentes de un material compuesto en el cual se incorpora la fibra. En diversas realizaciones, el método proporciona procesos de fabricación mejorados y/o un material compuesto que tiene propiedades mejoradas.

Descripción de la técnica relacionada.

- 10 Mientras que las fibras de carbono pueden usarse para producir productos extremadamente fuertes, las fibras de carbono por sí mismas pueden ser extremadamente frágiles durante su procesamiento y, por lo tanto, pueden romperse fácilmente bajo fuerzas externas. Para combatir esta fragilidad de las fibras, se puede aplicar un revestimiento a las fibras que actúa como barrera protectora para evitar su rotura. Normalmente, un material conocido como cola o encolado se reviste sobre las fibras de carbono para actuar como capa protectora y/o
- 15 modificador de la superficie. Además, el encolado puede usarse para modificar la superficie de las fibras, tal como potenciando la adhesión a la fibra de una matriz polimérica. El encolado puede ser útil en la mejora del rendimiento del compuesto resultante. Se pueden usar distintos tipos de encolado basándose en las cualidades finales deseadas del revestimiento de fibras de carbono. El encolado puede aplicarse a diversos tipos de fibras, que incluyen fibras inorgánicas y orgánicas. El documento US 4.517.245 describe una composición para tratar fibras de carbono para
- 20 proporcionar un acabado epóxico sobre las mismas, que comprende una resina epoxi y una cantidad eficaz de un emulsionante no iónico en forma de un polímero en bloque que consiste en una cadena de poli(oxipropileno) que tiene grupos poli(oxietileno) en ambos extremos de dicha cadena, terminando dicho polímero en un grupo hidroxilo primario, teniendo dicho polímero un peso molecular que varía de 1.100 a 14.000. El proceso para tratar las fibras de carbono comprende aplicar la emulsión de resina acuosa a las fibras y, a continuación, secar las fibras.
- 25 Históricamente, han existido dos prácticas habituales industriales principales con respecto a la aplicación de encolado a fibras (por ejemplo, fibras de carbono). En primer lugar, los materiales de encolado pueden emulsionarse en un vehículo líquido con el uso de un tensioactivo. Sin embargo, el uso de un tensioactivo puede afectar negativamente las propiedades finales del compuesto, ya que el tensioactivo puede permanecer en el producto de fibras final. Además, muchos materiales son incapaces de emulsionarse fácilmente. Por ejemplo, los epoxis de alto
- 30 peso molecular (pm), termoplásticos y cauchos todos tienden a ser complicados de emulsionar y, por lo tanto, no se usan, en general, como encolado de fibras de carbono con el uso del método de emulsificación. Esto deja un conjunto sustancial de materiales de encolado que no pueden usarse económica y/o técnicamente para potenciar o modificar la superficie de la fibra.

- Un segundo método para aplicar encolado sobre una fibra (por ejemplo, fibra de carbono) es mediante el uso de
- 35 disolventes. El material de encolado puede disolverse en un disolvente específico, tal como un disolvente orgánico, dando como resultado una disolución de disolvente y material de encolado. A continuación, las fibras pueden sumergirse en la disolución de modo que la disolución de encolado/disolvente se adhiere a las fibras. Las fibras revestidas con la disolución de encolado/disolvente se secan para retirar el disolvente, dejando solo el material de encolado sobre las fibras. Sin embargo, la etapa de secado de las fibras revestidas para retirar el disolvente
- 40 produce, normalmente, vapor de disolvente, el cual puede ser peligroso tanto para el medioambiente como para los trabajadores expuestos al vapor de disolvente a menos que se tomen las precauciones adecuadas. Por ejemplo, los vapores de disolvente orgánico pueden ser altamente inflamables y pueden prenderse fuego y/o explotar, incluso aunque si se toman precauciones sustanciales. Además, peligros generales para la salud asociados con una exposición a disolventes excesiva incluyen toxicidad al sistema nervioso, daño reproductivo, daño renal y hepático,
- 45 deficiencias respiratorias y/o cáncer. Por lo tanto, se deben tener en cuenta unos cuidados extremos y costes de seguridad cuando se trata con el vapor orgánico producido por el método de encolado con disolvente. Estas precauciones pueden hacer que el método de encolado con disolvente resulte prohibitivamente costoso y, de este modo, poco práctico.

Compendio

- 50 En el presente documento se describe un método de aplicación de encolado sobre una fibra de carbono tal como se define en la reivindicación 1.

En algunas realizaciones, el disolvente miscible en agua se escoge de dimetil sulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), hexametildisfosforamida (HMPA), acetona, metiletilcetona, butanona, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, dicloro metano, cloroformo, tiocianato sódico y cloruro de zinc. En algunas realizaciones, el disolvente puede tener un pH de aproximadamente 10 o superior o aproximadamente 3 o inferior. En algunas realizaciones, el disolvente puede ser una base fuerte o un ácido fuerte.

El polímero se escoge de poliéter sulfona, poliéter cetona (por ejemplo, PEEK), bis A epoxi, bis F epoxi, fenoxi, fenólico, vinil éster, bismaleimida (BMI), poliimida, imida de poliamida, diglicidil éter de epoxi de bisfenol A, caucho de tipo núcleo-envoltura, epoxi de antraceno, epoxi de naftaleno, epoxi novalac, epoxi trifuncional, epoxi tetrafuncional y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el polímero tiene un peso equivalente epoxi de aproximadamente 300 o superior. En algunas realizaciones, el polímero tiene un peso equivalente epoxi de aproximadamente 500 o inferior. En algunas realizaciones, el polímero es una combinación de distintos polímeros.

El polímero puede modificarse por un modificador escogido de partículas de caucho, partículas inorgánicas, partículas orgánicas, aditivos y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, las partículas de caucho, partículas inorgánicas, partículas orgánicas y aditivos pueden escogerse de nanotubos de carbono (CNT), láminas de grafeno, microperlas de carbono nanotubos de sílice, nanotubos de carburo de sílice, nanoarcillas y combinaciones de los mismos.

En el método de la presente invención, no se produce sustancialmente vapor de disolvente durante el al menos parcialmente secado. En este contexto, el agua no se considera que sea un disolvente puesto que la solubilidad del polímero en el agua es muy baja. En algunas realizaciones, no se usa un tensioactivo. Se puede retirar sustancialmente el agua de la cantidad de fibras de carbono durante la al menos parcial etapa de secado. En algunas realizaciones, se forma durante el lavado una composición post-baño que comprende agua, disolvente miscible en agua y polímero. El método puede comprender, además, opcionalmente, el reciclado de uno o más componentes de la composición post-baño.

La coagulación del polímero y/o retirada del disolvente miscible en agua puede comprender aplicar agua a la al menos una fibra revestida.

Estas y otras realizaciones se describen con mayor detalle a continuación.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra esquemáticamente una realización de un método para aplicar encolado a fibras usando un baño de disolvente y un baño de coagulación/lavado acuoso tal como se describe en el presente documento.

La Figura 2 ilustra esquemáticamente una realización de un método para aplicar encolado a fibras usando un baño de disolvente y un baño de coagulación acuoso tal como se describe en el presente documento.

Las Figuras 3A-B muestran una comparación de microscopía de barrido electrónico (SEM) entre una realización del método de encolado descrito y un método de encolado por emulsificación convencional usado para la aplicación de material de encolado epoxi sobre una fibra de carbono.

Las Figuras 4A-B muestran una comparación de SEM mediante el uso de un encolado de polietersulfona termoplástica para disolventes de dimetilsulfóxido (DMSO) y N-metilpirrolidona (NMP). Como se muestra, el uso de distintos tipos de disolvente puede controlar la morfología de la superficie de la película de encolado resultante sobre una fibra de carbono.

La Figura 5 muestra imágenes de SEM de un material de encolado de combinación de una mezcla de epoxi/termoplástico aplicado sobre una fibra de carbono mediante el uso de disolvente de DMSO.

Las Figuras 6A-B muestran una comparación de SEM de encolado de poliimida para disolventes de DMSO y NMP. Como se muestra, el uso de distintos tipos de disolvente puede controlar la morfología de la superficie de la película de encolado resultante sobre una fibra de carbono.

La Figura 7 muestra imágenes de SEM de un material de encolado de caucho de tipo núcleo-envoltura aplicado sobre una fibra de carbono mediante el uso de disolvente de DMSO.

La Figura 8 muestra imágenes de SEM de un material de encolado de combinación de resina epoxi/caucho de tipo núcleo-envoltura aplicado sobre una fibra de carbono mediante el uso de disolvente de DMSO.

Las Figuras 9A-B muestran imágenes de SEM de un material de encolado de poliéter éter cetona (PEEK) aplicado sobre una fibra de carbono mediante el uso de ácido sulfúrico.

