



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013006116-2 B1



(22) Data do Depósito: 14/09/2011

(45) Data de Concessão: 05/01/2021

(54) Título: MÉTODO, FIO COMPÓSITO DE POLÍMERO TERMOFIXO E CABO ENTRELAÇADO

(51) Int.Cl.: H01B 13/22; H01B 7/29; H01B 3/30.

(30) Prioridade Unionista: 17/09/2010 US 61/383,906; 29/12/2010 US 61/427,941.

(73) Titular(es): 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY.

(72) Inventor(es): DAVID M. WILSON; DAVID R. MEKALA; COLIN MCCULOUGH; HERVE E. DEVE; MICHAEL F. GREETHER; EMILY S. GOENNER; KRISTIN L. THUNHORST; PER M. NELSON.

(86) Pedido PCT: PCT US2011051614 de 14/09/2011

(87) Publicação PCT: WO 2012/037265 de 22/03/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/03/2013

(57) Resumo: FIOS COMPOSTOS E CABOS DE POLÍMERO TERMOFIXO CARREGADOS COM NANOPARTÍCULAS REFORÇADAS COM FIBRA, E MÉTODOS. A presente invenção refere-se a fios compostos de polímero termofixo incluindo uma multiplicidade de fibras substancialmente contínuas embutidas em uma matriz de compósito polimérico solidificado e a formação de um filamento substancialmente contínuo, a matriz de um compósito polimérico solidificado incluindo adicionalmente um polímero formado pela cura de um precursor de polímero a partir de um estado líquido e uma multiplicidade de nanopartículas que tem um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor dispersa de maneira substancialmente uniforme por toda a matriz de compósito polimérico, e opcionalmente, um envoltório resistente à corrosão circundado o filamento substancialmente contínuo. Em algumas modalidades, a multiplicidade de partículas inclui partículas com superfície modificada que têm um núcleo e um agente de modificação de superfície associado ao núcleo e reagido com o polímero curado a partir de um estado líquido. Cabos entrelaçados incluindo um ou mais desses fios compostos de polímero termofixo, e métodos de fabricação e uso desses fios compostos de polímero termofixo e cabos entrelaçados também são descritos.

“MÉTODO, FIO COMPÓSITO DE POLÍMERO TERMOFIXO E CABO ENTRELAÇADO”

Referência remissiva ao pedido relacionado

[001] Este pedido reivindica o benefício do pedido de patente provisória US n°s 61/383.906, depositado em 17 de setembro de 2010, e 61/427.941, depositado em 29 de novembro de 2010.

Campo Técnico

[002] A presente descrição refere-se a fios compostos de polímero termofixo que incluem fibras de reforço e nanopartículas, cabos feitos com o uso desses fios compostos de polímero termofixo, e métodos de fabricação e uso desses fios compostos e cabos de polímero.

Antecedentes

[003] O entrelaçamento do cabo é um processo no qual fios individuais são combinados, tipicamente em uma disposição helicoidal, para produzir um cabo terminado. O cabo entrelaçado resultante fornece uma maior flexibilidade do que é um disponível a partir de uma haste sólida de área de seção transversal equivalente. A disposição entrelaçada também é benéfica, pois o cabo trançado mantém um formato circular em seção transversal de ponta a ponta, quando o cabo é submetido à flexão durante manuseio, instalação e uso. Esses cabos entrelaçados são usados em uma variedade de aplicações como cabos de guindaste, cabos de aeronaves, cabos e correntes submarinos, e cabos para transmissão de energia elétrica.

[004] Os cabos de transmissão de energia elétrica entrelaçados são produzidos tipicamente a partir de metais dúcteis, como aço, alumínio ou cobre. Em alguns casos, como cabos aéreos de transmissão de energia elétrica expostos, um núcleo de fio entrelaçado é circundado por uma camada condutora de fio entrelaçado. O núcleo de fio entrelaçado pode compreender fios metálicos dúcteis

produzidos a partir de um primeiro material como aço, por exemplo, e a camada externa condutora de energia pode compreender fios metálicos dúcteis produzidos a partir de outro material como alumínio, por exemplo. Em alguns casos, o núcleo de fio entrelaçado pode ser um cabo pré-entrelaçado usado como um material de entrada para a fabricação de um cabo de transmissão de energia elétrica com diâmetro maior. Os cabos de transmissão de energia elétrica entrelaçados podem compreender, em geral, somente sete fios individuais até construções mais comuns contendo 50 ou mais fios.

[005] Durante o processo de entrelaçamento do cabo, os fios metálicos dúcteis estão sujeitos a estresses além do limite elástico do material metálico, mas antes do limite máximo ou limite de falha. Esse estresse atua para deformar plasticamente o fio metálico uma vez que ele é enrolado em formato helicoidal ao redor de um raio relativamente pequeno da camada de fio precedente ou fio central. Recentemente, foram introduzidos cabos úteis produzidos com o uso de fios compostos produzidos a partir de materiais que não podem ser prontamente deformados plasticamente em um novo formato, e que podem ser quebradiços.

[006] Um exemplo desses cabos de fios compostos é fornecido por um cabo de fio composto de matriz de metal contendo fios compostos de matriz de metal reforçados com fibra. Esses fios compostos de matriz de metal são atraentes devido às suas propriedades mecânicas aprimoradas em relação aos fios metálicos dúcteis, mas que são elásticos principalmente em sua resposta ao estresse de estiramento. Alguns cabos de fio composto de polímero contendo fios compostos de matriz polimérica reforçados com fibras também são conhecidos na técnica, por exemplo, os fios compostos de matriz de polímero reforçado com fibras apresentados nas patente US n°s 4.961.990; 5.126.167; 7.060.326; 7.093.416; 7.179.522; 7.438.971; 7.683.262; e publicação internacional PCT n° WO 97/00976.

Sumário

[007] Em suma, em um aspecto, a presente descrição descreve um método que compreende a impregnação de uma multiplicidade de fibras substancialmente contínuas com uma matriz de compósito polimérico que compreende um precursor polimérico líquido e uma multiplicidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor (isto é, nanopartículas) dispersos de maneira substancialmente uniforme por todo o precursor polimérico líquido, puxando as fibras impregnadas com a matriz de composto polimérico através de um molde, solidificar pelo menos parcialmente a matriz de compósito polimérico no molde para formar um filamento de fio composto de polímero termofixo substancialmente contínuo, e opcionalmente circundando o filamento de fio composto substancialmente contínuo com um envoltório resistente à corrosão. Em certas modalidades exemplificadoras, a multiplicidade de partículas é formada por nanopartículas que têm um diâmetro mediano não maior que 1.000 nm, 900 nm, 800 nm, 750 nm, 700 nm, 600 nm, 500 nm, 400 nm, 300 nm, 250 nm, 200 nm, 100 nm, ou mesmo 50 nm.

[008] Em algumas modalidades exemplificadoras, a multiplicidade de partículas compreende nanopartículas com superfície reativa modificada que compreendem um núcleo e um agente de modificação de superfície reativa associado ao núcleo da nanopartícula. Em certas modalidades exemplificadoras, a multiplicidade de nanopartículas tem um diâmetro mediano não maior que 1.000 nm, 900 nm, 800 nm, 750 nm, 700 nm, 600 nm, 500 nm, 400 nm, 300 nm, 250 nm, 200 nm, 100 nm, ou mesmo 50 nm. Em algumas modalidades particulares, a multiplicidade de partículas compreende não mais que 40% em peso, da matriz de compósito polimérico.

[009] Em alguns dos aspectos e modalidades, a multiplicidade de fibras substancialmente contínuas são substancialmente paralelas em uma direção substancialmente paralela a um eixo longitudinal do filamento de fio composto

substancialmente contínuo. Em algumas modalidades exemplificadoras particulares, a multiplicidade de fibras substancialmente contínuas compreende adicionalmente uma multiplicidade de superfície de fibras, e a multiplicidade de partículas não entra substancialmente em contato com a multiplicidade de superfícies de fibra. Em algumas das modalidades anteriormente mencionadas, o envoltório resistente à corrosão compreende pelo menos um polímero curado por radiação, polímero termofixo, polímero termoplástico que tem uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 145°C, fluoropolímero, fita, ou uma combinação dos mesmos.

[0010] Em outras modalidades exemplificadoras anteriormente mencionadas, o precursor de polímero líquido curado apresenta uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 150°C. Em algumas modalidades exemplificadoras, o precursor de polímero líquido compreende uma resina epóxi, e uma multiplicidade de partículas que compreendem de 0,5 a 40%, em peso, da matriz de compósito polimérico. Em certas modalidades exemplificadoras, o precursor de polímero líquido curado compreende uma resina de vinil éster, e uma multiplicidade de partículas que compreendem de 0,5 a 40%, em peso, da matriz de compósito polimérico.

[0011] Em outros exemplos anteriormente mencionados, a solidificação ao menos parcialmente da matriz de compósito polimérico no molde compreende a reticulação do precursor de polímero líquido. Em modalidades adicionalmente exemplificadoras, o método compreende, ainda, puxar as fibras contínuas impregnadas com a matriz através de um pré-fabricação e diminuição do volume das fibras. Em certas modalidades exemplificadoras, o método compreende adicionalmente a pós-cura do precursor de polímero líquido curado parcialmente após a solidificação ao menos parcialmente da matriz de compósito polimérico no molde para formar o filamento de fio composto. Em algumas modalidades

exemplificadoras específicas, uma força de tração necessária para formar o filamento de fio composto da composição especificada em uma velocidade de linha especificada é reduzida em ao menos 20% em relação a uma força de tração necessária para formar, na velocidade de linha especificada, um fio composto que tem a composição especificada, mas omitindo a multiplicidade de partículas.

[0012] Em outro aspecto, a descrição descreve um fio composto de polímero termofixo produzido de acordo com qualquer um dos métodos anteriores.

[0013] Em ainda um outro aspecto, a descrição descreve um fio composto de polímero termofixo que compreende uma multiplicidade de fibras substancialmente contínuas embutidas em uma matriz de compósito polimérico e formando um filamento substancialmente contínuo, e a matriz de compósito polimérico solidificado compreende, ainda, um polímero formado pela cura de um precursor polimérico a partir de um estado líquido e uma multiplicidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor (isto é, nanopartículas) e dispersas de maneira substancialmente uniforme através de toda a matriz de compósito polimérico, e opcionalmente, um envoltório resistente à corrosão circundando o filamento substancialmente contínuo.

[0014] Em algumas modalidades exemplificadoras, a multiplicidade de partículas compreende partículas com superfície modificada que compreendem, ainda, um núcleo de nanopartículas e um agente de modificação de superfície reativa associado ao núcleo da nanopartícula e reagida com o polímero curado a partir de um estado líquido. Em certas modalidades exemplificadoras, a multiplicidade de nanopartículas tem um diâmetro mediano não maior que 1.000 nm, 900 nm, 800 nm, 750 nm, 700 nm, 600 nm, 500 nm, 400 nm, 300 nm, 250 nm, 200 nm, 100 nm, ou mesmo 50 nm.

[0015] Em algumas das modalidades de fio composto de polímero termofixo, a multiplicidade de fibras substancialmente contínuas é

substancialmente paralela em uma direção substancialmente paralela a um eixo longitudinal do filamento de fio composto substancialmente contínuo. Em algumas modalidades exemplificadoras específicas, a multiplicidade de fibras substancialmente contínuas compreende, ainda, uma multiplicidade de superfícies de fibra, e a multiplicidade de partículas (isto é, nanopartículas) não entra substancialmente em contato com a multiplicidade de superfícies de fibra. Em algumas das modalidades anteriormente mencionadas, o envoltório resistente à corrosão compreende pelo menos um polímero curado por radiação, polímero termofixo, polímero termoplástico que tem uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 145°C, fluoropolímero, fita, ou uma combinação dos mesmos.

[0016] Em outras modalidades exemplificadoras de qualquer uma das modalidades de fio composto de polímero termofixo anteriormente mencionadas, a matriz de compósito polimérico solidificado apresenta uma temperatura de transição vítrea de ao menos 150°C. Em modalidades exemplificadoras adicionais de qualquer uma das modalidades de fio de compósito polimérico anteriormente mencionadas, o polímero formado pela cura de um precursor de polímero a partir de um estado líquido compreende ao menos uma resina termofixa selecionada a partir de uma resina epóxi, uma resina de éster de vinila, uma resina de poli-imida, uma resina de poliéster, uma resina de éster cianato, uma resina fenólica, uma resina bis-maleimida, ou uma combinação das mesmas. Em algumas modalidades exemplificadoras, o polímero formado pela cura de um precursor de polímero a partir de um estado líquido compreende uma resina de poliéster insaturada.

[0017] Em certas modalidades presentemente preferenciais, a matriz de compósito polimérico solidificado compreende o precursor de polímero líquido curado (isto é, reticulado). Em certas modalidades presentemente preferenciais, a matriz de compósito polimérico solidificado compreende uma resina epóxi curada com um anidrido. Em algumas modalidades presentemente preferenciais, a matriz

de compósito polimérico solidificado apresenta uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 150°C.

[0018] Em algumas modalidades presentemente preferenciais, o precursor de polímero líquido curado apresenta uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 150°C. Em outras modalidades exemplificadoras específicas, o precursor de polímero líquido curado compreende uma resina epóxi, e a multiplicidade de partículas compreende de 0,5 a 40%, em peso, de matriz de compósito polimérico. Em certas modalidades presentemente preferenciais, o precursor de polímero líquido curado compreende uma resina de éster de vinila, e a multiplicidade de partículas compreende de 0,5 a 40%, em peso, da matriz de compósito polimérico.

[0019] Em modalidades adicionalmente exemplificadoras de qualquer uma das modalidades de fio composto de polímero anteriores, a multiplicidade de fibras contínuas compreende pelo menos uma fibra selecionada a partir do grupo que consiste em fibras de aramida, fibras de vidro, fibras cerâmicas, fibras metálicas, fibras poliméricas, fibras de carbono, ou combinações das mesmas. Em algumas modalidades exemplificadoras, a multiplicidade de fibras contínuas compreende pelo menos 66 em volume de filamentos substancialmente contínuos.

[0020] Em modalidades exemplificadoras adicionais de qualquer uma das modalidades de fio composto de polímero anteriores, a multiplicidade de partículas compreende ao menos um agente modificador de superfície associado a uma superfície das partículas. Em algumas modalidades exemplificadoras, a multiplicidade de partículas compreende partículas de sílica, partículas de calcita, ou combinações das mesmas. Em certas modalidades presentemente preferenciais, a multiplicidade de partículas compreende partículas de sílica que compreendem adicionalmente ao menos um agente de modificação de superfície ligado covalentemente a uma superfície das partículas de sílica. Em outras

modalidades presentemente preferenciais, a multiplicidade de partículas compreende partículas de calcita que compreendem adicionalmente um agente de modificação de superfície associado ionicamente a uma superfície das partículas de calcita.