Descripción detallada

Las realizaciones de la presente descripción proporcionan un método para adherir material (por ejemplo, encolado) a una cantidad o grupo de fibras de carbono mediante el uso de un disolvente. Específicamente, el método descrito usa un baño de agua para retirar disolvente que se adhiere a las fibras de carbono minimizando, de este modo, los riesgos durante el procesamiento de las fibras de carbono. Por ejemplo, se puede minimizar una formación de vapor de disolvente. Además, se pueden diluir disolventes fuertemente ácidos o fuertemente básicos durante el procesamiento. Las realizaciones del método descrito pueden usarse junto con un método de adhesión de encolado con disolvente típico. Por lo tanto, el encolado y los disolventes usados en la descripción siguiente pueden entenderse como aquellos comúnmente usados, pero no son limitantes.

Los términos "encolar" o "encolado" tal como se usan en el presente documento son términos amplios e incluyen su significado de diccionario técnico habitual con respecto a la aplicación a fibras. Además, los términos también pueden referirse a cualquier material que puede usarse como revestimiento de fibras. El tipo, tamaño, peso molecular y otras propiedades del encolado no están limitadas. Por ejemplo, el material de encolado puede ser cualquier encolado que pueda aplicarse a fibras mediante métodos de encolado con disolvente industrialmente aceptables. En diversas realizaciones, el encolado es un polímero que es relativamente soluble en el disolvente usado para el encolado, pero relativamente insoluble en agua.

El término "fibra" tal como se usa en el presente documento es un término amplio e incluye la definición de diccionario técnico habitual y se refiere a las fibras de carbono de alto rendimiento usadas en materiales compuestos (por ejemplo, fibras de grafito y fibras de grafeno),

El término "disolvente miscible en agua" tal como se usa en el presente documento es un término amplio e incluye la definición de diccionario técnico habitual. Los expertos en la técnica comprenderán que, en el contexto de los métodos descritos en el presente documento, el agua por sí misma no se considera que sea un disolvente miscible en agua (aunque las soluciones acuosas tales como ácidos acuosos y bases acuosas pueden ser disolventes miscibles en agua tal como se describe en otro apartado del presente documento). Por ejemplo, un disolvente miscible en agua puede ser un disolvente que permite un mecanismo de transferencia másica en el cual el disolvente de una fibra revestida con disolvente/encolado se transfiere al agua y el agua se transfiere sobre y/o en el material de encolado, tal como se describe en otro apartado del presente documento. En algunas realizaciones, el disolvente miscible en agua puede tener una solubilidad en agua a 20 °C de aproximadamente 1 g/l o superior, de aproximadamente 2 g/l o superior, de aproximadamente 5 g/l o superior, de aproximadamente 8 g/l o superior, de aproximadamente 10 g/l o superior, de aproximadamente 50 g/l o superior o aproximadamente 100 g/l o superior. En algunas realizaciones, el disolvente miscible en agua puede ser completamente miscible en agua en todas las proporciones.

En particular, se describe un método que permite que un material de encolado se aplique a una estopa de fibras continuamente en forma de disolución mientras que se reduce o elimina la formación de vapor de disolvente durante su producción minimizando, de este modo, el impacto en la salud y/o medioambiental del proceso de fabricación. Tal como se describe con detalle a continuación, en algunas realizaciones, después de aplicar cola/disolvente en forma de disolución a la fibra, las fibras pueden lavarse en un baño acuoso (por ejemplo, un baño de agua). El baño acuoso puede permitir que el encolado, que normalmente tiene poca solubilidad en agua, se coagule y revista uniformemente las fibras, mientras que al mismo tiempo retira cualquier disolvente restante en el baño acuoso. Además, el lavado puede ayudar a diluir cualquier disolvente fuertemente ácido o básico usado.

En algunas realizaciones, cuando las fibras revestidas en encolado/disolvente entran en el baño acuoso, puede funcionar un mecanismo de transferencia másica en el cual el disolvente se transfiere al agua y el agua se transfiere sobre y/o en el material de encolado. Durante este proceso de intercambio de disolvente y agua, el agua, que es un disolvente pobre o no disolvente para el material de encolado, puede hacer que el encolado se precipite/coagule sobre las fibras para formar una película o revestimiento sobre la superficie de la fibra. La velocidad de intercambio de disolvente-agua, la concentración de disolvente del baño de coagulación, el poder del disolvente y temperatura de baño de coagulación pueden todos afectar la formación de la película de encolado sobre las fibras. La alta concentración de agua en el baño de agua puede ser conducente a que el disolvente se mueva a la fase acuosa. Después de la transferencia másica, se retira sustancialmente todo el disolvente de la fibra y permanece en el baño de agua.

Una vez se ha completado la etapa de lavado, las fibras pueden secarse para retirar el exceso de agua. Durante la etapa de secado, como todo o casi todo el disolvente ya se ha retirado, no se puede formar sustancialmente ningún vapor de disolvente. Por ejemplo, solo se pueden formar niveles insignificantes de disolvente que puede que no

sean peligrosos para los trabajadores. Por consiguiente, las realizaciones del método descrito pueden proporcionar un método más rentable y más seguro para el medio ambiente para aplicar muchos tipos de encolado a fibras. En las realizaciones descritas a continuación, es aplicable cualquier disolvente y encolado normalmente usado por un experto en la materia.

- 5 Las realizaciones de los métodos descritos pueden usarse para aplicar diversos encolados como revestimiento a precursores o productos de fibras intermediarios, tales como fibra oxidada o fibra precarbonizada. El revestimiento puede actuar como un adyuvante del proceso o un potenciador de las propiedades en la fabricación de la fibra. El encolado puede tener numerosos efectos en el material subyacente y puede dirigirse para proporcionar la mejora del rendimiento de la fibra y/o compuesto de una variedad de propiedades. Por ejemplo, la morfología del revestimiento
- 10 de encolado puede personalizarse específicamente para mejoras en las propiedades de fibras y/o compuestos. Tal como se ha mencionado anteriormente, las fibras pueden ser extremadamente frágiles durante el proceso de fabricación. Por lo tanto, el encolado puede aplicarse, en general, como material de refuerzo y puede, por ejemplo, actuar como barrera protectora para evitar el daño a las fibras durante su procesamiento. Por lo tanto, después de la aplicación del encolado a las fibras, las fibras pueden manipularse más fácilmente durante el proceso de fabricación
- 15 con menos probabilidades de sufrir daños. Además, el encolado puede usarse para modificar, en general, la superficie de las fibras para características deseadas y rendimiento del compuesto.

- El encolado puede afectar las propiedades de interfaz entre las fibras y otros componentes del material compuesto en el que están incrustadas, tal como una resina de matriz. Por ejemplo, se puede producir una transferencia de carga sustancial en la interfaz entre las fibras incrustadas en una matriz de resina. El encolado puede usarse ayudar
- 20 en la adhesión de las fibras dentro de la matriz, lo cual ayuda a evitar que las fuerzas externas rompan las fibras lejos de la matriz. Además, el encolado puede, por ejemplo, ayudar a proporcionar un soporte rígido alrededor de las fibras dentro de una matriz de resina reforzando y/o endureciendo, de este modo, el producto compuesto, así como mejorando la capacidad de procesamiento y rendimiento de las fibras dentro de la matriz.

- Tal como se ha mencionado anteriormente, las aplicaciones de encolado que usan un disolvente han sido la norma en el campo de las fibras. El encolado con disolvente puede ser preferente al encolado por emulsión debido a la amplia variedad de materiales de encolado que se pueden usar con el disolvente. Un proceso de emulsión está limitado al uso de materiales de encolado emulsionables.
- 25

- Tal como se usa en el presente documento en el contexto de polímeros, el término "peso molecular" se refiere al peso molecular ponderado medio según se ha medido mediante cromatografía por exclusión de tamaño usando
- 30 detección de dispersión de luz. En algunas realizaciones, el encolado puede tener un peso molecular de aproximadamente 10.000 o superior, aproximadamente 50.000 o superior, o aproximadamente 100.000 o superior. En algunas realizaciones, el encolado puede tener un peso molecular de aproximadamente 500.000 o inferior. En algunas realizaciones, el encolado usado en el proceso descrito puede tener un PM superior al que se habría usado convencionalmente en un proceso de emulsión. En algunas realizaciones, el encolado puede tener un peso de
- 35 equivalente epoxi (PEE) de aproximadamente 150 o superior, aproximadamente 300 o aproximadamente 500 o superior. En algunas realizaciones, el encolado puede tener un peso equivalente epoxi de aproximadamente 500 o inferior. En algunas realizaciones, el encolado usado en el proceso descrito puede tener un PEE superior al que se habría usado convencionalmente en un proceso de emulsión. En el método de la presente invención, se usan como encolado, poliéter sulfona, poliéter cetona (por ejemplo, PEEK), bis A epoxis, bis F epoxis, fenoxi, fenólicos, vinil
- 40 ésteres, BMI, poliimidas, imida de poliamida, diglicidil éter de epoxis de bisfenol A, caucho de tipo núcleo-envoltura, epoxis de antraceno, epoxis de naftaleno, epoxis novalac, epoxis trifuncionales y epoxis tetrafuncionales, así como sus mezclas en distintas relaciones.