[0021] Em algumas das modalidades anteriores, a multiplicidade de partículas tem, de preferência, um diâmetro mediano não maior que 400 nm. Em outras modalidades exemplificadoras, a multiplicidade de partículas tem de preferência um diâmetro mediano não maior que 250 nm. Em certas modalidades exemplificadoras, a multiplicidade de partículas tem, de preferência, um diâmetro mediano não maior que 100 nm. Em algumas modalidades exemplificadoras específicas, a multiplicidade de partículas apresenta uma distribuição multimodal de diâmetro de partícula em uma base numérica. Em algumas modalidades exemplificadoras específicas, a matriz de compósito polimérico compreende uma multiplicidade de partículas de enchimento que tem um diâmetro mediano de pelo menos 1 micrômetro.

[0022] Em certas modalidades exemplificadoras, o fio composto de polímero termofixo tem um diâmetro de seção transversal de cerca de 1 mm a cerca de 2,54 cm.

[0023] Em ainda um outro aspecto, a descrição descreve um cabo de compósito de polímero termofixo que compreende ao menos um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima. Em algumas modalidades exemplificadoras, o cabo é um cabo entrelaçado que compreende um fio de núcleo definindo um eixo longitudinal central, uma primeira multiplicidade de fios entrelaçados em torno do um fio de núcleo, e uma segunda multiplicidade de fio entrelaçados em torno da primeira multiplicidade de fios.

[0024] Em certas modalidades presentemente preferenciais, ao menos um do fio de núcleo, a primeira multiplicidade de fios, ou a segunda multiplicidade

de fios compreende ao menos um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima. Em algumas modalidades presentemente preferenciais, o fio de núcleo é um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima. Adicionalmente em modalidades presentemente preferenciais, cada fio de núcleo, a primeira multiplicidade de fios, e a segunda multiplicidade de fios é selecionada para consistir em fios compostos de polímero termofixo conforme descrito acima. Em modalidades presentemente preferenciais adicionais, cada uma da multiplicidade de fios no cabo é um fio composto de polímero termofixo.

[0025] Em ainda um outro aspecto, a descrição descreve um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal, que compreende ao menos um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima, e o cabo entrelaçado em formato helicoidal tendo um núcleo que compreende um fio de núcleo definindo um eixo longitudinal central, uma primeira multiplicidade de fios entrelaçados em formato helicoidal ao redor do núcleo em uma primeira direção de configuração e um primeiro ângulo de configuração definido em relação ao eixo longitudinal e tendo um primeiro comprimento de configuração, e uma segunda multiplicidade de fios entrelaçados em formato helicoidal ao redor de uma primeira multiplicidade de fios compostos em uma segunda direção de configuração em um segundo ângulo de configuração definido em relação ao eixo longitudinal central e tendo um segundo comprimento de configuração.

[0026] Em algumas das modalidades de cabo entrelaçado anteriores, o fio de núcleo é selecionado a partir do grupo que consiste em um fio composto de polímero termofixo, um fio composto de polímero termoplástico, um fio composto de polímero de matriz metálica, ou um fio metálico dúctil. Em certas modalidades exemplificadoras, pelo menos uma da primeira multiplicidade de fios é selecionada do grupo que consiste em um fio composto de polímero termofixo, um fio composto de polímero termoplástico, ou um fio metálico dúctil. Em algumas modalidades

exemplificadoras, pelo menos uma da segunda multiplicidade de fios é selecionada do grupo que consiste em um fio composto de polímero termofixo, um fio composto de polímero termoplástico, ou um fio metálico dúctil.

[0027] Em certas modalidades presentemente preferenciais, ao menos um do fio de núcleo, a primeira multiplicidade de fios, ou a segunda multiplicidade de fios compreende ao menos um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima. Em certas modalidades presentemente preferenciais, o fio de núcleo é um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima. Adicionalmente, em modalidades presentemente preferenciais, cada fio de núcleo, a primeira multiplicidade de fios, a segunda multiplicidade de fios é selecionada para constituir os fios compostos de polímero termofixo conforme descrito acima. Em modalidades adicionais presentemente preferenciais, cada uma da multiplicidade de fios no cabo é um fio composto de polímero termofixo.

[0028] Em algumas modalidades exemplificadoras específicas, cada fio tem uma seção transversal em uma direção substancialmente normal ao eixo longitudinal central, e o formato em seção transversal de cada fio é selecionado do grupo que inclui um formato circular, elíptico, e trapezoidal. Em algumas modalidades exemplificadoras de cabo entrelaçado específicas, o formato em seção transversal de cada fio é circular, e o diâmetro da cada fio é de cerca de 1 mm a cerca de 2,54 cm. Adicionalmente em modalidades de cabo entrelaçado exemplificadoras, cada uma da primeira multiplicidade de fios compostos e a segunda multiplicidade de fios compostos tem um fator de configuração de 10 a 150. Em algumas modalidades presentemente preferenciais, a primeira direção de configuração é igual à segunda direção de configuração. Em certas modalidades presentemente preferenciais, uma diferença relativa entre o primeiro ângulo de configuração e o segundo ângulo de configuração é maior que 0° e não maior que cerca de 4°.

[0029] Em modalidades de cabo entrelaçado adicionalmente exemplificadoras, o cabo entrelaçado compreende, ainda, uma terceira multiplicidade de fios compostos entrelaçados, com mais preferência entrelaçados em formato helicoidal ao redor da segunda multiplicidade de fios compostos em uma terceira direção de configuração, em um terceiro ângulo de configuração definido em relação ao eixo longitudinal central e tendo um terceiro comprimento de configuração. Em algumas modalidades exemplificadoras, cada uma da terceira multiplicidade de fios compostos tem um fator de configuração de 10 a 150. Em certas modalidades presentemente preferenciais, a terceira direção de configuração é igual à segunda direção de configuração. Em algumas modalidades presentemente preferenciais específicas, uma diferença relativa entre o terceiro ângulo de configuração e o segundo ângulo de configuração é maior que 0° e não maior que cerca de 4° .

[0030] Em modalidades de cabo entrelaçado exemplificadoras adicionais, o cabo entrelaçado compreende, ainda, uma quarta multiplicidade de fios compostos entrelaçados, com mais preferência entrelaçados em formato helicoidal ao redor da terceira multiplicidade de fios compostos em uma quarta direção de configuração em um quarto ângulo de configuração definido em relação ao eixo longitudinal central e tendo um quarto comprimento de configuração. Em algumas modalidades exemplificadoras, cada uma da quarta multiplicidade de fios compostos tem um fator de configuração de 10 a 150. Em certas modalidades presentemente preferenciais, a quarta direção de configuração é igual à terceira direção de configuração. Em algumas modalidades presentemente preferenciais específicas, uma diferença relativa entre o quarto ângulo de configuração e o terceiro ângulo de configuração é maior que 0° e não maior que cerca de 4° .

[0031] Em qualquer uma das modalidades de cabo anteriormente mencionadas, a multiplicidade de fibras contínuas compreende pelo menos uma

fibra selecionada a partir de fibras metálicas, fibras de polímero, fibras de carbono, fibras cerâmicas, fibras de vidro, ou combinações das mesmas. Em algumas modalidades exemplificadoras, a pelo menos uma fibra contínua compreende titânio, tungstênio, boro, liga com memória de formato, carbono, grafite, carbureto de silício, aramida, poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol ou combinações dos mesmos. Em algumas modalidades exemplificadoras específicas, a pelo menos uma fibra compreende uma fibra cerâmica selecionada a partir de carbureto de silício, alumínio, ou aminossilicato. Em certas modalidades exemplificadoras, a matriz de compósito polimérico compreende um (co)polímero selecionado a partir do grupo que inclui em um epóxi, um éster, um éster de vinila, uma poli-imida, um poliéster, um éster de cianato, uma resina fenólica, uma resina de bis-maleimida, e combinações dos mesmos.

[0032] Em alguns exemplos específicos das modalidades de cabo entrelaçado anteriormente mencionados, pelo menos um dos fios compostos é um fio composto de matriz metálica reforçada com fibra que compreende, ainda, pelo menos uma fibra contínua em uma matriz de metal, opcionalmente sendo que pelo menos uma porção dos fios compostos circunda o pelo menos um fio composto de matriz de metal reforçado com fibra. Em certas modalidades exemplificadoras, a pelo menos uma fibra contínua compreende um material selecionado a partir do grupo que inclui cerâmicas, vidros, carbono, carbureto de silicone, boro, ferro, aço, ligas ferrosas, tungstênio, liga com memória de formato, e combinações das mesmas. Em algumas modalidades exemplificadoras específicas, a matriz de metal compreende alumínio, zinco, estanho, magnésio, ligas dos mesmos ou combinações dos mesmos. Em certas modalidades exemplificadoras atualmente preferenciais, a matriz de metal compreende alumínio, e pelo menos uma fibra contínua compreende uma fibracerâmica. Em algumas modalidades preferenciais particulares da presente invenção, a fibra cerâmica compreende $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

policristalino.

[0033] Em qualquer uma das modalidades de cabo entrelaçado anteriormente mencionadas, o cabo entrelaçado pode compreender, ainda, uma multiplicidade de fios metálicos dúcteis ao redor do fio de núcleo definindo o eixo longitudinal central. Em algumas modalidades exemplificadoras, pelo menos uma porção da multiplicidade de fios metálicos dúcteis é entrelaçada em formato helicoidal na primeira direção de camada. Em certas modalidades exemplificadoras, pelo menos uma porção da multiplicidade de fios metálicos dúcteis é entrelaçada em formato helicoidal em uma segunda direção de configuração oposta à primeira direção de configuração. Em algumas modalidades específicas, a multiplicidade de fios metálicos dúcteis é entrelaçada em volta do fio de núcleo definindo um eixo longitudinal de centro em uma multiplicidade de camadas radiais que circundam os fios compostos. Em certas modalidades exemplificadoras específicas, cada camada radial é entrelaçada em uma direção de configuração oposta àquela de uma camada radial adjacente.

[0034] Em exemplos adicionais das modalidades de cabo entrelaçado anteriormente mencionados, cada fio metálico dúctil pode ser selecionado para ter uma seção transversal em uma direção substancialmente normal ao eixo longitudinal de centro, e sendo que um formato em seção transversal de cada fio dúctil é selecionado do grupo que inclui, formato circular, elíptico, trapezoidal, formato em S, e formato em Z. Em algumas modalidades exemplificadoras específicas, uma multiplicidade de fios metálicos compreende pelo menos um metal selecionado a partir do grupo que inclui ferro, aço, zircônio, cobre, estanho, cádmio, alumínio, manganês, zinco, cobalto, níquel, cromo, titânio, tungstênio, vanádio, suas ligas uns com os outros, suas ligas com outros metais, suas ligas com silício, e combinações dos mesmos.

[0035] Nas modalidades adicionais de cabo entrelaçado

exemplificadoras, a diferença relativa entre o primeiro ângulo de configuração e o segundo ângulo de configuração é selecionada para ser maior que 0° e não maior que cerca de 4° . Em algumas modalidades exemplificadoras, a diferença relativa entre o primeiro ângulo de configuração e o segundo ângulo de configuração não é maior que cerca de $0,5^\circ$. Em certas modalidades exemplificadoras, o primeiro comprimento de configuração iguala-se ao segundo comprimento de configuração.

[0036] Em um aspecto adicional, a descrição descreve um cabo que compreende um núcleo e uma camada condutora ao redor do núcleo, sendo que o núcleo compreende qualquer um dos cabos entrelaçados anteriormente mencionados. Em algumas modalidades exemplificadoras, a camada condutora compreende uma multiplicidade de fios condutores entrelaçados.

[0037] Em um outro aspecto, a descrição descreve um cabo conforme descrito acima usado para transmissão de energia elétrica. Em algumas modalidades exemplificadoras, o cabo de transmissão de energia elétrica é selecionado do grupo que consiste em um cabo aéreo de transmissão de energia elétrica, um cabo subterrâneo de transmissão de energia elétrica, e um cabo submarino de transmissão de energia elétrica. Em certas modalidades exemplificadoras, o cabo é um cabo de transmissão de energia elétrica submarino selecionado de um cabo submarino ou um cabo umbilical submarino.

[0038] Em um aspecto final, a descrição descreve um método de fabricação de um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado com o uso de pelo menos um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima, opcionalmente combinado com qualquer um dos fios compostos de polímero não termofixo descrito acima. O método compreende o entrelaçamento em formato helicoidal de uma primeira multiplicidade de fios em volta de um fio de núcleo definindo um eixo longitudinal central, sendo que o entrelaçamento de formato helicoidal da primeira multiplicidade de fios é executado em uma primeira direção

de configuração em um primeiro ângulo de configuração definido em relação ao eixo longitudinal central; e o entrelaçamento em formato helicoidal de uma segunda multiplicidade de fios ao redor de uma primeira multiplicidade de fios, sendo que o entrelaçamento em formato helicoidal da segunda multiplicidade de fios é realizado na primeira direção de configuração em um segundo ângulo de configuração definido em relação ao eixo longitudinal central. Pelo menos um dos fios de núcleo, a primeira multiplicidade de fios, ou a segunda multiplicidade de fios compreende o pelo menos um fio composto de polímero termofixo.

[0039] Em certas modalidades exemplificadoras, a primeira multiplicidade de fios e/ou a segunda multiplicidade de fios inclui uma multiplicidade de fios compostos de polímero termoplástico. Nessas modalidades exemplificadoras, o método inclui opcionalmente o aquecimento da primeira e da segunda multiplicidade de fios entrelaçados em formato helicoidal, em uma temperatura suficiente para reter os fios entrelaçados em formato helicoidal em uma configuração entrelaçada de maneira helicoidal sob resfriamento a 25°C. Opcionalmente, o método inclui circundar a primeira e a segunda pluralidades de fios com um envoltório resistente a corrosão.

[0040] Em algumas modalidades exemplificadoras de um método de fabricação de um cabo entrelaçado com o uso de qualquer um de fios compostos de polímero descritos acima, a multiplicidade de partículas compreende partículas com superfície modificada que compreendem um núcleo de nanopartículas e um agente de modificação de superfície associado ao núcleo de nanopartículas e reagido com o polímero curado a partir de um estado líquido. Em outras modalidades exemplificadoras de um método de fabricação de um cabo entrelaçado com o uso de qualquer um dos fios compostos de polímero descritos acima, a diferença relativa entre o primeiro ângulo de configuração e o segundo ângulo de configuração é maior que 0° e não maior que cerca de 4°. Em certas

modalidades exemplificadoras, o método de fabricação de um cabo entrelaçado com o uso de qualquer um dos fios compostos de polímero descritos acima compreende, ainda, o entrelaçamento de uma multiplicidade de fios metálicos dúcteis ao redor do fio de núcleo definindo o eixo longitudinal central.