- En general, prácticamente cualquier polímero de encolado que se puede disolver en un disolvente se puede usar y, tal como se describe a continuación, se pueden usar disolventes altamente corrosivos con realizaciones del proceso
- 45 desvelado. Muchos de los polímeros anteriormente enumerados, incluidos materiales epoxi con alto peso equivalente epoxi, no pueden emulsionarse fácilmente con procesos de emulsión convencionales. En algunas realizaciones, el encolado usado puede ser insoluble en agua. Además, se pueden realizar más fácilmente modificaciones del material de encolado añadiendo partículas de caucho o partículas inorgánicas, partículas orgánicas o aditivos tales como, por ejemplo, nanotubos de carbono (CNT), láminas de grafeno, microperlas de carbono, nanotubos de sílice, nanotubos de carburo de sílice y nanoarcillas con dispersión de partículas uniforme.
- 50

- En algunas realizaciones, se pueden usar disolventes altamente corrosivos y/o tóxicos. Por ejemplo, se pueden usar disolventes orgánicos, que cuando se secan crean vapores de disolvente indeseados. Además, se pueden usar ácidos fuertes (por ejemplo, pH 1, 2, 3 o 4) y bases fuertes (por ejemplo, pH 12, 11 o 10) ya que algún encolado (por ejemplo, PEEK) puede no ser suficientemente soluble en disolventes orgánicos, pero puede disolverse en ácidos
- 55 fuertes. Preferentemente, los disolventes usados en las realizaciones del método descrito son miscibles o solubles en agua.

En algunas realizaciones, el disolvente puede ser un disolvente polar y aprótico. Estos tipos de disolventes pueden tener tanto altas constantes dieléctricas como altos momentos dipolares. Por ejemplo, se puede usar dimetil sulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), hexametildisfosforamida (HMPA) y mezclas de los anteriores, aunque el tipo de disolvente no es limitante y se puede usar cualquier disolvente común en el campo con realizaciones del proceso descrito. En algunas realizaciones, se pueden usar disolventes orgánicos tales como acetona, metiletilcetona, butanona, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, dicloro metano y cloroformo. En algunas realizaciones, se puede usar un disolvente inorgánico, tal como aquellos que contienen cloruro de zinc o tiocianato de sodio. En algunas realizaciones, el disolvente inorgánico puede ser una disolución acuosa de una sal o sales.

10 Metodología de encolado

La Figura 1 ilustra un método 100 para aplicaciones de encolado de una fibra, de acuerdo con realización de la descripción. Las realizaciones del método descrito pueden ser respetuosas con el medioambiente ya que se evitan sustancialmente los vapores de disolvente durante el proceso. Además, se pueden usar disolventes duros, tales como disolventes altamente ácidos o altamente básicos, mientras que limitan el posible peligro para los trabajadores expuestos al disolvente diluyendo los disolventes durante el procesamiento.

En primer lugar, se pueden producir fibras 102. En algunas realizaciones, las fibras se fabrican y, en algunas realizaciones, las fibras se adquieren. El método de producción de fibras no es limitante y un experto en la técnica podría conocer distintos métodos para producir tales fibras. Las fibras pueden, a continuación, sumergirse en un baño de encolado 104. El baño de encolado 104 puede contener una combinación de disolventes y el material de encolado.

Una vez las fibras están revestidas con la disolución de disolvente y polímero, las fibras revestidas con disolvente/material de encolado pueden retirarse del baño de encolado 104 y colocarse en un baño de coagulación/lavado acuoso (por ejemplo, un baño de agua) 106. El baño 106 puede contener aún agua o agua en movimiento. En algunas realizaciones, se puede usar agua desionizada 108, por ejemplo, para reducir la contaminación de metal, aunque se pueden usar también otros tipos de agua tales como agua destilada y del grifo, y el tipo de agua no es limitante. Además, mientras que el agua es, a menudo, conveniente y económica, el agua no tiene que usarse necesariamente y se puede usar un líquido distinto (en el cual es disolvente es relativamente soluble y el encolado es relativamente insoluble) para retirar el disolvente del revestimiento con disolvente/encolado y coagular el encolado sobre las fibras. Las fibras pueden lavarse activamente en el baño de agua 106 o pueden empaparse para retirar cualquier disolvente restante. En algunas realizaciones, las fibras pueden colocarse en el baño de agua 106 y chorros pueden crear una corriente en movimiento de agua para que pase a través de las fibras. En otras realizaciones (no mostrada en la Figura 1), el polímero puede coagularse sobre las fibras mediante otros métodos que no implican necesariamente la inmersión en un baño, por ejemplo, pulverizando agua sobre las fibras.

La Figura 2 ilustra una realización de un método para aplicar la fibra de encolado. Como se muestra en el método 202, el baño de coagulación 204 y el baño de lavado 206 pueden ser por separado. En algunas realizaciones, los baños 204/206 pueden estar conectados de modo que el agua puede fluir entre ellos. En algunas realizaciones, el flujo de agua es en una única dirección. Por lo tanto, las fibras pueden, en primer lugar, hacerse pasar a través del baño de coagulación 204 para que el encolado se coagule sobre las fibras. A continuación, se pueden mover las fibras al baño de lavado 206, donde se puede usar agua fresca 208, tal como el agua descrita anteriormente, para eliminar el disolvente de las fibras. El agua usada puede, a continuación, transportarse de nuevo 210 al baño de coagulación 204, el cual puede crear un efecto cascada. Por consiguiente, en algunas realizaciones, el agua usada en el baño de coagulación 204 puede contener tanto disolvente como agua. Como se muestra, muchas de las otras etapas pueden ser similares a las analizadas con respecto a la Figura 1, aunque un experto en la técnica podría comprender que podría haber adiciones o eliminaciones de etapas.

Haciendo referencia de nuevo a la Figura 1, la etapa de lavado 106 descrita anteriormente puede usar múltiples baños. En algunas realizaciones, los múltiples baños pueden tener cada uno 1 o más compartimentos, por ejemplo, al menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 cada uno. Los baños pueden disponerse en modo cascada en donde el agua puede desbordarse desde un compartimento al compartimento colindante. Las fibras pueden lavarse en el primer compartimento y, a continuación, moverse en una dirección generalmente opuesta a la de la cascada a un compartimento colindante. Las fibras pueden, a continuación, moverse desde el primer baño al segundo baño. En algunas realizaciones, el último baño puede usarse para comprobar si hay cualquier disolvente residual. En algunas realizaciones, aproximadamente el 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 99 %, 99,9 % o 100% del disolvente se elimina en la etapa de lavado 106. En algunas realizaciones, aproximadamente el 80 % o superior, 85 % o superior, 90 % o superior, 95 % o superior, 99 % o superior, 99,9 % o superior del disolvente se elimina en la etapa de lavado 106. En algunas realizaciones, la temperatura del agua en los baños puede controlarse, así como la concentración de agua y, de este modo, la relación de agua con respecto a disolvente/encolado/fibra. En algunas realizaciones, casi toda la coagulación del encolado sobre las fibras tiene lugar en el primer compartimento. En algunas realizaciones, la temperatura del baño de agua puede cambiarse para crear o potenciarse separaciones de fase.

En el baño de agua de la etapa de coagulación/lavado 106, el material de encolado puede coagularse/precipitarse y adherirse a la superficie de las fibras. Esto puede producirse porque puede usarse un disolvente miscible en agua en la etapa de revestimiento 104, de modo que tiene lugar un intervalo de disolvente y agua para coagular el polímero. Por lo tanto, una vez se ha puesto en contacto la fibra con o se ha sumergido en el agua, el disolvente puede disolverse en el agua para formar una solución. Además, el encolado insoluble en agua puede coagularse junto y adherirse a la superficie de las fibras. En algunas realizaciones, las fibras pueden ser relativamente hidrófobas. De este modo, el disolvente miscible en agua puede disolverse en el agua y eliminarse, mientras que el encolado puede permanecer adherido a las fibras. Además, los baños de agua pueden usarse para diluir disolventes altamente ácidos o altamente básicos. Según las fibras revestidas con disolvente/encolado se lavan en el baño de agua, el pH total del sistema puede moverse más cerca de 7. Por lo tanto, las fibras revestidas pueden manipularse más fácilmente.

En algunas realizaciones, la composición post-baño resultante, que comprende disolución de disolvente/encolado mezclada con agua puede retirarse de algún modo y uno o más componentes reciclarse 110. En algunas realizaciones, la composición post-baño puede contener cualquier material de encolado que no se ha adherido a las fibras una vez se han retirado las fibras encoladas del baño después de la etapa 106. En algunas realizaciones, el disolvente puede reciclarse mediante destilación. En algunas realizaciones, el exceso de encolado, normalmente en forma de partículas o piezas de polímero sueltas, se puede filtrar. El método de reciclado del disolvente y/o encolado en exceso no es limitante.

Una vez las fibras están revestidas con material de encolado y se ha retirado en disolvente, se pueden secar 112 las fibras. Por ejemplo, se pueden usar hornos o aire en circulación caliente y seco general para secar las fibras, aunque el método de secado no es limitante. En algunas realizaciones, las fibras pueden secarse a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 125 °C a aproximadamente 140 °C. Según se retira sustancialmente el disolvente de las fibras en la etapa de lavado 106 de agua, se crea vapor de agua 114 durante el secado que contiene poco o no contiene vapor de disolvente. Se puede retirar, normalmente el vapor de agua 114 significativamente más fácilmente que el vapor de disolvente, y cualquier fuga o accidente que implique la liberación de vapor de agua es, en general, inofensivo. En algunas realizaciones, toda el agua se retira durante la etapa de secado 112. En algunas realizaciones, aún puede permanecer agua sobre las fibras después de la etapa de secado 112. Temperaturas más altas, así como otros parámetros, se pueden usar en el secado 112 para retirar el agua en comparación con el secado para retirar disolvente, ya que puede haber significativamente menos daño de explosión o fuego y, de este modo, la velocidad de secado puede aumentarse y/o potenciarse el rendimiento del proceso. Después de que se hayan secado las fibras con el encolado adecuado, las fibras encoladas pueden enrollarse en una enrolladora 116 para cualquier etapa de procesamiento final y su envío. Sin embargo, no se requiere una enrolladora, y un experto en la materia entendería que podrían englobarse otros cambios de procesamiento secundarios por la presente descripción.

Aplicaciones de encolado anteriores se abstienen de la etapa de coagulación/lavado 106 descrita en el presente documento. Por lo tanto, durante la última etapa de secado 112, tienden a crearse gases/vapores de disolventes dañinos en ausencia de la etapa de coagulación/lavado 106. Estos vapores pueden provocar daños medioambientales significativos y pueden perjudicar potencialmente a los trabajadores expuestos a ellos. Por ejemplo, algunas fases de disolventes pueden ser inflamables, lo que puede llevar a incendios o emergencias durante las etapas de fabricación de fibras. Sin embargo, mediante el uso de los baños de coagulación/lavado 106 descritos en el presente documento, se pueden minimizar los efectos dañinos de los disolventes, si no se retiran completamente. La etapa de coagulación/lavado 106 puede eliminar la necesidad de cualquier manipulación del vapor orgánico en una secadora de encolado, lo que pueden ser un problema principal en el proceso de encolado con disolvente convencional. Además, la etapa de lavado 106 puede usarse para diluir disolventes altamente ácidos o básicos.

Además, según se retira todo o prácticamente todo el disolvente antes del secado, en diversas realizaciones cualquier secado no completado no provocará problemas de pegajosidad de las fibras en la manipulación de envasado y desenrollado de las fibras. La pegajosidad puede conllevar accidentes y rotura de las fibras. Además, se necesita tener más cuidado cuando las fibras son pegajosas, lo que lleva potencialmente a retrasos en la producción.

Además, se pueden mezclar juntos múltiples materiales de encolado distintos para su uso en el proceso anteriormente descrito. Por ejemplo, se puede mezclar un primer polímero de encolado con un segundo componente polimérico soluble o un segundo componente polimérico no soluble o inorgánico.

Por lo tanto, el proceso descrito en el presente documento puede producir fibras con encolado aplicado en los niveles de seguridad de un método de emulsión mientras que no tiene sus numerosos inconvenientes y limitaciones. Por ejemplo, el proceso descrito permite el uso de un intervalo más amplio de material de encolado. Además, los procesos descritos permiten la reducción o eliminación del uso de tensioactivos, que pueden tener un impacto negativo sobre las propiedades de los compuestos finales. Además, la retirada de la etapa de tensioactivo puede

disminuir los costes de fabricación totales mientras que a la vez aumenta la facilidad de fabricación de las fibras. Además, el proceso descrito puede llevarse a cabo de un modo que produce pocos o no produce potencialmente vapores orgánicos peligrosos, a diferencia de los métodos de aplicación de disolvente habituales aumentando, de este modo, la seguridad global del proceso de encolado de fibras.

5 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para demostrar diversos aspectos y/o beneficios de realizaciones de los métodos de encolado descritos frente a otros métodos de encolado. Estos ejemplos se describen para fines ilustrativos y no deben interpretarse como que limitan el alcance de las reivindicaciones descritas.

Las Figuras 3A-B ilustran la superficie de una fibra de carbono revestida mediante una realización de los métodos anteriores (Figura 3A) con encolado epoxi DER-337 por la Dow Chemical Company en comparación con una fibra de carbono revestida por una realización de un proceso de emulsión de la técnica anterior (Figura 3B) usando encolado AP-200 por Cytec Industries, que contiene DER-337 como componente base. Como se muestra mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), las fibras de carbono revestidas en realizaciones del método descrito tienen un aspecto de superficie casi idéntica en comparación con un proceso de emulsión convencional. Por lo tanto, como se muestra en las Figuras 3A-B, el proceso de encolado por coagulación descrito en el presente documento puede producir el mismo tipo de revestimiento de encolado generalmente uniforme que mediante un proceso de encolado por emulsión convencional. Por consiguiente, el método de revestimiento descrito en el presente documento puede cubrir suficientemente una fibra de carbono tan bien o mejor que un método convencional y no tiene los mismos inconvenientes. Por ejemplo, a diferencia de los procesos de emulsión convencionales, se pueden usar materiales de encolado polimérico de alto PM, tal como se describe en el presente documento.

Las Figuras 4-8 ilustran las superficies de fibras de carbono que resultan de la aplicación de encolado mediante el uso de diversas fibras, encolado y composiciones de disolvente, como se somete a formación de imágenes por SEM. La Figura 4A ilustra un encolado de polietersulfona (polietersulfona KM-177 por Cytec Industries) aplicado a una fibra de carbono usando DMSO como disolvente. Como se muestra, el encolado se adhiere a las fibras de carbono en estructuras tipo perlas, que se distribuyen uniformemente. La Figura 4 B ilustra el mismo material de encolado, pero usa NMP como disolvente. Como se muestra, hay pocas o no hay perlas de polietersulfona formadas sobre la fibra de carbono, pero en su lugar, se forma un revestimiento generalmente uniforme y liso. Esto puede producirse debido a los distintos poderes de disolvente del DMSO y la NMP. Por lo tanto, dependiendo del tipo de disolvente, se pueden crear distintas configuraciones de superficie o morfologías mediante el encolado sobre las fibras de carbono y se pueden formar distintas propiedades interfaciales de fibra-matriz. El tipo de configuración o morfología no está limitado a perlas o una superficie lisa y se pueden crear distintos tipos de configuraciones de superficie tales como películas, protuberancias y filamentos.

La Figura 5 ilustra una composición de polietersulfona/epoxi (aproximadamente 50/50 en peso; polietersulfona KM-177 por Cytec Industries y epoxi DER-337 por Dow Chemical Company) como un encolado aplicado a una fibra de carbono usando DMSO. A diferencia del encolado de la Figura 4A, el encolado se aplica en un revestimiento generalmente liso usando el DMSO. Por lo tanto, la configuración de la superficie puede verse afectada no solo por el tipo de disolvente, sino también por el tipo de material mezclado con este. En algunas realizaciones, se pueden usar encolados mezclados o combinados. En algunas realizaciones, se pueden usar buenos encolados formadores de películas, tales como bis-A epoxi, para facilitar la aplicación de otro encolado, tal como epoxi de antraceno.