[0041] Vários resultados e vantagens inesperados são obtidos nas modalidades exemplificadoras da descrição. Em algumas modalidades exemplificadoras, a inclusão de uma multiplicidade de partículas que tem um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor, disperso de maneira substancialmente uniforme por toda a matriz de compósito polimérico, permite o alcance de uma carga de fração de volume de fibra de carbono no fio composto de polímero reforçado por fibra, aumentando assim a resistência à compressão, módulo de cisalhamento, dureza, e resistência ao arqueamento do fio. A inclusão de uma multiplicidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor, dispersa da maneira substancialmente uniforme por toda a matriz de compósito polimérico também foi mostrada com uma diminuição do coeficiente de expansão térmica (CTE) e encolhimento após a cura.

[0042] Por exemplo, uma redução de 25% no CTE e uma redução de 37% no encolhimento linear foi obtida para um compósito polimérico reforçado com fibra, incluindo uma multiplicidade de partículas que têm um diâmetro mediano de 500 nm ou menor dispersos de maneira substancialmente uniforme por toda a matriz de compósito polimérico em comparação a um controle sem as partículas. Esses fios compostos de polímero reforçado com fibra de carbono são particularmente atrativos para uso em cabos de transmissão de energia elétrica aérea. Além disso, os fios compostos de polímero reforçados com fibra de carbono podem, em alguns casos, ser produzidos a um custo mais baixo que os fios compostos de polímero de matriz de metal reforçada com fibra cerâmica convencional.

[0043] Além disso, em certas modalidades exemplificadoras, a inclusão de nanopartículas no fio composto de polímero termofixo aumenta uma ou ambas da resistência a flexura e resistência à flexão do fio composto de polímero termofixo, e em algumas modalidades exemplificadoras, uma ou ambas de resistência a flexura e resistência à flexão de um cabo composto que incorpora esse fio composto de polímero termofixo. Isso não apenas aprimora o desempenho do fio e/ou cabo, mas fornece vantagens significativas no manuseio, transporte, e instalação dos fios compostos de polímero termofixo e cabos compostos que incorporam esses fios.

[0044] Adicionalmente, em algumas modalidades exemplificadoras, a matriz polimérica do núcleo em compósito é misturada a partir de uma combinação exclusiva de uma resina de epóxi com alta temperatura de transição vítrea e um agente curativo que torna a matriz polimérica mais estável a altas temperaturas (por exemplo, tão alta como 280°C). Além do mais, em algumas modalidades exemplificadoras, o uso de resinas de epóxi de alta temperatura de transição vítrea (por exemplo, Tg de 240°C, 250°C, 260°C, ou mesmo maior Tg) na matriz de compósito polimérico pode fornecer de modo inequívoco um desempenho de alta temperatura aprimorado em comparação aos fios compostos de polímero termoplástico convencionais conhecidos na técnica. Essas características exclusivas de desempenho em alta temperatura são adequadas de maneira ideal para aplicações de transmissão de energia de alta tensão.

[0045] Em outras modalidades exemplificadoras, a multiplicidade de partículas compreende partículas com superfície modificada que compreendem, ainda, um núcleo de nanopartícula e um agente modificador de superfície reativa associado ao núcleo da nanopartícula e reagido com o polímero curado a partir de um estado líquido. Essas partículas quimicamente tratadas se dispersam particularmente bem em materiais de matriz de precursor de polímero líquido de

resina epóxi e requerem em geral forças de pultrusão mais baixas para puxar as fibras através do molde durante o processo de fabricação do fio composto. Isso facilita a produção de fios compostos de polímero termofixo em cargas de fibra mais altas, o que é altamente desejável para otimizar a resistência e propriedades mecânicas dos fios compostos. Isso pode também facilitar a produção de fios compostos carregados com nanopartículas em uma velocidade de linha de pultrusão mais alta, ou em uma força de tração de pultrusão mais baixa, em comparação a um sistema de resina sem nanopartículas.

[0046] Dessa forma, em algumas modalidades exemplificadoras, a força de tração necessária para formar um fio composto de polímero termofixo é reduzida em pelo menos 30% em relação à força de tração necessária para formar o mesmo compósito polimérico reforçado com fibra nas mesmas condições, mas sem a multiplicidade de partículas que têm diâmetro mediano de um micrômetro ou menor, dispersa de maneira substancialmente uniforme por todo o precursor polimérico líquido. Em algumas modalidades, a força de tração necessária para formar o compósito polimérico reforçado com fibra em uma velocidade de linha de pelo menos 20% maior que a velocidade da linha de base é menor que a força de tração necessária para formar o mesmo compósito polimérico reforçado com fibra na velocidade de base e sem a multiplicidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor, dispersos de maneira substancialmente uniforme por todo o precursor de polímero líquido.

[0047] Vários aspectos e vantagens de modalidades exemplificadoras da presente invenção foram resumidos. O sumário acima não se destina a descrever cada modalidade ilustrada ou toda implementação das presentes certas modalidades exemplificadoras da presente descrição. Os desenhos e a descrição detalhada a seguir, exemplificam mais especialmente determinadas modalidades preferenciais usando-se os princípios da presente invenção apresentada.

Breve descrição dos desenhos

[0048] A Figura 1A é uma vista em perspectiva de um fio composto de polímero termofixo exemplificador da presente descrição.

[0049] A Figura 1B é uma vista em perspectiva de um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado exemplificador que incorpora fios compostos de polímero termofixo de acordo com certas modalidades exemplificadoras da presente descrição.

[0050] A Figura 1C é uma vista em perspectiva de um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado exemplificador que incorpora fios de compósito polimérico termofixos de acordo com certas outras modalidades exemplificadoras da presente descrição.

[0051] As Figuras 2A-2I são vistas em seção transversal de extremidade de vários cabos de compósito polimérico termofixo que incorporam fios compostos de polímero termofixo de acordo com certas modalidades exemplificadoras da presente descrição.

[0052] As Figuras 3A e 3B são vistas em seção transversal de extremidade de vários cabos de compósito polimérico termofixo exemplificadores que incorporam fios compostos de polímero termofixo e fios metálicos dúcteis opcionais de acordo com certas modalidades da presente descrição.

[0053] A Figura 4A ilustra um processo de pultrusão exemplificador útil na formação de fios compostos de polímero termofixo de acordo com certas modalidades exemplificadoras da presente descrição.

[0054] A Figura 4B ilustra um processo de entrelaçamento de fio exemplificador, útil na formação de cabos de compósito polimérico termofixos entrelaçados em formato helicoidal que incorporam fios compostos de polímero termofixo e fios metálicos dúcteis opcionais de acordo com certas modalidades exemplificadoras da presente descrição.

[0055] A Figura 5A é uma imagem de Micrografo Eletrônico de Varredura (MEV) de uma barra de compósito polimérico termofixo pultrudido contendo uma pluralidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor disperso de maneira substancialmente uniforme por toda a matriz de compósito polimérico.

[0056] A Figura 5B é uma imagem de MEV com alta ampliação da barra de compósito polimérico termofixo pultrudido exemplificadora da Figura 5A.

[0057] A Figura 5C é uma imagem de MEV de outra barra de compósito polimérico termofixo pultrudido contendo uma pluralidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor disperso de maneira substancialmente uniforme por toda a matriz de compósito polimérico.

[0058] A Figura 5D é uma imagem de MEV com alta ampliação da barra de compósito polimérico termofixo pultrudido exemplificadora de Figura 5C.

[0059] Numerais de referência iguais nos desenhos indicam elementos iguais. Os desenhos da presente invenção não são representados em escala, e nos desenhos, os componentes dos fios compostos de polímero termofixos e cabos são dimensionados para enfatizar as características selecionadas.

Descrição detalhada

Glossário

[0060] Certos termos são usados ao longo da descrição e reivindicações que, apesar de a maior parte ser bem conhecida, podem requerer algumas explicações. Deve ser entendido que, conforme usado ao longo deste pedido:

[0061] O termo “nanopartícula” significa uma partícula (ou pluralidade de partículas) que têm um diâmetro mediano de um micrômetro (1.000 nm) ou menor, com mais preferência 900 nm ou menor, com mais preferência ainda 800 nm ou menor, 750 nm ou menor, 700 nm ou menor, 600 nm ou menor, 500 nm ou menor, 400 nm ou menor, 300 nm ou menor, 250 nm ou menor, 200 nm ou menor, 150 nm

ou menor, 100 nm ou menor, 75 nm ou menor, ou ainda 50 nm ou menor.

[0062] O termo “núcleo de nanopartícula” significa a porção sólida interior de uma superfície tratada com nanopartícula, sendo atribuída a essa superfície externa uma função.

[0063] O termo “aglomerado” descreve uma fraca associação de partículas primárias comumente unidas por carga ou polaridade. Nanopartículas aglomeradas podem ser tipicamente decompostas em entidades menores, por exemplo, por forças de cisalhamento encontradas durante a dispersão das nanopartículas aglomeradas em um líquido.

[0064] Os termo “agregado” e “agregados” são descrições de uma forte associação de partículas primárias comumente ligadas umas às outras, por exemplo, por tratamento químico residual, ligações químicas covalentes ou ligações químicas iônicas. A decomposição adicional dos agregados em entidades menores é muito difícil de se atingir. Tipicamente, as nanopartículas agregadas não são decompostas em entidades menores através de, por exemplo, forças de cisalhamento encontradas durante a dispersão das partículas agregadas em um líquido.

[0065] O termo “(co)polímero” significa um homopolímero ou um copolímero.

[0066] O termo “(met)acrilato” significa um composto acrilato- ou um metacrilato funcional.

[0067] O termo “polímero endurecido por calor” significa um (co)polímero que é capaz de ser submetido a uma reação química (por exemplo, polimerização) para cura irreversível induzida pela ação de calor ou radiação actínica adequada (por exemplo, pela exposição a luz ultravioleta, luz visível, luz infravermelha, e/ou radiação por feixe eletrônico (e-feixe)), formando assim uma matriz de (co)polímero infusível, insolúvel, de preferência sólida ou semissólida

reticulada.

[0068] Os termos “precursor de polímero líquido,” “precursor de polímero líquido não curado,” “precursor de polímero líquido endurecido por calor,” ou “material de polímero líquido” referem-se coletivamente a resinas endurecidas por calor quimicamente ativas e quaisquer diluentes reativos opcionais (por exemplo monômeros, oligômeros, pré-polímeros, e similares) que estão presentes inicialmente em um estado líquido viscoso ou viscoelástico e que são capazes de reagir quimicamente (por exemplo, cura, polimerização, reticulação, e similares) para formar uma matriz de (co)polímero.

[0069] Os termos “sistema precursor de polímero líquido,” “sistema polimérico líquido,” ou “material polimérico líquido endurecido por calor” todos se referem à combinação de nanopartículas (que podem ter a superfície modificada), o precursor de polímero líquido, e quaisquer componentes adicionais, por exemplo solventes, dispersantes, endurecedores, curativo, iniciadores, promotores, agentes de reticulação, enrijecedores, e preenchedores (por exemplo, argila).

[0070] O termo “termofixo” refere-se a um sistema de precursor de polímero líquido que é submetido, ao menos parcialmente, a um processo de cura irreversível para alterar um produto fundível e solúvel para uma forma altamente intratável, de preferência reticulada, sólida ou semissólida que não pode ser prontamente moldada por fluxo.

[0071] O termo “cerâmico” significa vidro, cerâmica cristalina, vitrocerâmicas e combinações dos mesmos.

[0072] O termo “policristalino” significa um material que tem predominantemente uma pluralidade de grãos cristalinos na qual o tamanho do grão é menor que o diâmetro da fibra na qual os grãos estão presentes.

[0073] O termo “flexão” ou “flexionar” quando usado para se referir à deformação de um fio inclui a deformação de flexão bidimensional e/ou

tridimensional, como flexão do fio em formato helicoidal durante o entrelaçamento. Quando se refere a um fio como tendo deformação de flexão, isto não exclui a possibilidade de o fio ter, também, deformação resultante de forças de tração e/ou de entrelaçamento.

[0074] Deformação por “flexão elástica significativa” significa deformação por flexão que ocorre quando o fio é flexionado para um raio de curvatura de até 10.000 vezes o raio do fio. Como aplicado a um fio com seção transversal circular, esta deformação por flexão elástica significativa confere um alongamento a uma fibra externa do fio de pelo menos 0,01%.

[0075] O termo “dúctil” quando usado para referir-se à deformação de um fio, significa que o fio seria submetido substancialmente à deformação plástica durante a flexão ou sob carga tênsil sem fratura ou ruptura.

[0076] O termo “quebradiço” quando usado para referir-se à deformação de um fio, significa que o fio será rompido durante a flexão ou sob carga de tração com deformação plástica mínima.

[0077] O termo “fio” refere-se à matéria (por exemplo, metal no caso de um fio metálico dúctil) formado em um filamento ou cordão único.

[0078] O termo “fio composto” refere-se a um fio formado a partir de uma combinação de materiais com diferentes composições ou forma que são ligados uns aos outros.

[0079] O termo “fio composto de polímero” refere-se a um fio composto que compreende um ou mais materiais reforçadores ligados a uma matriz que inclui uma ou mais fases (co)poliméricas, que podem compreender (co)polímeros termofixos ou (co)polímeros termoplásticos com alta temperatura de transição vítrea.

[0080] O termo “fio composto de polímero termoplástico” refere-se a um fio composto que compreende um ou mais materiais de fibra reforçadores ligados

em uma matriz e incluindo uma ou mais fases (co)poliméricas termoplásticas, e que apresentam comportamento dúctil.

[0081] O termo “fio composto de polímero” refere-se a um fio composto incluindo um ou mais materiais de fibra reforçadores ligados em uma matriz curada derivada a partir de um sistema precursor de (co)polímero líquido endurecido por calor que compreende nanopartículas dispersas de maneira substancialmente uniforme em um sistema precursor de polímero líquido não curado.

[0082] O termo “fio composto de polímero-cerâmica” refere-se a um fio composto que compreende um ou mais materiais de fibra cerâmica reforçadores ligados em uma matriz incluindo uma ou mais fases (co)poliméricas.

[0083] O termo “fio composto de matriz metálica” refere-se a um fio composto que compreende um ou mais materiais de fibra reforçadores ligado em um matriz incluindo uma ou mais fases metálicas, e que apresentam comportamento não dúctil e são quebradiços.