Las Figuras 6A-B ilustran un encolado termoplástico de poliimida (poliimida P-84 por Evonik Industrial) aplicado a una fibra de carbono usando DMSO y NMP, respectivamente. Como se muestra en las figuras, cuando se usó DMSO, el encolado formó pequeñas protuberancias sobre la superficie de la fibra. Sin embargo, cuando se usó NMP, se formados revestimientos filamentosos. La Figura 7 ilustra un encolado de caucho (caucho de tipo núcleo-envoltura MX-181 por Kaneka Corporation) aplicado a una fibra de carbono usando DMSO, y la Figura 8 ilustra un encolado de caucho/epoxi 30:100 (% en peso/ % en peso) ((caucho de tipo núcleo-envoltura MX-181 por Kaneka Corporation y epoxi DER-337 por Dow Chemical Company) aplicado a una fibra de carbono usando DMSO. Como se muestra, el caucho puede usarse para modificar el encolado epoxi, el cual puede producir, a continuación, una fibra capaz de proporcionar un rendimiento de impacto mejorado en un compuesto.

Las Figuras 9A-B ilustran un encolado termoplástico de poliéter éter cetona (PEEK APC2 por Cytec Industries) aplicado a una fibra de carbono que usa ácido sulfúrico fuerte (96 %). Como se muestra en las fotografías SEM, cuando el entorno fuertemente ácido cambia, el encolado puede coagularse y/o adherirse a las fibras de carbono, por ejemplo, cuando la resistencia del ácido se reduce después de la adición de agua tal como se ha descrito anteriormente. Por consiguiente, se pueden usar ácidos fuertes o bases fuertes en el proceso anteriormente descrito.

En algunas realizaciones, la recogida de cola por las fibras puede ser superior para determinados disolventes que otros. Distintos disolventes, tipos de disolvente, concentraciones de disolvente, superficies de fibra también pueden afectar la recogida de cola. En general, una superficie más rugosa de la fibra puede conllevar a una recogida superior, mientras que una superficie de fibra más lisa puede llevar a una recogida inferior.

- 5 Tal como se ha descrito anteriormente, las realizaciones de la descripción anterior pueden producir una fibra revestida con material de encolado mediante el uso de una mezcla de disolventes. El método descrito puede evitar sustancialmente la formación de vapor de disolventes con el uso de al menos un baño de agua aumentando, de este modo, la seguridad de fabricación de las fibras, así como disminuyendo el potencial impacto medioambiental negativo. El proceso descrito puede hacerse funcionar de un modo que proporciona resultados comparables a, si no mejores que, los métodos de encolado por emulsificación convencionales actualmente en uso. Esto se debe a la presencia de emulsionantes (por ejemplo, tensioactivos) en el compuesto resultante que pueden debilitar la matriz polimérica e interfaz entre fibras y matriz polimérica. Además, los problemas de estabilidad de la emulsión podrían llevar a encolados no uniformes (por ejemplo, bogs) revestidos sobre la superficie de la fibra.

Aplicaciones

- 15 Las realizaciones de los métodos descritos en el presente documento pueden usarse para producir fibras o material compuesto que tiene tales fibras incrustadas en una resina o polímero termoestable o termoplástico, en donde la cola se adhiere a la superficie de las fibras. Las fibras realizadas por las realizaciones del método descrito pueden usarse, a continuación, para una variedad de fines, todos los cuales son no limitantes. Por ejemplo, las fibras producidas mediante el proceso anteriormente descrito pueden usarse en bates de béisbol, fundas electrónicas y palos de golf. Además, las fibras pueden resultar particularmente ventajosas en los ámbitos aeroespaciales y automovilísticos debido a la alta relación resistencia-peso y buena rigidez. Por ejemplo, las fibras pueden usarse en aeronaves tales como aviones comerciales y militares, productos deportivos, industrias automóviles y aeroespaciales en general. Las fibras de carbono descritas anteriormente pueden usarse en estructuras primarias, tales como las alas, fuselaje y cola, así como estructuras secundarias, tales como interiores.

25

REIVINDICACIONES

1. Un método para aplicar encolado sobre una fibra de carbono y minimizar la formación de vapor de disolvente, que comprende las etapas de:
 - 5 combinar un polímero con un disolvente miscible en agua para formar una composición de encolado, en donde el polímero se disuelve en la composición de encolado y el polímero se selecciona de:

poliéter sulfona, poliéter cetona, bis A epoxi, bis F epoxi, fenoxi, fenólico, vinil éster, bismaleimida (BMI), poliimida, imida de poliamida, diglicidil éter de epoxi de bisfenol A, caucho de tipo núcleo-envoltura, epoxi de antraceno, epoxi de naftaleno, epoxi novalac, epoxi trifuncional, epoxi tetrafuncional y combinaciones de los mismos;
 - 10 aplicar la composición de encolada a al menos una fibra de carbono, revistiendo, de este modo, al menos parcialmente la al menos una fibra con el polímero en la composición de encolado;

coagular el polímero sobre la al menos una fibra;

retirar el disolvente miscible en agua de la al menos una fibra; y

al menos parcialmente secar la fibra después de que se haya retirado el disolvente miscible en agua;
 - 15 en donde no se crea sustancialmente vapor de disolvente durante la al menos parcialmente etapa de secado.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la coagulación del polímero y retirada del disolvente miscible en agua comprende adicionalmente aplicar agua a la al menos una fibra revestida.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el disolvente miscible en agua se escoge de dimetil sulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), hexametilfosforamida (HMPA), acetona, metiletilcetona, butanona, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, dicloro metano, cloroformo, tiocianato sódico y cloruro de zinc.
- 20 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde no se usa un tensioactivo.

25

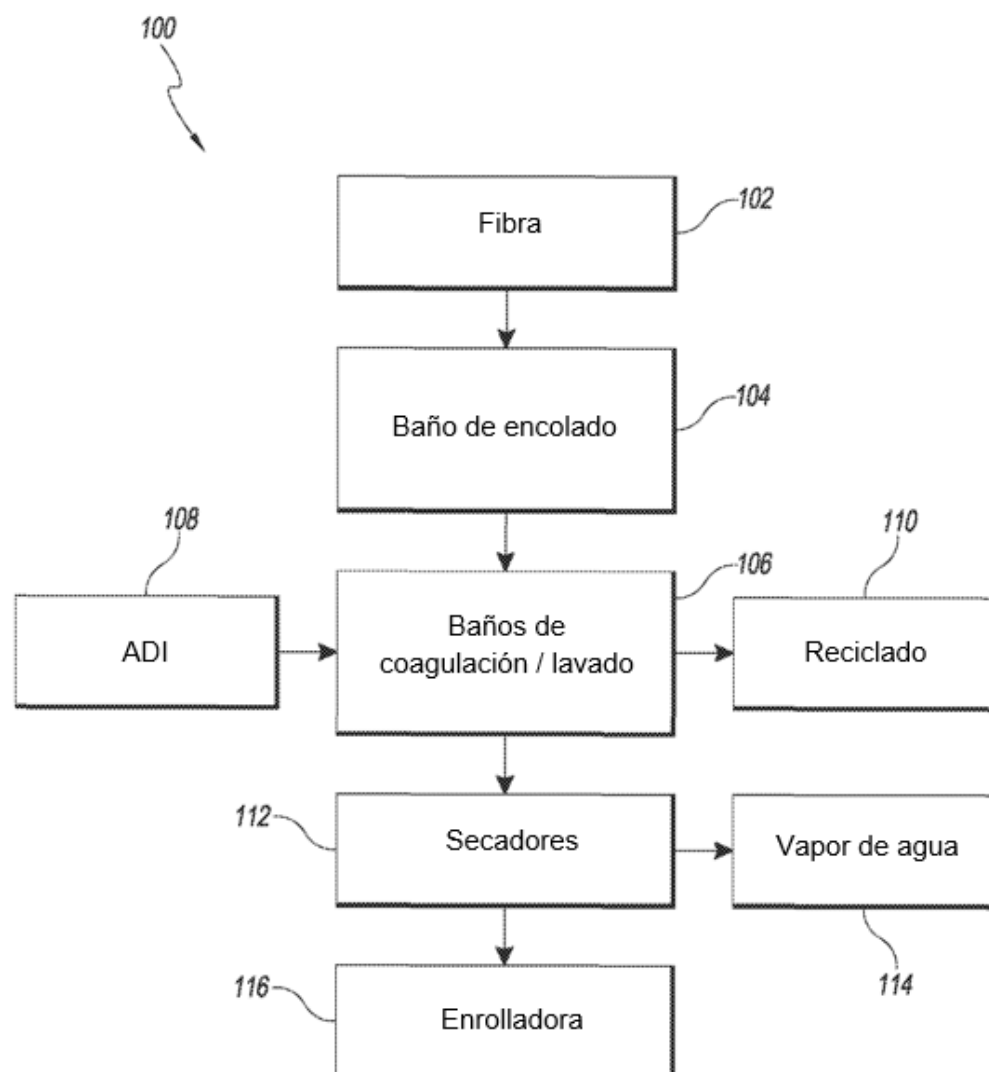


FIG. I

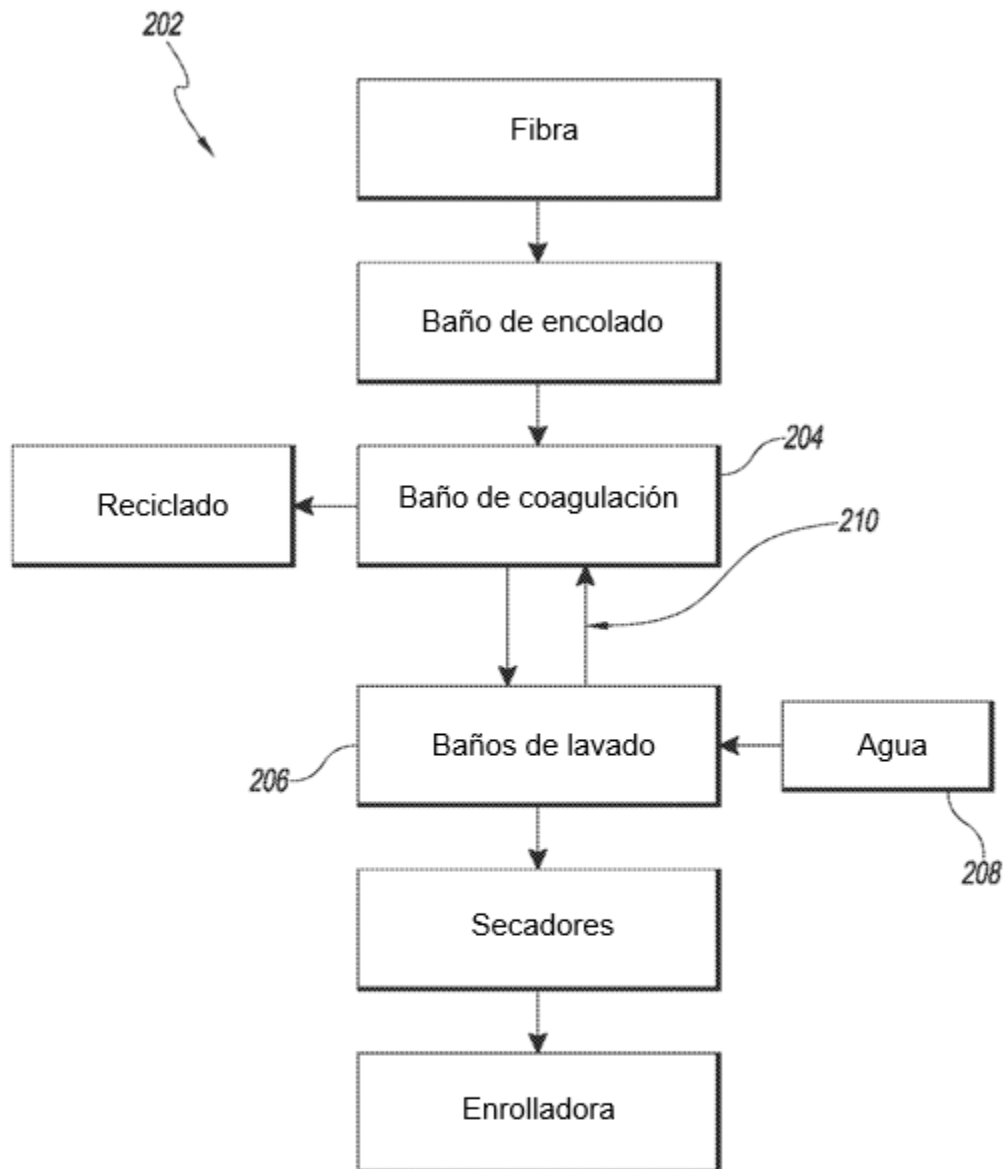


FIG. 2

Encolado epoxi DER-377 sobre T40/800, aplicado usando DMSO

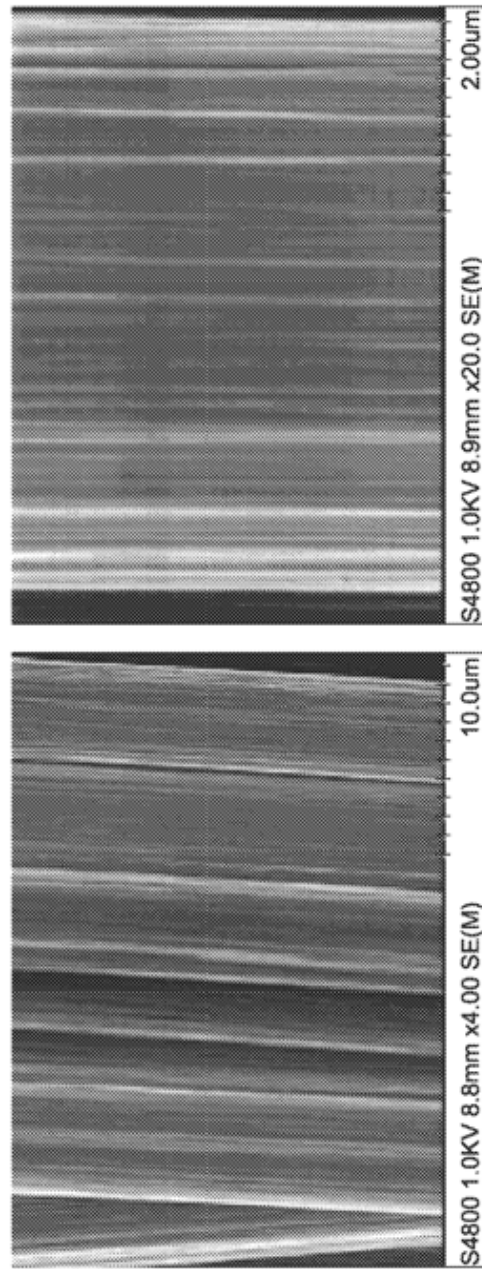


FIG. 3A

Encolado AP-200 (emulsión acuosa) (estándar, control)

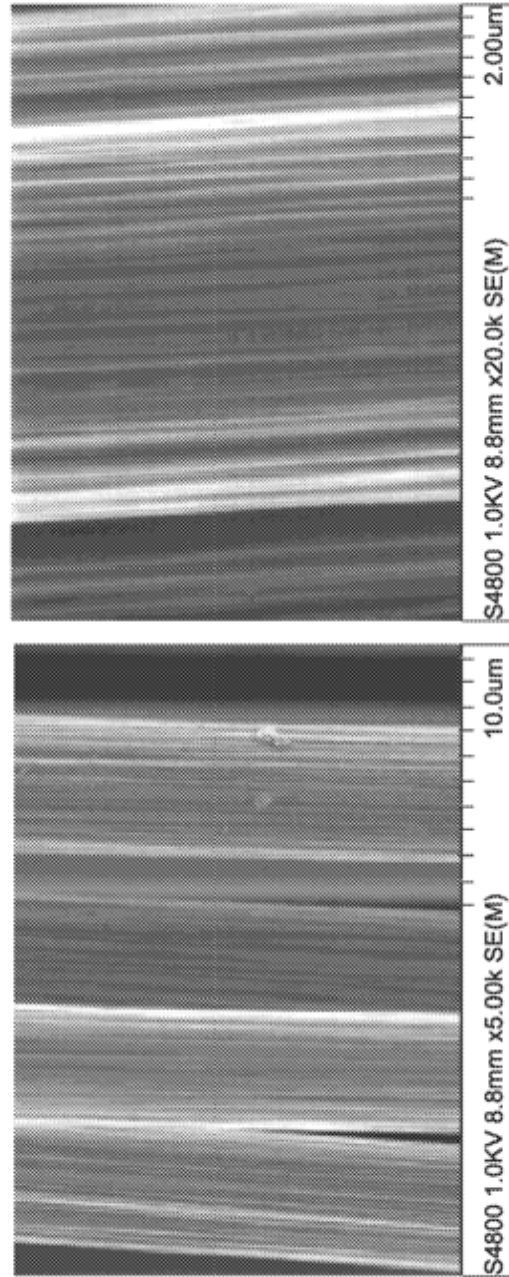


FIG. 3B

Encolado termoplástico KM-177 PES (Polietersulfona) sobre T40/800, aplicado usando DMSO