[0084] Os termos “cabeamento” e “entrelaçamento” são usados de maneira intercambiável, da mesma forma que “cabeado” e “entrelaçado”.

[0085] O termo “camada” descreve a maneira na qual os fios em uma camada torcida de um cabo torcido de forma helicoidal são enrolados em uma espiral.

[0086] O termo “direção de configuração” refere-se à direção de entrelaçamento dos feixes de fios em uma camada entrelaçada de forma helicoidal. Para determinar a direção de camada de uma camada torcida de forma helicoidal, um observador olha a superfície da camada de fio torcido de forma helicoidal à medida que o cabo aponta para longe do observador. Se as mechas de fio parecem girar em sentido horário à medida que as mechas avançam para longe do observador, então o cabo é chamado como possuindo uma “camada de lado direito”. Se as mechas de fio parecem girar em sentido anti-horário à medida que

as mechas avançam para longe do observador, então o cabo é chamado como possuindo uma “camada de lado esquerdo”.

[0087] Os termos “eixo central” e “eixo longitudinal central” são usados de maneira intercambiável para denotar um eixo longitudinal posicionado radialmente no centro de um cabo multicamada torcido de forma helicoidal.

[0088] O termo “ângulo de configuração” refere-se ao ângulo, formado por um fio entrelaçado em formato helicoidal, em relação ao eixo longitudinal central de um cabo entrelaçado em formato helicoidal.

[0089] O termo “ângulo transversal” significa a diferença relativa (absoluta) entre os ângulos de camadas das camadas de fio adjacente de um cabo do fio torcido de forma helicoidal.

[0090] O termo “comprimento de camada” refere-se ao comprimento de um cabo entrelaçado em formato helicoidal em que um fio único em uma camada entrelaçada em formato helicoidal completa uma revolução helicoidal em torno do eixo longitudinal central de um cabo entrelaçado em formato helicoidal.

[0091] O termo “fibra contínua” significa uma fibra que tem um comprimento que é relativamente infinito quando comparada ao diâmetro da fibra médio. Tipicamente, isso significa que a fibra tem uma razão (isto é, razão do comprimento da fibra para o diâmetro médio da fibra) de pelo menos 1×10^5 (em algumas modalidades, pelo menos 1×10^6 , ou mesmo pelo menos 1×10^7). Tipicamente, tais fibras têm um comprimento da ordem de pelo menos cerca de 15 cm até pelo menos vários metros, e pode mesmo ter comprimentos da ordem de quilômetros ou mais.

[0092] Várias modalidades exemplificadoras da presente invenção serão descritas a seguir com referência específica aos desenhos. As modalidades exemplificadoras da presente descrição pode ter várias modificações e alterações sem que se desvie do espírito e escopo da descrição. Consequentemente, deve

ser entendido que as modalidades da presente descrição não devem ser limitadas às modalidades exemplificadoras descritas a seguir, mas devem ser controladas pelas limitações estabelecidas nas reivindicações e quaisquer equivalentes das mesmas.

Fios compostos de polímero termofixo

[0093] Em uma modalidade exemplificadora de um fio composto de polímero termofixo, a presente descrição descreve um fio composto de polímero termofixo que compreende uma pluralidade de fibras substancialmente contínuas embutidas em uma matriz de compósito polimérico solidificado e formando um filamento substancialmente contínuo, a matriz de compósito polimérico compreendendo adicionalmente um polímero formado pela cura de um precursor polimérico a partir de um estado líquido e uma pluralidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor (isto é, nanopartículas) dispersas de maneira substancialmente uniforme por toda a matriz de compósito polimérico, e opcionalmente, um envoltório resistente a corrosão (descrita adicionalmente abaixo) circundando o filamento substancialmente contínuo.

[0094] Em algumas modalidades exemplificadoras de tal fio composto de polímero termofixo, a pluralidade de partículas compreende partículas com superfície modificada que compreendem, ainda, um núcleo de nanopartícula e um agente de modificação de superfície reativa associado ao núcleo da nanopartícula e reagido com o precursor de polímero líquido durante a cura.

[0095] Em certas modalidades de fio composto de polímero termofixo anteriormente mencionado, a pluralidade de fibras substancialmente contínuas são substancialmente paralelas em uma direção substancialmente paralela a um eixo longitudinal do fio composto de polímero termofixo substancialmente contínuo. Em algumas modalidades exemplificadoras específicas, a pluralidade de fibras substancialmente contínuas compreende adicionalmente uma pluralidade de

superfícies de fibra, e a pluralidade de partículas não entram substancialmente em contato com a pluralidade de superfícies de fibra.

[0096] Embora a presente descrição possa ser praticada com qualquer fio composto de polímero termofixo adequado, em certas modalidades exemplificadoras, cada um dos fios compostos de polímero termofixo é selecionado para ser um fio composto de polímero termofixo reforçado com fibra que compreende pelo menos uma de uma estopa de fibra contínua, ou uma fibra de monofilamento contínuo, em uma matriz de polímero termofixo. Em algumas modalidades, pelo menos 85% (em algumas modalidades, pelo menos 90%, ou mesmo pelo menos 95%) em número das fibras nos fios compostos de polímero termofixo é contínuo. Em algumas modalidades atualmente preferenciais, os fios compostos de polímero termofixo têm, de preferência, uma tensão de tração à falha de pelo menos 0,4%, com mais preferência pelo menos 0,7%.

[0097] Agora com referência aos desenhos, um fio composto de polímero termofixo 2 é ilustrado na Figura 1A. O fio composto de polímero 2 compreende fibras 1 e precursor de polímero líquido curado 5 contendo nanopartículas 3 adequadamente dispersas (isto é, substancialmente não aglomeradas). Em geral, todas as fibras 1 são alinhadas na direção do comprimento do fio. Além da seção transversal circular exemplificadora ilustrada na Figura 1A (isto é, um cabo cilíndrico), qualquer seção transversal conhecida ou desejada pode ser produzida pelo design adequado do molde formador de fio, conforme será descrito adicionalmente abaixo.

Matriz de Compósito Polimérico

[0098] Em algumas modalidades exemplificadoras específicas, a matriz de compósito polimérico do fio composto de polímero termofixo compreende um (co)polímero termofixo de alta temperatura selecionado a partir de um epóxi, um éster de vinila, uma poli-imida, um poliéster, um éster de cianato, uma resina

fenólica, uma resina bis-maleimida, uma resina de (met)acrilato, e combinações dos mesmos. Os (co)polímeros termofixos de alta temperatura atualmente preferenciais incluem resinas epóxi com alta temperatura de transição vítrea (T_g), por exemplo, resinas epóxi que têm um T_g de pelo menos cerca de 250°C, 255°C, 260°C, ou mesmo mais alta T_g . Em algumas modalidades específicas atualmente preferenciais, a matriz de compósito polímero solidificada compreende uma resina epóxi curada com um anidrido.

[0099] Outros materiais que podem opcionalmente ser incluídos na matriz de compósito polimérico são polímeros de epicloridrina líquido terminados em hidroxila (por exemplo, HTE, disponível junto à BF Goodrich Company, Avon Lake, Ohio, EUA) assim como outros polímeros de alta temperatura como Polifenileno sulfureto (PPS), polímeros cristalinos líquidos (LCP), e poli-imidas (PI).

[00100] Em certas modalidades exemplificadoras, a matriz polimérica do fio composto de polímero termofixo e/ou o envoltório resistente à corrosão opcional pode compreender adicionalmente um (co)polímero termoplástico selecionado a partir de (met)acrilato, um poliéster, um éster cianato, poliétereter cetona (PEEK), e combinações dos mesmos. Um (co)polímero termoplástico de alta temperatura (isto é, alto T_g) é preferencial, por exemplo (co)polímero termoplástico que tem uma T_g de pelo menos cerca de 140°C, 145°C, 150°C, ou mesmo uma T_g mais alta. Um (co)-polímero termoplástico de alta temperatura é o PEEK, que tem uma T_g de cerca de 145°C.

[00101] Em algumas modalidades exemplificadoras, a matriz de compósito polimérico pode compreender adicionalmente um ou mais fluoropolímeros termoplásticos. Fluoropolímeros termoplásticos adequados incluem copolímeros de perfluoroalcóxi (PFA), copolímero de etilenopropileno fluorado (FEP), politetrafluoroetileno (PTFE), etilenotetrafluoroetileno (ETFE), etilenoclorotrifluoroetileno (ECTFE), homopolímero e copolímero de fluoreto de

polivinilideno (PVDF), fluoreto de polivinila (PVF), polímero de tetrafluoroetileno (TFV).

[00102] Fluoropolímeros termoplásticos adequados podem ser aqueles vendidos sob os nomes comerciais DYNEON THV FLUOROPLASTICS, DYNEON ETFE FLUOROPLASTICS, DYNEON FEP FLUOROPLASTICS, DYNEON PFA FLUOROPLASTICS, e DYNEON PVDF FLUOROPLASTICS (todos disponíveis junto à 3M Company, St. Paul, MN, EUA).

Precursores Poliméricos Líquido

[00103] Em modalidades adicionalmente exemplificadoras, a matriz de compósito polimérico é derivada pela cura de um sistema precursor de polímero líquido que compreende uma pluralidade de nanopartículas dispersas em um precursor de polímero líquido. O sistema precursor de polímero líquido curado forma uma matriz de compósito polimérico pelo menos parcialmente solidificada. Em certas modalidades atualmente preferenciais, a matriz de compósito polimérico solidificado compreende um precursor de polímero líquido reticulado.

[00104] Em geral, qualquer precursor de polímero líquido conhecido pode ser usado na prática de várias modalidades da presente descrição. Em certas modalidades atualmente preferenciais, um precursor de polímero líquido curável é preferencial. Em geral, qualquer precursor de polímero líquido curável conhecido compatível com um processo de pultrusão pode ser usado, incluindo, por exemplo, precursores de polímero líquido epóxi, precursores de polímero líquido de poliéster insaturado, e precursores de polímero líquido de éster de vinila. Em algumas modalidades exemplificadoras, o precursor de polímero líquido apresenta uma temperatura de transição vítrea de pelo menos cerca de 150°C, com mais preferência cerca de 160°C, 170°C, 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C, 230°C, ou mesmo 240°C.

[00105] Dessa forma, em algumas modalidades exemplificadoras, o

polímero formado pela cura de um precursor de polímero líquido de um estado líquido compreende pelo menos uma resina epóxi, uma resina de éster de vinila, uma resina de poli-imida, uma resina de poliéster, uma resina de éster de cianato, uma resina fenólica, uma resina bis-maleimida, uma resina de (met)acrilato, ou uma combinação das mesmas. Em certas modalidades exemplificadoras, o polímero formado pela cura de um precursor de polímero de um estado líquido compreende uma resina de poliéster insaturada. Em outras modalidades exemplificadoras, o precursor de polímero líquido curado compreende uma resina de éster de vinila, e a pluralidade de partículas compreende de 5 a 40%, em peso, da matriz de compósito polimérico.

[00106] Em certas modalidades atualmente preferenciais, o precursor de polímero líquido curado compreende uma resina epóxi. Em algumas modalidades particularmente preferenciais atualmente, o precursor de polímero líquido curado compreende uma resina epóxi, e a pluralidade de partículas compreende de 0,5 a 40%, em peso, da matriz de compósito polimérico. Os precursores de polímero líquido de resina epóxi são bem conhecidos na técnica e compreendem compostos ou misturas de compostos que contêm um ou mais grupos epóxi. Os compostos podem ser saturados ou insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos ou heterocíclicos, ou podem compreender combinações dos mesmos. Em algumas modalidades, os compostos que contêm mais de um grupo epóxi (isto é, poliepóxidos) são preferenciais.

[00107] Os poliepóxidos que podem ser usados incluem, por exemplo, tanto poliepóxidos alifáticos como aromáticos. Os poliepóxidos aromáticos podem ser preferenciais para algumas aplicações em alta temperatura, e os poliepóxidos alifáticos podem ser preferenciais para algumas aplicações de transmissão de energia elétrica devido ao seu baixo conteúdo de cloreto. Os poliepóxidos aromáticos são compostos que contêm pelo menos uma estrutura de anel

aromático, por exemplo, anel de benzeno, e mais de um grupo epóxi. Poliepóxidos aromáticos exemplificadores incluem éteres de poliglicidila de fenóis poli-ídricos (por exemplo, precursores de polímero líquido derivados de bisfenol A, precursores de polímero líquido de epóxi cresol-novolac, precursores de polímero líquido derivados de bisfenol F, precursores de polímero líquido epóxi fenol-novolac), ésteres de glicidila de ácidos carboxílicos aromáticos, e aminas glicidila de aminas aromáticas. Os precursores de polímero líquido epóxi exemplificadores incluem aqueles com base em bisfenol A e bisfenol F, por exemplo, alguns daqueles disponíveis sob o nome comercial EPON™ da Hexion Specialty Chemicals, Inc., Houston, Texas, EUA.

[00108] Os precursores de resina epóxi particularmente preferenciais atualmente incluem resinas epóxi de baixa viscosidade com uma alta temperatura de transição vítrea (Tg), como Lindoxy 190 (carboxilato de 3,4-Epóxiciclohexilmetil 3,4-Epóxiciclohexano) com Lindride LS-252V (um anidrido náutico metílico) podem ser usados. Misturas de Lindride 252V e Lindride 25K (anidrido náutico metílico) podem também ser usadas. Lindoxy 190, Lindride 25K e Lindride LS-252V estão todas disponíveis junto à Lindau Chemicals (Columbia, SC, EUA).

[00109] Em algumas modalidades exemplificadoras, o precursor de polímero líquido curável pode ser um precursor de polímero líquido curável insaturado com etileno. Por exemplo, em algumas modalidades, precursor de polímero líquido de poliéster insaturado pode ser usado. Em algumas modalidades, o precursor de polímero líquido de poliéster insaturado é o produto da condensação de um ou mais ácidos carboxílicos ou derivados dessas substâncias (por exemplo, anidridos e ésteres) com um ou mais álcoois (por exemplo, álcoois poli-ídricos).

[00110] Em outras modalidades, precursores de polímero líquido de éster vinila podem ser usados. Para uso na presente invenção, o termo “resina de éster

de vinila” refere-se ao produto da reação de precursores de polímero líquido epóxi com ácidos monocarboxílicos etilenicamente insaturados. Precursores de polímero líquido epóxi incluem éter diglicídico de bisfenol A (por exemplo, EPON 828, disponível junto à Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio, EUA). Ácidos monocarboxílicos exemplificadores incluem ácido acrílico e ácido metacrílico. Embora tais produtos de reação sejam acrílicos ou ésteres metacrílicos, o termo “éster de vinila” é usado consistentemente na indústria de revestimento com gel. (Consulte-se, por exemplo, Handbook of Thermoset Plastics (“Manual de plásticos termofixos”) (Segunda Edição), William Andrew Publishing, página 122 (1998)).