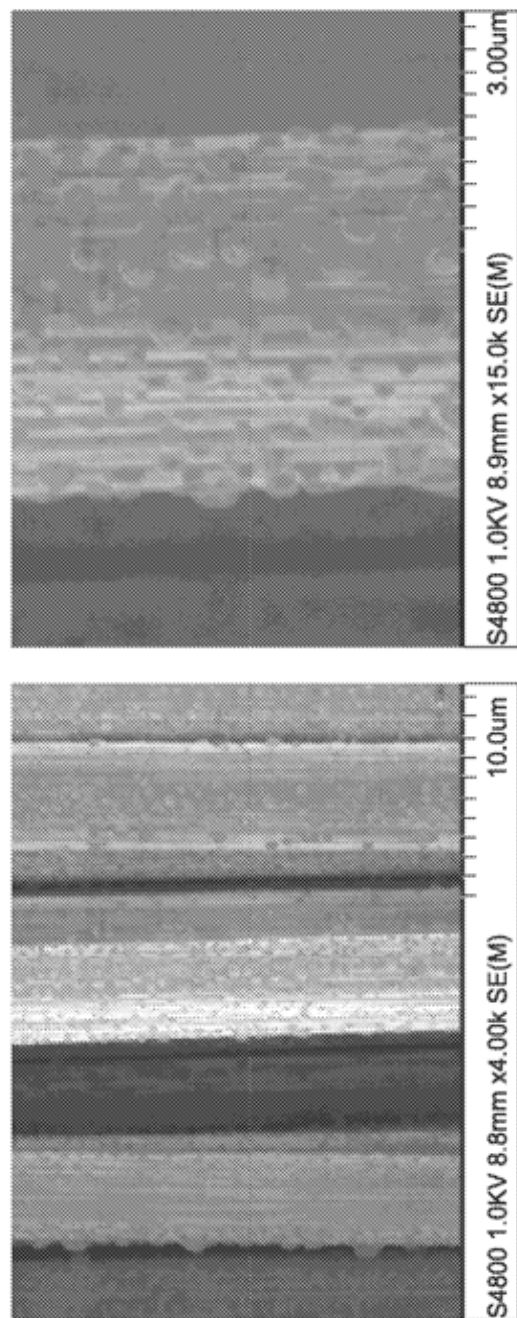


FIG. 4A

Encolado termoplástico KM-177 PES (Polietersulfona) sobre T40/800, aplicado usando NMP

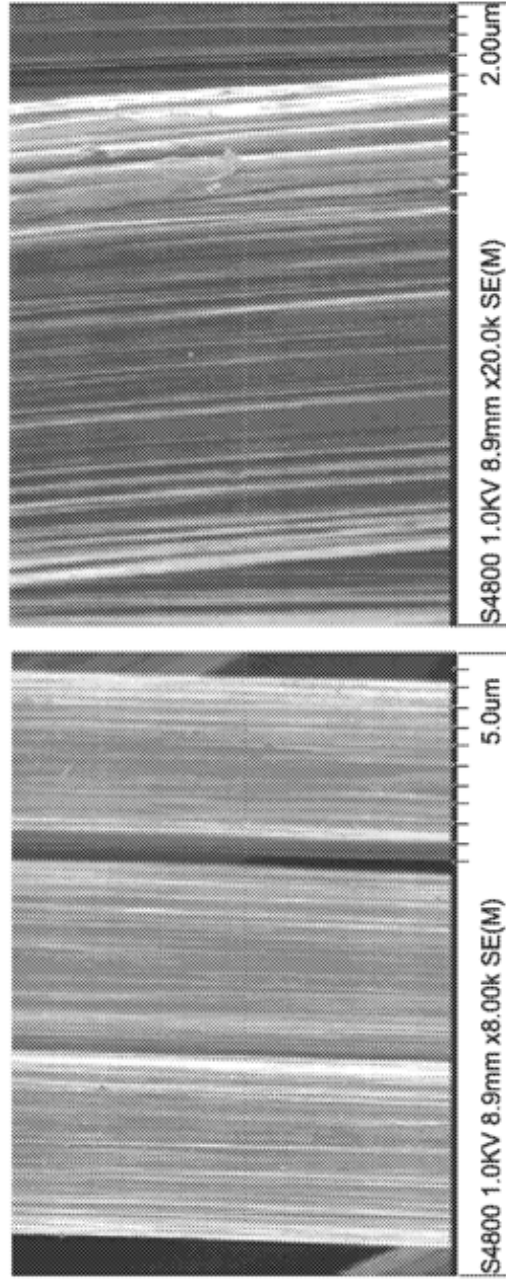


FIG. 4B

Encolado KM-177 PES y Epoxi DER-337 (50:50) sobre T40/800, aplicado usando DMSO

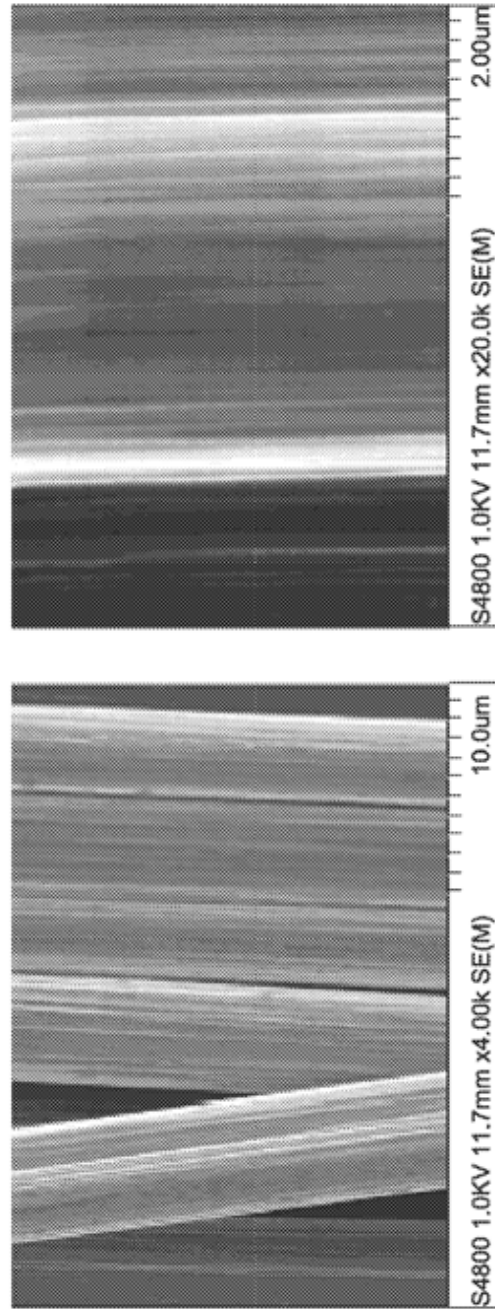


FIG. 5

Encolado termoplástico P-84 (Poliimida) sobre T40/800, aplicado usando DMSO

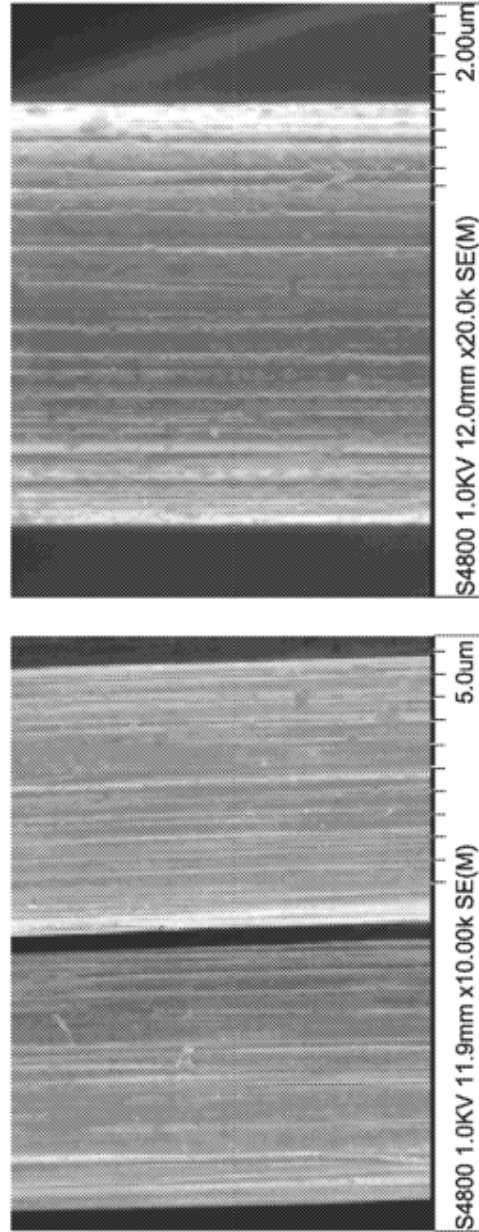


FIG. 6A

Encolado termoplástico P-84 (Poliimida) sobre T40/800, aplicado usando NMP

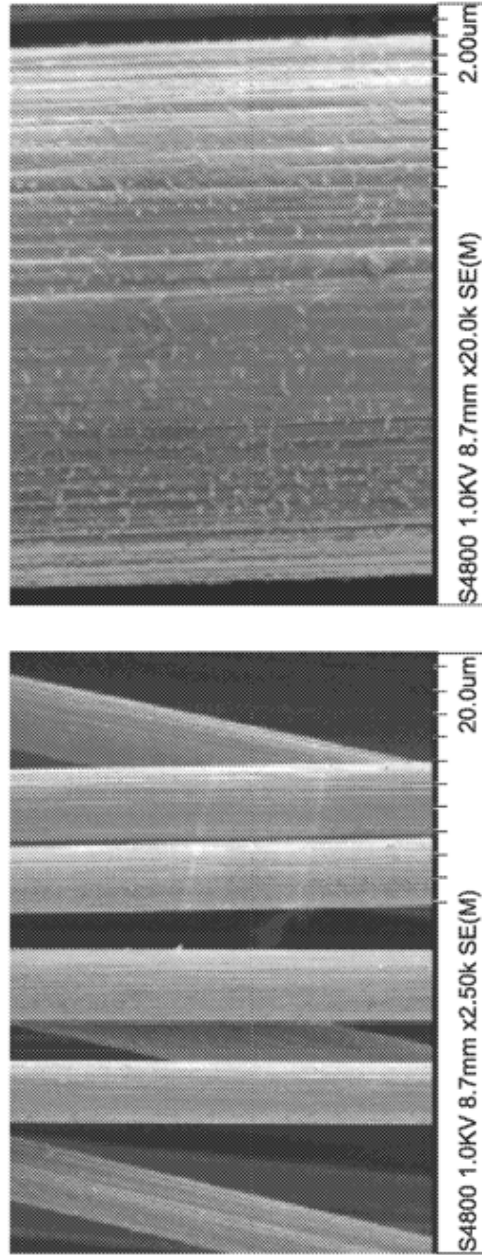


FIG. 6B

Encolado de caucho Kaneka MX-181 sobre T40/800, aplicado usando DMSO

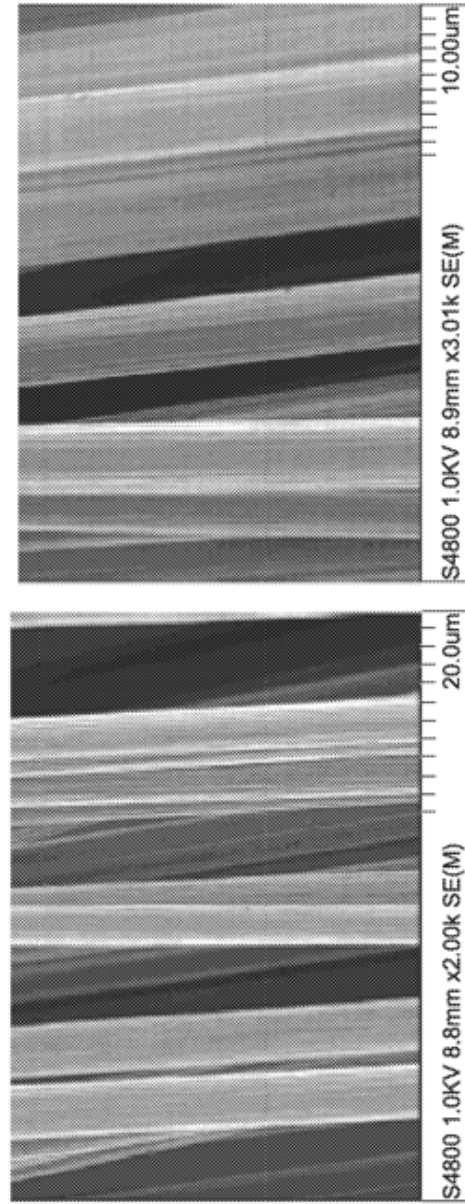


FIG. 7

Encolado de caucho Kaneka MX-181 y Epoxi DER-337 (30:100) sobre T40/800, aplicado usando DMSO

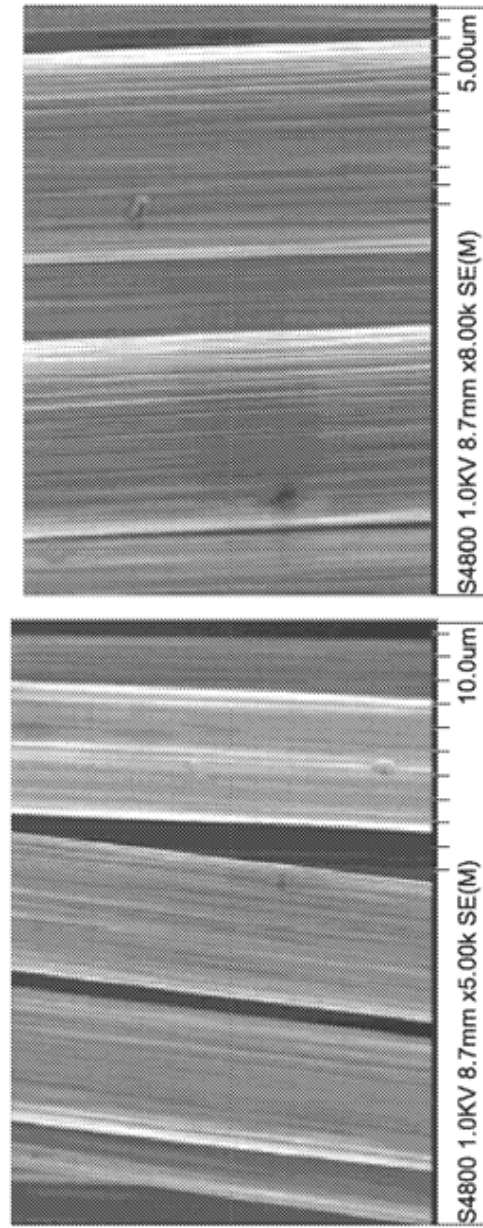


FIG. 8

Encolado termoplástico PEEK APC2 (poliéter éter cetona) sobre T40/800, aplicado usando ácido sulfúrico

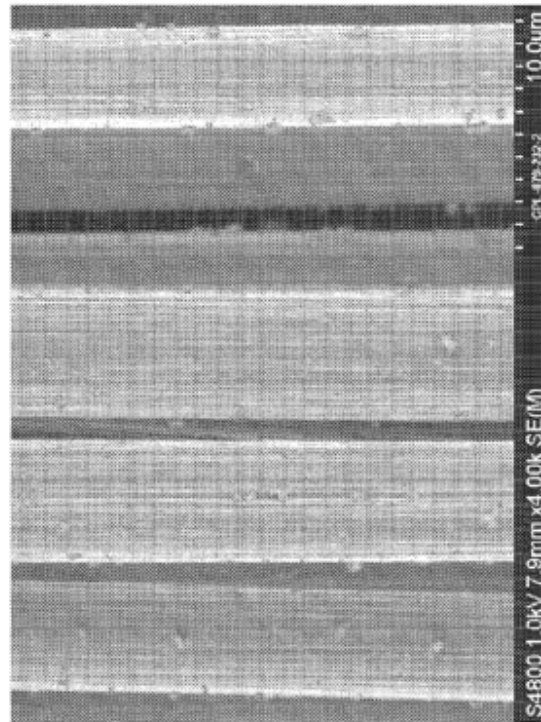


FIG. 9A

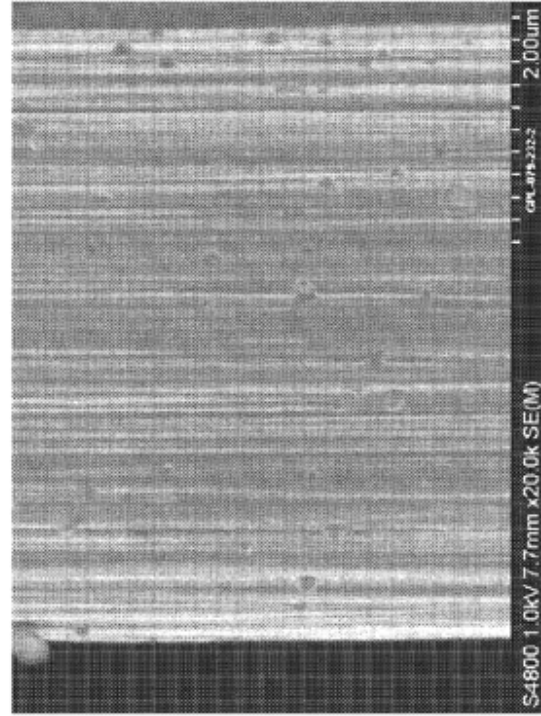


FIG. 9B