[00111] Em outras modalidades, precursores de polímero líquido, (met)acrilato, incluindo, por exemplo, uretano (met)acrilatos, polietileneglicol (multi)(met)acrilatos, e epóxi (multi)(met)acrilatos podem ser usados. Para uso na presente invenção, o termo (met)acrilato refere-se a um acrilato e/ou metacrilato, isto é, o etil (met)acrilato refere-se a etil acrilato e/ou etil metacrilato.

[00112] Em algumas modalidades, os sistema precursores de polímero líquido da presente descrição incluem também qualquer número de aditivos bem conhecidos. Aditivos exemplificadores incluem endurecedores, curativos, iniciadores, promotores, agentes de reticulação, enrijecedores, e preenchedores (por exemplo, argila). Em geral, podem ser usados preenchedores grandes que têm um tamanho de partícula médio de pelo menos 1 micrômetro, por exemplo, pelo menos 2 micrômetros, e mesmo pelo menos 5 micrômetros, podem ser usados.

Nanopartículas e Nanopartículas com Superfície Modificada

[00113] Em todas as modalidades exemplificadoras da presente descrição, o sistema precursor de polímero líquido (sistema de polímero líquido ou material de polímero líquido endurecido por calor) compreende uma pluralidade de nanopartículas, que podem incluir adicionalmente nanopartículas com superfície modificada conforme

descrito adicionalmente abaixo.

Tamanho de Partícula e Distribuição de Tamanho

[00114] Em certas modalidades exemplificadoras, a pluralidade de nanopartículas tem um diâmetro mediano não maior que 1000 nm, 900 nm, 800 nm, 750 nm, 700 nm, 600 nm 500 nm, 400 nm, 300 nm, 250 nm, 200 nm, 150 nm, 100 nm, ou mesmo 50 nm. Em algumas modalidades exemplificadores atualmente preferenciais, a pluralidade de nanopartículas tem um diâmetro mediano não maior que 250 nm. Em outras modalidades exemplificadoras, a pluralidade de nanopartículas tem um diâmetro mediano não maior que 100 nm. Em algumas modalidades exemplificadoras específicas, a matriz de compósito polimérico compreende uma pluralidade de partículas de preenchimento que tem um diâmetro mediano de pelo menos 1 micrômetro.

[00115] Em algumas modalidades, as nanopartículas são selecionadas para alcançar uma distribuição de tamanho de partícula multimodal. Em geral, uma distribuição multimodal é a distribuição que tem dois ou mais modos, isto é, uma distribuição bimodal apresenta dois modos, enquanto que uma distribuição trimodal apresenta três modos.

[00116] Em algumas modalidades, a distribuição multimodal das nanopartículas com superfície modificada têm um primeiro modo (conforme determinado por TEM) que têm vários tamanhos médios de partícula entre 50 e 250 nanômetros (nm), inclusive. Em algumas modalidades, o tamanho médio de partícula do primeiro modo é de pelo menos 50 nm, pelo menos 60 nm, ou mesmo pelo menos 70 nm. Em algumas modalidades, o tamanho médio de partícula do primeiro modo ("D1") não é maior que 150 nm, por exemplo, não maior que 100 nm, ou mesmo não maior que 80 nm.

[00117] Em algumas modalidades, as distribuições multimodais das nanopartículas com superfície modificada têm um segundo modo. O número de

diâmetro médio das nanopartículas no segundo modo é menor que o diâmetro médio das nanopartículas no primeiro modo. Em algumas modalidades, o tamanho médio de partícula do segundo modo, D2, não é maior que 50 nm, por exemplo, não maior que 30 nm, não maior que 20 nm, não maior que 15 nm, ou mesmo não maior que 10 nm. Em algumas modalidades, D2 tem pelo menos 3 nm, por exemplo, pelo menos 5 nm, por exemplo, pelo menos 10 nm, ou mesmo pelo menos 20 nm. Em algumas modalidades, D2 tem entre 3 e 10 nm, inclusive. Em algumas modalidades, D2 tem entre 20 a 50 nm, inclusive.

Nanopartículas

[00118] Em algumas modalidades, a pluralidade de nanopartículas compreende nanopartículas de sílica. Para uso na presente invenção, o termo “nanopartícula de sílica” refere-se a uma nanopartícula que tem um núcleo de nanopartícula com uma superfície de sílica. Isso inclui núcleos de nanopartícula que são substancial e inteiramente de sílica, assim como núcleos de nanopartícula que compreendem outros núcleos inorgânicos (por exemplo, óxido metálico) ou orgânicos que têm uma superfície de sílica. Em algumas modalidades, o núcleo de nanopartícula compreende um óxido metálico. Qualquer óxido metálico conhecido pode ser usado. Óxidos metálicos exemplificadores incluem sílica, óxido de titânio, alumina, zircônia, vanádio, cromo, óxido de antimônio, óxido de estanho, óxido de zinco, céria, e misturas dos mesmos. Em algumas modalidades, o núcleo de nanopartícula compreende um óxido não metálico.

[00119] As sílicas comercialmente disponíveis incluem aquelas disponíveis junto à Nalco Chemical Company, Naperville, Illinois, EUA (por exemplo, NALCO 1040, 1042, 1050, 1060, 2326, 2327 e 2329); Nissan Chemical America Company, Houston, Texas, EUA (por exemplo, SNOWTEX-ZL, SNOWTEX-OL, SNOWTEX-YL, SNOWTEX-O, SNOWTEX-N, SNOWTEX-C, SNOWTEX-20L, SNOWTEX-40, e SNOWTEX-50); e Admatechs Co., Ltd., Japão

(por exemplo, SX009-MIE, SX009-MIF, SC1050-MJM, e SC1050-MLV).

Nanopartículas com superfície modificada

[00120] Em geral, “nanopartículas com superfície modificada” compreendem agentes de tratamento de superfície fixados à superfície de um núcleo de nanopartícula. Em algumas modalidades, o núcleo de nanopartícula é substancialmente esférico. Em algumas modalidades, os núcleos de nanopartícula são relativamente uniformes em tamanho de partícula primária. Em algumas modalidades, os núcleos de nanopartícula têm uma distribuição estreita de tamanho de partículas. Em algumas modalidades, o núcleo de nanopartícula é substancial e completamente condensado. Em algumas modalidades, o núcleo de nanopartícula é amorfo. Em algumas modalidades, o núcleo de nanopartícula é isotrópico. Em algumas modalidades, o núcleo de nanopartícula é pelo menos parcialmente cristalino. Em algumas modalidades, o núcleo de nanopartícula é substancialmente cristalino. Em algumas modalidades, as partículas são substancialmente não aglomeradas. Em algumas modalidades, as partículas são substancialmente não agregadas em contraste com, por exemplo, sílica defumada ou pirogênica.

Agentes de Tratamento de Superfície

[00121] Em geral, agentes de tratamento de superfície para nanopartículas de sílica são espécies orgânicas que têm um primeiro grupo funcional capaz de fixar-se covalentemente à superfície de uma nanopartícula, sendo que o agente de tratamento de superfície altera uma ou mais propriedades da nanopartícula. Em algumas modalidades, os agente de tratamento de superfície têm não mais que três grupos funcionais para fixação ao núcleo da nanopartícula. Em algumas modalidades, os agentes de tratamento de superfície têm um baixo peso molecular, por exemplo, um peso molecular médio ponderal menor que 1000 gm/mole.

[00122] Em algumas modalidades, as nanopartículas com superfície modificada são reativas; Em algumas modalidades, as nanopartículas com superfície modificada usadas para modificar a superfície das nanopartículas da presente descrição podem incluir um segundo grupo funcional capaz de reagir com um ou mais precursor(es) de polímero líquido curáveis e/ou um ou mais diluente(s) reativo(s) do sistema de precursor de polímero líquido. Para fins de clareza, mesmo quando as nanopartículas são nanopartículas com superfície modificada reativas, elas são consideradas como constituintes do sistema precursor de polímero líquido. Uma classe de agentes de tratamento de superfície reativo adequados para uso com particulados de nanossílica incluem silanos funcionais, por exemplo, aminopropilssilano.

[00123] Agentes de tratamento de superfície com frequência incluem mais de um grupo funcional capaz de fixação à superfície de uma nanopartícula. Por exemplo, grupos alcóxi são os primeiros grupos funcionais comuns que são capazes de reagir com grupos silanol livres na superfície de uma nanopartícula de sílica formando uma ligação covalente entre o agente de tratamento de superfície e a superfície de sílica. Exemplos de agentes de tratamento de superfície que têm múltiplos grupos alcóxi incluem trialcóxi alquilssilanos (por exemplo, 3-(trimetóxisilil)propil metacrilato) e trialcóxi arilssilanos (por exemplo, trimetóxi fenil silano).

[00124] Em algumas modalidades, as nanopartículas compreendem nanopartículas de calcita. Calcita é a forma cristalina do carbonato de cálcio e tipicamente forma cristais romboédricos. Em algumas modalidades 70%, por exemplo, pelo menos 75% dos núcleos de nanopartícula de calcita têm um tamanho médio menor que 400 nm. Em algumas modalidades, pelo menos 90%, em algumas modalidades, pelo menos 95%, ou mesmo pelo menos 98% dos núcleos de nanopartículas de calcita têm um tamanho médio menor que 400 nm.

[00125] Em geral, o agente de tratamento de superfície para nanopartículas de calcita é um agente de modificação de superfície incluindo pelo menos um grupo de ligação e um segmento compatibilizante:

Comp. Seg. – Grupo de ligação;

sendo que “Comp. Seg.” refere-se ao segmento de compatibilização do agente modificador de superfície.

[00126] O segmento compatibilizante é selecionado para otimizar a compatibilidade das nanopartículas de calcita com o precursor de polímero líquido curável. Em geral, a seleção do grupo de compatibilização depende de uma variedade de fatores, incluindo a natureza do precursor de polímero líquido curável, a concentração das nanopartículas e o grau desejado de compatibilidade. Para sistemas precursores de polímero líquido de epóxi, agentes de compatibilização úteis incluem óxidos de polialquileno, por exemplo, óxido de polipropileno, óxido de polietileno e combinações dos mesmos.

[00127] O grupo de ligação se liga à calcita, conectando o agente modificador de superfície ao núcleo da nanopartícula de calcita. Diferentemente de muitos sistemas de nanopartícula à base de sílica em que os agentes modificadores de superfície estão ligados de modo covalente à sílica, os agentes modificadores de superfície da presente descrição são ionicamente ligados à (por exemplo, associados com) calcita.

[00128] Para reter os agentes modificadores de superfície com os núcleos de nanopartículas de calcita durante o processamento das composições, pode ser desejável selecionar grupos de ligação com alta energia de ligação à calcita. Energias de ligação podem ser previstas com o uso de cálculos de teoria do funcional da densidade. Em algumas modalidades, as energias de ligação calculadas podem ser de pelo menos 0,6, por exemplo, pelo menos 0,7 elétron-volt. Em geral, quanto maior a energia de ligação, maior é a probabilidade de que o

grupo de ligação permaneça ionicamente associado à superfície de partícula. Em algumas modalidades, as energias de ligação de pelo menos 0,8, por exemplo, pelo menos 0,9, ou mesmo pelo menos 0,95 elétron-volt, podem ser úteis.

[00129] Em algumas modalidades, o grupo de ligação compreende um ácido fosfônico e/ou ácido sulfônico. Em algumas modalidades, o agente modificador de superfície compreende, também, um grupo reativo, isto é, um grupo capaz de reagir com o precursor de polímero líquido curável, por exemplo, durante o processo de cura. Isto pode resultar na partícula de nanocalcita sendo fortemente ligada à matriz de precursor de polímero líquido curado e pode gerar um aprimoramento das propriedades físicas do nanocompósito curado resultante. Em geral, o grupo reativo é selecionado com base na natureza do precursor de polímero líquido curável. Em algumas modalidades, o grupo reativo pode estar situado na extremidade do segmento de compatibilização. Uma classe de agentes de tratamento de superfície reativos adequados para uso com particulados de nanocalcita inclui compostos aminofuncionais que têm um grupo de ligação que compreende ácido fosfônico e/ou ácido sulfônico.

[00130] Em algumas modalidades, um grupo de ligação está presente conectando o segmento de compatibilização com o grupo de ligação:

Comp. Seg. – Grupo de Conexão – Grupo de Ligação.

[00131] Por exemplo, em algumas modalidades, o agente modificador de superfície compreende uma polieteramina. Polieteraminas exemplificadoras incluem aquelas disponíveis sob o nome comercial de JEFFAMINE® disponíveis junto à Huntsman Corporation, The Woodlands, Texas, EUA. O poliéter serve como um segmento de compatibilização, enquanto que a amina é o grupo de ligação que une o segmento de compatibilização ao grupo de ligação.

[00132] Em algumas modalidades, o agente modificador de superfície compreende um zwitteríon, isto é, um composto que carrega uma carga líquida

igual a zero, mas que é capaz de carregar uma carga formal positiva e negativa em diferentes átomos. Em algumas modalidades, a carga formal negativa é carregada pelo grupo de ligação. Em algumas modalidades, a carga formal positiva é carregada no átomo de nitrogênio de uma amina, por exemplo, um grupo de ligação à amina. Em tais modalidades, a amina pode servir tanto como o grupo de ligação quanto como o grupo reativo.

Aditivos opcionais

[00133] O precursor de polímero líquido pode incluir opcionalmente um ou mais aditivos. Aditivos opcionais, incluindo por exemplo, solventes, dispersantes, endurecedores, curativos, iniciadores, promotores, agentes de reticulação, enrijecedores, e preenchedores (por exemplo, argila), podem, em algumas modalidades exemplificadoras, ser usados vantajosamente como componentes do sistema precursor de polímero líquido. Aditivos atualmente preferenciais incluem diluentes reativos conforme apresentado abaixo.

Diluentes reativos

[00134] Dependendo da seleção do precursor de polímero líquido, em algumas modalidades, o sistema precursor do polímero líquido pode incluir também um diluente reativo. Os diluentes reativos exemplificadores incluem estireno, alfa-metil estireno, vinil tolueno, divinil benzeno, triálil cianurato, metacrilato de metila, dialil ftalato, dimetacrilato de etileno glicol, hidróxi etila metacrilato, hidróxi etila acrilato, e outros (met)acrilatos mono e multifuncionais.

[00135] Diluentes reativos para precursores de polímero líquido epóxi incluem éteres glicídila mono- e multifuncionais, alifáticos e aromáticos, incluindo, por exemplo, aqueles disponíveis sob o nome comercial HELOXY junto à Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio, EUA. Diluentes reativos exemplificadores incluem, por exemplo, éter trimetilol propano triglicídílico, éter diglicídílico 1,4-butano diol, éter neopentil glicol diglicídílico, éter n-butil glicídílico, éter 2-etil hexil

glicidílico, éter butil fenil glicidílico p-terciário, éter fenil glicidílico, e éter dimetanol ciclohexano diglicidílico.

Fibras reforçadoras

[00136] Em todas as modalidades exemplificadoras da presente descrição, os fios compostos de polímero termofixo compreendem pelo menos uma fibra contínua em uma matriz de polímero termofixo formada pela cura de um sistema precursor de polímero líquido, conforme descrito acima. Em geral, quaisquer fibras adequadas para uso em fios compostos de polímero reforçado com fibra podem ser usadas. Em algumas modalidades exemplificadoras, a pelo menos uma fibra contínua compreende um metal, um polímero, cerâmica, vidro, carbono, e combinações dos mesmos. Fibras exemplificadoras incluem fibras de carbono (por exemplo, grafite), fibras de vidro, fibras cerâmicas, fibras de carbureto de silício, fibras de poli-imida, fibras de poliamida ou fibras de polietileno. Em outras modalidades, as fibras podem compreender titânio, tungstênio, boro, liga de memória de formato, grafite, carbureto de silício, boro, aramida, poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol), e combinações dos mesmos. Combinações de materiais ou fibras podem também ser usados. Em geral, a forma das fibras não é particularmente limitada. Formas de fibras exemplificadoras incluem disposições unidirecionais de fibras contínuas individuais, fio, fiação preliminar, e construções trançadas. Esteiras de tecido e não tecido podem também ser incluídas.

[00137] Em algumas modalidades exemplificadoras, a pluralidade de fibras contínuas compreende pelo menos 60, com mais preferência pelo menos 62, com mais preferência ainda pelo menos 64, com a máxima preferência pelo menos 66 por cento em volume do filamento de fio composto de polímero termofixo substancialmente contínuo.

Cabos de compósito polimérico termofixo

[00138] Em modalidades exemplificadoras, a descrição descreve um

cabo de compósito polimérico termofixo que compreende pelo menos um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima. Em algumas modalidades, o cabo é um cabo entrelaçado que compreende um núcleo de fio definindo um eixo longitudinal central, uma primeira pluralidade de fios entrelaçados ao redor do núcleo, e uma segunda pluralidade de fios entrelaçados ao redor da primeira pluralidade de fios. Em certas modalidades exemplificadoras, o cabo compreende um núcleo que compreende pelo menos um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima.

[00139] Em certas modalidades presentemente preferenciais, pelo menos um fio de núcleo, a primeira multiplicidade de fios, ou a segunda multiplicidade de fios compreende ao menos um fio de compósito polimérico termofixo, conforme descrito acima. Em algumas modalidades presentemente preferenciais, o fio de núcleo é um fio de compósito polimérico termofixo conforme descrito acima. Adicionalmente em modalidades presentemente preferenciais, cada fio de núcleo, a primeira multiplicidade de fios, e a segunda multiplicidade de fios é selecionada para ser fios de compósito polimérico termofixo, conforme descrito acima. Em modalidades presentemente preferenciais adicionais, cada um da multiplicidade de fios no cabo é um fio composto de polímero termofixo.

[00140] Adicionalmente em modalidades exemplificadoras, a descrição descreve um cabo de compósito polimérico termofixo que compreende pelo menos um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima, o cabo entrelaçado compreendendo um fio de núcleo definindo um eixo longitudinal central, uma primeira pluralidade de fios entrelaçados em formato helicoidal ao redor do fio do núcleo em uma primeira direção de configuração, e que tem um primeiro comprimento de configuração em um primeiro ângulo definido em relação ao eixo longitudinal central, e que tem um primeiro comprimento de configuração, e uma segunda pluralidade de fios entrelaçados em formato helicoidal ao redor da

primeira pluralidade de fios em uma segunda direção de configuração em um segundo ângulo de configuração definido em relação ao eixo longitudinal central, e que tem um segundo comprimento de configuração.

[00141] Em algumas das modalidades de cabo entrelaçado anteriores, o fio de núcleo é selecionado a partir do grupo que consiste em um fio composto de polímero termofixo, um fio composto de polímero termoplástico, um fio composto de polímero de matriz metálica, ou um fio metálico dúctil. Em certas modalidades exemplificadoras, pelo menos uma da primeira multiplicidade de fios é selecionada do grupo que consiste em um fio composto de polímero termofixo, um composto de polímero termoplástico, ou um fio metálico dúctil. Em algumas modalidades exemplificadoras, pelo menos uma da segunda multiplicidade de fios é selecionada do grupo que consiste em um fio composto de polímero termofixo, um composto de polímero termoplástico, ou um fio metálico dúctil.

[00142] Em certas modalidades atualmente preferenciais, pelo menos um do fio de núcleo, a primeira, multiplicidade de fios, ou a segunda multiplicidade de fios compreende o pelo menos um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima. Em certas modalidades presentemente preferenciais, o fio de núcleo é um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima. Adicionalmente, em modalidades presentemente preferenciais, cada fio de núcleo, a primeira multiplicidade de fios, a segunda multiplicidade de fios é selecionada para consistir nos fios compostos de polímero termofixo, conforme descrito acima. Em modalidades presentemente preferenciais adicionais, cada um da multiplicidade de fios no cabo é um fio composto de polímero termofixo.

Cabos de compósito polimérico termofixo entrelaçado

[00143] Novamente com referência aos desenhos, a Figura 1B ilustra uma vista em perspectiva de um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado 10 (que pode ser entrelaçado em formato helicoidal conforme

mostrado) que compreende pelo menos um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima de acordo com uma modalidade exemplificadora de presente descrição.

[00144] Conforme ilustrado, o cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado 10 inclui um núcleo que compreende um fio de núcleo de filamento único 2 (que pode, por exemplo, compreender um ou mais fios compostos de polímero termofixo conforme mostrado, e/ou um ou mais fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, e/ou fios metálicos dúcteis) definindo um eixo longitudinal central, uma primeira camada 20 que compreende uma primeira pluralidade de fios 2' (que pode, por exemplo, compreender um ou mais fios compostos de polímero termofixo conforme mostrado, e um ou mais fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, e/ou fios metálicos dúcteis) entrelaçados ao redor do fio de núcleo 2 em uma primeira direção de configuração (mostrada em sentido horário, correspondendo a uma configuração de lado direito), e uma segunda camada 22 que compreende uma segunda pluralidade de fios 2'' (que pode, por exemplo, compreender um ou mais fios compostos de polímero termofixo conforme mostrado, e/ou um ou mais fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, e/ou fios metálicos dúcteis) entrelaçados ao redor da primeira pluralidade de fios 2' em uma primeira direção de configuração.

[00145] Conforme ilustrado adicionalmente pela Figura 1B, opcionalmente, uma terceira camada 24 que compreende uma terceira pluralidade de fios 2''' (que podem por exemplo, compreender um ou mais fios compostos de polímero termofixo conforme mostrado, e/ou um ou mais fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, e/ou fios metálicos dúcteis) pode ser entrelaçada ao redor da segunda pluralidade de fios 2'' na primeira direção de camada para formar o cabo de compósito polimérico 10. Em

outras modalidades exemplificadoras, uma quarta camada opcional (não mostrada) ou mesmo mais camadas adicionais de fios (não mostradas nos desenhos, mas que podem, por exemplo, compreender um ou mais fios compostos de polímero termofixo, fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, e/ou fios metálicos dúcteis) podem ser entrelaçados ao redor de terceira pluralidade de fios 2''' na primeira direção de configuração.

[00146] Em algumas modalidades exemplificadoras, o fio de núcleo 2 é um fio composto de polímero termofixo conforme mostrado na Figura 1B, embora em outras modalidades, o fio de núcleo 2 possa ser um fio composto de polímero termoplástico único, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico dúctil único. Em certas modalidades exemplificadoras, todos os fios (2, 2', 2'', 2'''; que podem, por exemplo, compreender um ou mais fios compostos de polímero termofixo, fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, e/ou fios metálicos dúcteis) na primeira (20), segunda (22), e terceira (24), e quarta ou camadas mais altas podem ser selecionados para serem iguais ou diferentes dentro de cada camada e/ou entre camadas adjacentes.

[00147] Em modalidades exemplificadoras ilustrativas adicionais da descrição, duas ou mais camadas entrelaçadas (por exemplo, 20, 22, 24, e similares) de dois compostos de polímero termofixo (por exemplo, 2', 2'', 2''', e similares) podem ser entrelaçadas (em algumas modalidades entrelaçadas em formato helicoidal) em torno do fio composto de polímero termofixo central único 2 definindo um eixo longitudinal central, de modo que cada camada sucessiva de fios compostos de polímero termofixo enrolado na mesma direção de configuração que cada camada anterior dos fios compostos de polímero termofixo. Além disso, será entendido que enquanto um configuração de lado direito é ilustrado na Figura 1B para cada camada (20, 22, e 24), um configuração de lado esquerdo pode ser usado alternativamente para cada camada (20, 22, 24, e similares), conforme

mostrado para o cabo composto de polímero termofixo entrelaçado exemplificador, ilustrado na Figura 1C.

[00148] A Figura 1C ilustra uma vista em perspectiva de um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado 10' (que pode ser entrelaçado em formato helicoidal) que compreende pelo menos um fio composto de polímero termofixo de acordo com uma modalidade alternativa da presente descrição. Conforme ilustrado, o cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado 10' inclui um núcleo que compreende um fio de núcleo 2 (que pode ser, por exemplo, um fio composto de polímero termofixo conforme mostrado, e um ou mais fios compostos de polímero termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico dúctil) definindo um eixo longitudinal central, uma primeira camada 20 que compreende uma primeira pluralidade de fios 2' entrelaçados ao redor do fio de núcleo 2 em uma primeira direção de configuração (sentido anti-horário é mostrada, correspondendo a uma configuração de lado esquerdo), uma segunda configuração 23 que compreende uma segunda pluralidade de fios 2'' (que pode, por exemplo, compreender um ou mais fios compostos de polímero termofixo conforme mostrado, e/ou um ou mais fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, ou fios metálicos dúcteis) entrelaçados ao redor de uma primeira pluralidade de fios 2' na segunda direção de configuração oposta à primeira direção de configuração, e uma terceira camada 24 compreendendo uma terceira pluralidade de fios 2''' (que podem, por exemplo, compreender um ou mais fios compostos de polímero termofixo, fios compostos de matriz metálica, ou fios de metal dúcteis) entrelaçados ao redor da segunda pluralidade de fios 2'' em uma primeira direção de configuração para formar o cabo de compósito polimérico 10'.

[00149] Em outras modalidades exemplificadoras, uma quarta camada opcional (não mostrada nos desenhos, mas que pode, por exemplo, compreender

fios compostos de polímero termofixo, fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, ou fios metálicos dúcteis) pode ser entrelaçada ao redor de uma terceira pluralidade de fios 2''' na segunda direção de configuração. Em modalidades preferenciais presentemente exemplificadoras da descrição, duas ou mais camadas entrelaçadas alternadas de fios compostos de polímero termofixo (por exemplo, 2' e 2'') e outros fios (por exemplo, 2''', que podem, por exemplo, compreender fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, e/ou fios metálicos dúcteis) podem ser enrolados em formato helicoidal ao redor do fio de núcleo 2, definindo um eixo longitudinal central, de modo que cada camada sucessiva de fios é enrolada na mesma direção de configuração como cada camada de fios anterior, conforme mostrado na Figura 1B. Além disso, será entendido que embora a configuração de lado esquerdo seja ilustrado na Figura 1C para a camada 23, e uma configuração de lado direito seja ilustrado para as camadas 20 e 24, uma configuração de lado direito pode ser usado alternativamente para a camada 23 e uma configuração de lado esquerdo pode ser usado alternativamente para as camadas 20 e 24, e similares.

[00150] De preferência, em qualquer uma das modalidades anteriormente mencionadas, o fio de núcleo 2 é selecionado para ser um fio composto de polímero termofixo, enquanto em outras modalidades, o fio de núcleo 2 pode ser um fio composto de polímero não termofixo, como, por exemplo, um fio composto de polímero termoplástico, um fio composto de matriz metálica, e/ou um fio metálico dúctil.

[00151] Nas modalidades de cabo composto de polímero termofixo entrelaçados em formato helicoidal exemplificadoras, anteriormente mencionadas, a primeira direção de configuração é de preferência igual à segunda direção de configuração, a terceira direção de configuração é de preferência igual à segunda direção de configuração, a quarta direção de configuração pode ser igual à terceira

direção de configuração, e em geral, qualquer qualquer direção de configuração de camada externa é de preferência igual à direção de configuração da camada interna adjacente. Entretanto, em outras modalidades exemplificadoras, a primeira direção de configuração pode ser oposta à segunda direção de configuração, e terceira direção de configuração pode ser oposta à segunda direção de configuração, e quarta direção de configuração pode ser oposta à terceira direção de configuração, e em geral, qualquer direção de configuração de camada externa pode ser oposta à direção de configuração da camada interna adjacente.

[00152] Em certas modalidades presentemente preferenciais de qualquer uma das modalidades exemplificadoras anteriormente mencionadas, a diferença relativa entre o primeiro ângulo de configuração e o segundo ângulo de configuração é de preferência maior que 0° e não maior que cerca de 4° , a diferença relativa entre o terceiro ângulo de configuração e o segundo ângulo de configuração é de preferência maior que 0° e não maior que cerca de 4° , e a diferença relativa entre o quarto ângulo de configuração e o terceiro ângulo de configuração é de preferência maior que 0° e não maior que cerca de 4° , e em geral, qualquer ângulo de configuração de camada interna e ângulo de configuração de camada externa adjacente, é de preferência não maior 0° e não maior que cerca de 4° , com mais preferência não maior que 3° , e com a máxima preferência não maior que $0,5^\circ$.

[00153] Em modalidades exemplificadoras presentemente preferenciais, um ou mais dentre o primeiro comprimento de camada é menor que ou igual ao segundo comprimento de camada, o segundo comprimento de camada é de preferência menor que ou igual ao terceiro comprimento de camada, o quarto comprimento de camada é de preferência menor que ou igual a um comprimento de camada imediatamente subsequente, e/ou cada comprimento de camada sucessiva é menor que ou igual ao comprimento de camada imediatamente

precedente. Em outras modalidades, o primeiro comprimento de camada é igual ao segundo comprimento de camada e/ou o segundo comprimento de camada é igual ao terceiro comprimento de camada e/ou o terceiro comprimento de camada é igual ao quarto comprimento de camada. Em algumas modalidades exemplificadoras, pode ser preferencial usar uma camada paralela, conforme é conhecido na técnica.

[00154] Em modalidades adicionalmente exemplificadoras (consulte as Figuras 3A e 3B descritas adicionalmente abaixo), o cabo composto de polímero termofixo entrelaçado pode compreender camadas adicionais (por exemplo, subsequentes), (por exemplo, quartas, quintas ou camadas subsequente adicionais) de fios (que podem, por exemplo, compreender um ou mais fios compostos de polímero termofixo, fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, e/ou fios metálicos dúcteis) entrelaçados (de preferência entrelaçados em formato helicoidal) ao redor de uma terceira pluralidade de fios 2''' (que podem, por exemplo, compreender um ou mais fios compostos de polímero termofixo, fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, e/ou fios metálicos dúcteis).

[00155] O entrelaçamento helicoidal é executado de preferência na primeira direção de configuração em um ângulo de configuração (não mostrado nas Figuras) definido em relação ao eixo longitudinal comum, sendo que os fios em cada camada têm um comprimento de configuração característico (não mostrado nas Figuras), sendo que adicionalmente a diferença relativa entre o terceiro e o quarto ângulos de configuração ou um ângulo de configuração subsequente é maior que 0° e não maior que cerca de 4°. As modalidades em que quatro ou mais camadas de fios entrelaçados são empregadas podem fazer uso de um ou mais (ou mesmo todos) fios compostos de polímero termofixo em cada camada. Esses fios entrelaçados têm em geral uma dimensão de seção transversal (por exemplo,

um diâmetro de fios que têm uma seção transversal circular) de cerca de 0,5 mm a cerca de 40 mm.

[00156] Várias configurações de cabos compostos entrelaçados (de preferência entrelaçados em formato helicoidal) incluindo pelo menos um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima são adicionalmente ilustrados por vistas em seção transversal nas Figuras 2A a 2I. Essas modalidades exemplificadoras são destinadas a serem apenas ilustrativas; configurações adicionais estão dentro do escopo desta descrição. Em cada uma das modalidades ilustradas de Figuras 2A e 2I, entende-se que os fios (por exemplo, 2, 2', 2'', 2''') selecionados para compreender o pelo menos um fio composto de polímero termofixo, pode incluir qualquer número (ou nenhum) de fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, e/ou fios metálicos dúcteis) entrelaçados em uma direção de configuração (não mostrada) ao redor do fio de núcleo 2 (que pode, por exemplo, compreender o pelo menos um fio composto de polímero termofixo, fios compostos de polímero termoplástico, e/ou fios metálicos dúcteis) definindo um eixo longitudinal central (não mostrado).

[00157] Tal direção de configuração pode ser no sentido horário (configuração à direita) ou em sentido anti-horário (configuração à esquerda). Além disso, essa direção de configuração pode ser igual para cada camada posterior de fios entrelaçados, conforme mostrado nas Figuras 1B-1C, ou pode alternar para a camada de configuração oposta em cada camada posterior de fios entrelaçados (não mostrada nas Figuras). Compreende-se, ainda, que cada camada de fios entrelaçados apresenta um comprimento de configuração (não mostrado nas Figuras 2A-2I), e que o comprimento de configuração de cada camada de fios pode ser diferente, ou de preferência, igual ao comprimento de configuração.

[00158] A Figura 2A ilustra uma vista em seção transversal de um cabo de compósito entrelaçado 10'' (de preferência entrelaçado em formato helicoidal)

exemplificador, que compreende um fio de núcleo 2 (mostrado como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) definindo um eixo longitudinal central, uma pluralidade de fios 2' (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor do fio de núcleo 2, e uma segunda pluralidade de fios 2'' (mostrada com um fio composto polimérico termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor de uma primeira pluralidade de fios 2'. Um envoltório resistente à corrosão opcional 9 (descrito adicionalmente abaixo) circunda a pluralidade de fios.

[00159] A Figura 2B ilustra uma vista em seção transversal de outro cabo de compósito entrelaçado 10''' (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) exemplificador conforme mostrado na Figura 1A, o cabo compreendendo um fio de núcleo 2 (mostrado como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero não termofixo, por exemplo, um fio composto termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) definindo um eixo longitudinal central, uma pluralidade de fios 2' (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero não termofixo, por exemplo, um fio composto termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor do fio de núcleo 2, uma segunda pluralidade de fios 2'' (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero não termofixo, por exemplo, um fio composto termoplástico, um fio

composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor da primeira pluralidade de fios 2', e uma terceira pluralidade de fios 2''' (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero não termofixo, por exemplo, um fio composto termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor da segunda pluralidade de fios 2''. um envoltório resistente à corrosão opcional 9 (descrita adicionalmente abaixo) circunda a pluralidade de fios.

[00160] A Figura 2C ilustra uma vista em seção transversal de um cabo de compósito entrelaçado 11 (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) exemplificador, incluindo um fio de núcleo 2 (mostrado como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero não termofixo, por exemplo, um fio composto termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) definindo um eixo longitudinal central, uma pluralidade de fios 2' (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor do fio de núcleo 2, uma segunda pluralidade de fios 2'' (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor da primeira pluralidade de fios 2', a terceira pluralidade de fios 2''' (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor da segunda pluralidade de fios compostos de polímero termoplástico 2'', e uma quarta

pluralidade de fio 16 (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor da terceira pluralidade de fios 2'''. Um envoltório resistente à corrosão opcional 9, 9', 9'' (descrita adicionalmente abaixo) circunda a pluralidade de fios que circundam cada fio individual.

[00161] A Figura A 2D ilustra uma vista em seção transversal de um cabo de compósito entrelaçado 11' (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) exemplificador, incluindo um fio de núcleo 2 (mostrado como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero não termofixo, por exemplo, um fio composto termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) definindo um eixo longitudinal central, uma pluralidade de fios 2' (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente fios compostos de polímero não termofixo, por exemplo, um fio composto termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor do fio de núcleo 2, uma segunda pluralidade de fios 2'' (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero não termofixo, por exemplo, um fio composto termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor da primeira pluralidade de fios 2', e uma terceira pluralidade de fios 2''' (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero não termofixo, por exemplo, um fio composto termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) ao redor da segunda pluralidade de fios 2''.

[00162] Um envoltório resistente à corrosão opcional 9, 9', 9'' (descrita adicionalmente abaixo) circunda a pluralidade de fios que circundam cada fio individual. Além disso, um elemento de proteção opcional 15 (que pode também ser isolante e/ou resistente à corrosão) circunda a totalidade da pluralidade de fios. Um material de carga resistente à corrosão e/ou isolante 13 opcional pode também ser incluído para encher quaisquer espaços vazios entre os fios.

[00163] A Figura 2E ilustra uma vista em seção transversal de outra configuração alternativa exemplificadora de um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal 11'' incluindo um fio de núcleo 2 (mostrado como fio composto de polímero termofixo, mas que pode ser alternativamente um fio composto de polímero não termofixo, por exemplo, um fio composto de polímero termoplástico, fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) definindo um eixo longitudinal central, uma pluralidade de fios 2' (mostrada como um fio composto de polímero termofixo, mas pode ser alternativamente um fio composto de polímero não termofixo, por exemplo, um fio composto de polímero termoplástico, fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (entrelaçado de preferência em formato helicoidal) ao redor do fio de núcleo 2, uma segunda pluralidade de fios 2'' (mostrado como um fio compósito de polímero termofixo, mas pode ser alternativamente, um fio composto de polímero termoplástico, fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico) entrelaçado (entrelaçado de preferência em formato helicoidal) ao redor da primeira pluralidade de fios 2'. Um material de carga resistente à corrosão e/ou isolante 13 opcional pode também ser incluído para encher quaisquer espaços vazios entre os fios.

[00164] Em todas as modalidades presentementedescritas, em pelo menos uma do fio de núcleo, a primeira multiplicidade de fios, ou a segunda multiplicidade de fios compreende pelo menos um fio composto de polímero

termofixo conforme descrito acima. Em certas das modalidades exemplificadoras anteriormente mencionadas, pelo menos o fio central 2 pode ser selecionado para ser um fio composto de polímero termofixo. Entretanto, embora as Figuras 2A a 2E mostrem um fio de núcleo 2 definindo um eixo longitudinal central (não mostrado) que é um fio composto de polímero termofixo, deve-se entender adicionalmente que o fio de núcleo 2 pode ser alternativamente um fio composto de polímero termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio metálico.

[00165] Em modalidades presentemente preferenciais ilustradas pela Figura 2A a 2I, cada um dos fios de núcleo, a primeira multiplicidade de fios, e a segunda multiplicidade de fios é selecionada para consistir em fios compostos de polímero termofixo conforme descrito acima. Em modalidades presentemente preferenciais adicionais, cada um da multiplicidade de fios no cabo é um fio composto de polímero termofixo.

[00166] Além disso, entende-se que em algumas modalidades exemplificadoras, cada um dos fios compostos pode ter um formato de seção transversal, em uma direção substancialmente perpendicular ao eixo longitudinal central, genericamente circular, elíptico ou trapezoidal. Em certas modalidades exemplificadoras, cada um dos fios tem um formato de seção transversal que é em geral circular, e o diâmetro de cada fio composto de polímero é pelo menos cerca de 0,1 mm, com mais preferência pelo menos 0,5 mm; Ainda com mais preferência, pelo menos 1 mm, ainda com mais preferência pelo menos 2 mm, com a máxima preferência, pelo menos 3 mm; e no máximo cerca de 15 mm, com mais preferência no máximo 10 mm, ainda com mais preferência no máximo 5 mm, com mais preferência ainda no máximo 4 mm, com a máxima preferência no máximo 3 mm. Em outras modalidades exemplificadoras, o diâmetro de cada fio composto de polímero termoplástico pode ser menor que 1 mm, ou maior que 5 mm.

[00167] Tipicamente o diâmetro médio do fio de núcleo, que tem um

formato de seção transversal em geral circular, está em uma faixa de cerca de 0,1 mm a cerca de 2,54 cm. Em algumas modalidades, o diâmetro de seção transversal médio do fio de núcleo é desejavelmente pelo menos cerca de 0,1 mm, pelo menos 0,5 mm, pelo menos 1 mm, pelo menos 2 mm, pelo menos 3 mm, pelo menos 4 mm, ou mesmo pelo menos cerca de 5 mm. Em outras modalidades, o diâmetro médio do fio central único é menor que cerca de 0,5 mm, menor que 1 mm, menor que 3 mm, menor que 5 mm, menor que 10 mm, menor que 15 mm, menor que 25 mm, ou menor que cerca de 20 mm.

[00168] Em modalidades exemplificadoras adicionais não ilustradas pelas Figuras 2A a 2F, o cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado pode incluir mais que três camadas entrelaçadas de fios ao redor do fio de núcleo definindo um eixo geométrico longitudinal central. Em certas modalidades exemplificadoras, cada um dos fios em cada camada do cabo composto de polímero termofixo entrelaçado pode ser da mesma construção (de preferência fios compostos de polímero termofixo) e formato; entretanto isso não é necessário para alcançar os benefícios descritos na presente invenção.

[00169] Modalidades exemplificadoras da presente descrição fornecem, de preferência, cabos de compósito polimérico termofixo entrelaçado muito longos. Também é preferencial que quaisquer fios compostos dentro do cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado sejam contínuos em todo o comprimento do cabo entrelaçado. Em uma modalidade preferencial, os fios compostos de polímero termofixo são substancialmente contínuos e têm pelo menos 150 metros de comprimento. Com mais preferência, os fios compostos são contínuos e têm pelo menos 250 metros de comprimento, com mais preferência pelo menos 500 metros, ainda com mais preferência pelo menos 750 metros e, com a máxima preferência, pelo menos 1000 metros de comprimento no cabo de compósito de polímero termofixo entrelaçado.

Envoltório opcional resistente à corrosão

[00170] Conforme observado acima, um envoltório ou fita resistente à corrosão (9, 9', 9'' nas Figuras 2C e 2D) pode, opcionalmente, ser aplicada ao redor de cada fio individual no cabo de compósito polimérico termofixo, ou ao redor de cada fio composto de polímero termofixo individual no cabo. Dessa forma, em algumas modalidades exemplificadoras, um envoltório resistente à corrosão circunda pelo menos um fio composto de polímero termofixo. Um envoltório resistente à corrosão que circunda um fio composto de polímero termofixo é preferencial para fios compostos de polímero termofixo que compreendem fibras de carbono, particularmente em construções de cabos de compósito polimérico termofixos, que incorporam fios compostos de matriz metálica e/ou fios metálicos dúcteis. Embora não seja pretendido ater-se a qualquer teoria em particular, acredita-se que reações eletroquímicas indesejáveis que podem levar à corrosão de fios no cabo de compósito polimérico termofixo podem ser evitadas ou reduzidas pela incorporação de um envoltório resistente à corrosão que circunda os fios compostos de polímero termofixo.

[00171] Em certas modalidades exemplificadoras descritas adicionalmente abaixo, o envoltório resistente à corrosão compreende pelo menos um polímero curado por radiação, polímero termofixo, polímero termoplástico que tem uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 145°C ou um fluoropolímero, uma fita, um material fibroso (por exemplo, esteira ou mecha de fibra de vidro), ou uma combinação dos mesmos (consulte por exemplo 9, 20, 22, e 24 na Figura 2G; 9 e 20 na Figura 2H). Em certas modalidades presentemente preferenciais, o envoltório resistente à corrosão pode ser, também, isolante (isto é, isolante eletricamente e/ou termicamente e/ou isolante acusticamente). Em algumas modalidades exemplificadoras específicas, o cabo de compósito polimérico termofixo pode incluir adicionalmente um elemento de proteção opcional

(consulte por exemplo 15 na Figura 2D) para aprimorar a resistência à pressão ou perfuração do cabo de compósito polimérico termofixo. O elemento de proteção adicional 15 pode ser, também, isolante e/ou resistente à corrosão.

[00172] Em várias modalidades ilustrativas, o envoltório resistente à corrosão pode circundar cada fio composto de polímero termofixo individual (consulte, por exemplo, 9, 9' e 9'' nas Figuras 2C a 2D), pode circundar uma pluralidade de fios compostos de polímero termofixo formando uma camada (consulte, por exemplo, 9 na Figura 2B), pode circundar a pluralidade inteira de fios compostos de polímero termofixo formando um núcleo (consulte, por exemplo, 9 nas Figuras 2A-2B), ou todas as acima (consulte, por exemplo, 9', 9'' e envoltório resistente à corrosão e camada de blindagem 15 combinadas na Figura 2D).

[00173] Em outras modalidades exemplificadoras, um envoltório ou fita resistente à corrosão pode ser opcionalmente aplicada ao redor de um núcleo de cabo contendo apenas fios compostos de polímero termofixo, ou entre qualquer camada adequada contendo apenas fios compostos de polímero termofixo, e qualquer camada adjacente de fios, conforme seja desejado. Dessa forma, em algumas modalidades presentemente preferenciais, o envoltório resistente à corrosão (9, 9', 9'', e 9''') fornece uma camada protetora circundando um cabo de núcleo de fio subjacente (consulte, por exemplo, 10'' e 10''' nas Figuras 2A-2B, 11' e 11'' nas Figuras 2D-2E, 10'', 10''' e 10'''' nas Figuras 2F-2I, e 10''' em 3A). A camada externa protetora pode, por exemplo, otimizar a resistência à perfuração, otimizar a resistência à corrosão, otimizar a resistência a extremos de temperatura alta ou baixa, otimizar a resistência ao atrito, e similares.

[00174] Voltando agora aos desenhos, a Figura 2F é uma vista lateral de um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado exemplificador 10'', com um envoltório resistente à corrosão 9 aplicada ao redor de uma camada externa 22 da camada externa dos fios compostos de polímero termofixo entrelaçado

2''. Conforme mostrado mais claramente na vista em seção transversal de Figura 2G, o envoltório resistente à corrosão 9 pode ser uma fita com uma camada adesiva 22 em um suporte 20 cobrindo uma ou mais camadas de fios compostos de polímero termofixo 2, 2' e 2''.

[00175] Adesivos adequados para a camada adesiva 22 incluem, por exemplo, adesivos com base em (co)polímero de (met)acrilato, adesivos de poli(α -olefina), adesivos com base em copolímero de bloco, adesivos com base em borracha natural, adesivos com base em silicone, e adesivos termofusíveis. Os adesivos sensíveis à pressão podem ser preferenciais em certas modalidades.

[00176] Materiais adequados para o suporte 20 (seja usado com ou sem uma camada adesiva 22) incluem filmes poliméricos, incluindo poliéster; poli-imida; filmes de fluoropolímero (incluindo aqueles que compreendem (co)polímeros completa ou parcialmente fluorados), suportes reforçados com vidro; e combinações dos mesmos; desde que a fita seja forte o suficiente para manter a deformação de flexão elástica e capaz de reter sua configuração enrolada por si mesma, ou é suficientemente restringida se necessário.

[00177] Alternativamente, conforme mostrado na Figura 2H, a fita pode compreender apenas uma camada de reforço 20 sem um adesivo cobrindo uma ou mais camadas de fios compostos de polímero termofixo 2, 2' e 2''. A fita atua como um envoltório resistente à corrosão 9, e pode também atuar como uma camada eletricamente isolante circundando os fios compostos entrelaçados 2, 2' e 2'' compondo o cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado 10'''.

[00178] A Figura 2I ilustra outra modalidade alternativa exemplificadora de um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado 10'''' com um envoltório resistente a corrosão na forma de um ligante 24 aplicado aos fios (por exemplo 2, 2', e 2'') em sua disposição entrelaçada. Em certas modalidades, o ligante 24 pode também atuar como um envoltório eletricamente isolante circundando os fios

entrelaçados. O ligante 24 pode ser adicionalmente aplicado ao redor de cada fio individual, ou entre qualquer camada adequada de fios compostos termofixos e outros fios (por exemplo, fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, e/ou fios metálicos dúcteis) conforme desejado.

[00179] Os aglutinantes adequados 24 (que, em algumas modalidades exemplificadoras, podem ser usados como cargas isolantes conforme mostrado na Figura 2I) incluem composições adesivas sensíveis à pressão que compreendem um ou mais homopolímeros, copolímeros, terpolímeros e tetrapolímeros de poli(alfa-olefina) derivados de monômeros contendo 6 a 20 átomos de carbono e agentes de reticulação fotoativos conforme descrito na patente US nº 5.112.882 (Babu et al.). A cura por radiação desses materiais fornece filmes adesivos que têm um equilíbrio vantajoso de propriedades adesivas de descolamento e cisalhamento.

[00180] Alternativamente, o aglutinante 24 pode compreender materiais termofixos, incluindo, mas não se limitando a epóxis. Para alguns ligantes, é preferencial extrudar ou, de outra maneira, revestir o aglutinante 24 sobre o cabo de compósito entrelaçado não isolado 10''' enquanto os fios estão saindo da máquina de cabeamento conforme discutido abaixo. Alternativamente, o aglutinante 24 pode ser aplicado sob a forma de um adesivo fornecido como uma fita de transferência. Nesse caso, o aglutinante 24 é aplicado a uma folha de transferência ou proteção removível (não mostrada). A folha de liberação é enrolada ao redor dos fios compostos do cabo de compósito entrelaçado 10'''. O substrato é então removido, deixando a camada adesiva para trás como o aglutinante 24.

[00181] Além disso, a aplicação pretendida para o cabo de compósito polimérico termofixo pode sugerir que certos materiais de envoltório resistentes à corrosão são mais adequados para a aplicação. Por exemplo, conforme mostrado

nas Figuras 2G-2I, quando o cabo de compósito polimérico termofixo é usado como um cabo de transmissão de energia elétrica submersível ou subterrâneo, o ligante 24 ou a fita 20 sem um adesivo 22 poderia ser selecionado vantajosamente de modo a não afetar adversamente as propriedades de transmissão de energia elétrica do cabo em temperaturas, profundidades, e outras condições experimentadas nesta aplicação. Adicionalmente, quando uma fita adesiva 20 é usada como o envoltório resistente à corrosão 9, tanto o adesivo 22 como o reforço deve ser selecionado para ser adequado à aplicação pretendida.

[00182] Voltando aos desenhos, em certas modalidades presentemente preferenciais, o envoltório resistente à corrosão 9 é uma fita (que pode ser uma fita adesiva que compreende um adesivo 22 revestido sobre uma camada de reforço 20, ou apenas uma camada de reforço 20) que é de preferência enrolada de modo que cada enrolamento sucessivo sobreponha, ou pelo menos fique em contiguidade, com o enrolamento anterior sem formar um vão, conforme ilustrado na Figura 2F. Em uma modalidade presentemente preferencial (não mostrada), a fita é enrolada de modo que cada enrolamento se sobreponha ao enrolamento precedente por aproximadamente 1/3 a 1/2 de largura da fita. Alternativamente, em algumas modalidades (por exemplo, naquelas em que um elemento resistente à corrosão e/ou elemento de proteção isolante 15 circunda a totalidade dos fios incluídos no cabo de compósito polimérico termofixo), enrolamentos sucessivos podem ser espaçados de modo a deixar um vão entre cada enrolamento.

[00183] o envoltório resistente à corrosão 9 (por exemplo, uma fita revestida com adesivo ou um reforço isento de adesivo) pode ser aplicada ao cabo entrelaçado com um aparelho de enrolamento de fita convencional conforme é conhecido na técnica. As máquinas de fitas adequadas incluem aquelas disponíveis junto à Watson Machine, International, Patterson, NJ, EUA, como o número de modelo CT-300 Concentric Taping Head. A estação de sobre-

embalagem da fita está em geral localizada na saída do aparelho de entrelaçamento do cabo e é aplicada aos fios compósitos torcidos de forma helicoidal antes de o cabo 10 ser enrolado em uma bobina de recolhimento. O envoltório resistente à corrosão 9 pode também ser selecionada de modo a manter a disposição entrelaçada de fios compostos deformados elasticamente, se esses fios estão incluídos no cabo entrelaçado 10'', 10''' ou 10''''.

[00184] Voltando novamente ao desenhos, em algumas modalidades exemplificadoras, um cabo de compósito de polímero termofixo pode ser usado vantajosamente como um cabo de núcleo na construção de um cabo de diâmetro maior, por exemplo, um cabo de transmissão de energia 90. Dessa forma, conforme ilustrado na Figura 3A, um cabo de compósito de polímero termofixo entrelaçado 90 pode compreender uma primeira pluralidade de fios metálicos dúcteis 28 entrelaçados ao redor de um envoltório enrolado por fita (9) circundando uma pluralidade de fios compostos de polímero termofixo (2, 2', 2'') formando um núcleo de fio composto de polímero termofixo 10'''. Uma segunda pluralidade de fios metálicos dúcteis 28' é mostrada entrelaçada ao redor da primeira pluralidade de fios metálicos dúcteis 28.

[00185] A fita é mostrada como uma camada posterior 20 (mas alternativamente pode ser um adesivo 22 em uma camada posterior 20) enrolada ao redondo núcleo do fio composto de polímero termofixo 10''', que inclui um fio composto de polímero termofixo único 2 definindo um eixo longitudinal central, uma primeira camada que compreende uma primeira pluralidade de fios compostos de polímero termofixo 2', que podem ser entrelaçados (de preferência em formato helicoidal) ao redor do fio composto de polímero termofixo 2 em uma primeira direção de configuração, e uma segunda camada que compreende uma segunda pluralidade de fios compostos de polímero termofixo 2'' que podem ser entrelaçados (de preferência em formato helicoidal) ao redor da primeira

pluralidade de fios compostos de polímero termofixo 2' na primeira direção de configuração.

[00186] A fita 20 forma um envoltório resistente à corrosão 9, que é opcionalmente também isolada eletricamente, circundando a pluralidade de fios compostos de polímero termofixo (por exemplo, 2, 2', 2'') que compreende o núcleo (10'''). Opcionalmente, um elemento de proteção 15, que pode também ser resistente à corrosão e/ou isolado eletricamente, circunda tanto a pluralidade de fios compostos (por exemplo, 2, 2' e 2'') como a pluralidade de fios metálicos dúcteis (por exemplo 28 e 28'').

[00187] Em certas modalidades exemplificadoras, o envoltório resistente à corrosão não é adicionada significativamente ao diâmetro total do cabo de compósito de polímero termofixo. De preferência, a espessura do envoltório resistente à corrosão não é mais que 10% do diâmetro externo do cabo de compósito de polímero termofixo ou núcleo que ele circunda, com mais preferência não mais que 5%, e com a máxima preferência não mais que 2% ou mesmo 1%; e pelo menos 0,1%, com mais preferência pelo menos 0,2%, com mais preferência ainda pelo menos 0,3% ou mesmo 0,5% do diâmetro externo do cabo de compósito de polímero termofixo ou núcleo que ele circunda.

[00188] Em ainda outra modalidade exemplificadora alternativa ilustrada na Figura 3B, o cabo de compósito de polímero termofixo 100 pode incluir uma ou mais camadas que compreendem uma pluralidade de fios compostos de polímero termofixo isolados individualmente (2'' e 2''') entrelaçados ao redor de um núcleo que compreende uma pluralidade de fios isolados individualmente (1 e 5), e um envoltório protegida resistente à corrosão 15 opcional e adicional (ou alternativa) circundando a totalidade da pluralidade de fios compostos de polímero termofixo (2'' e 2''').

[00189] Dessa forma, conforme mostrado na Figura 3B, o cabo de

compósito polimérico termofixo isolado 100 inclui um fio de núcleo único 1 (mostrado como um fio metálico dúctil, mas que pode ser, alternativamente, um fio composto de polímero termofixo, um fio composto de polímero termoplástico, um fio composto de matriz metálica, ou um fio de fibra óptica conforme descrito adicionalmente abaixo) definindo um eixo longitudinal central. Pelo menos uma primeira camada de fio circunda o fio de núcleo único 1, mostrado compreendendo uma primeira pluralidade de fios metálicos dúcteis 5 conforme descrito abaixo (que podem ser opcionalmente entrelaçados, mas de preferência entrelaçados em formato helicoidal ao redor de um fio de núcleo único 1 em uma primeira direção de configuração). Uma segunda camada, mostrada compreendendo uma primeira pluralidade de fios compostos de polímero termofixo 2'' (que podem ser opcionalmente entrelaçados, com mais preferência entrelaçados em formato helicoidal ao redor de um fio de núcleo único 1 em uma primeira direção de configuração) é mostrada circundando a primeira pluralidade de fios metálicos dúcteis 5.

[00190] Uma terceira camada opcional que compreende uma segunda pluralidade de fios compostos de polímero termofixo 2''' (que podem ser opcionalmente entrelaçados, com mais preferência entrelaçados em formato helicoidal ao redor de uma primeira modalidade de fios compostos de polímero termofixo 2'' na primeira direção de configuração) é mostrada circundando a primeira pluralidade de fios compostos de polímero termofixo 2''. Um elemento de proteção adicional 15 (que pode ser resistente à corrosão e/ou isolante) é mostrado circundando a totalidade da pluralidade de fios compostos de polímero termofixo (2'' e 2'''), e um envoltório isolante adicional e opcional (9, 9', 9'', 9''') é mostrada circundando cada fio individual (1, 5, 2'', 2''').

[00191] Adicionalmente, a Figura 3B ilustra o uso de uma carga isolante opcional 11 (que pode ser um ligante conforme descrito acima, ou que pode ser um

material isolante como um líquido ou sólido não eletricamente condutor) para preencher substancialmente quaisquer espaços vazios entre os fios individuais (1, 5, 2" e 2") e o elemento de proteção adicional 15 circundando a totalidade da pluralidade de fios.

[00192] Em algumas modalidades exemplificadoras, o envoltório resistente à corrosão compreende um material de polímero termoplástico, que compreende de preferência um polímero termoplástico de uma temperatura de transição vítrea de pelo menos cerca de 100°C, com mais preferência cerca de 120°C, 130°C, 145°C, ou mesmo 150°C ou mais alta. De preferência, o material polimérico termoplástico é selecionado a partir de poliolefinas de alta densidade (por exemplo, polietileno de alta densidade), poliolefinas de média densidade (por exemplo, polietileno de média densidade), e/ou fluoropolímeros termoplásticos, que são presentemente preferenciais.

[00193] Fluoropolímeros termoplásticos adequados incluem copolímero de etilenopropileno fluorado (FEP), politetrafluoroetileno (PTFE), etilenotetrafluoro etileno (ETFE), etilenoclorotrifluoro etileno (ECTFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF), fluoreto de polivinila (PVF), polímero de tetrafluoroetileno (TFV). Fluoropolímeros termoplasticamente adequados são aqueles vendidos sob os nomes comerciais DYNEON THV FLUOROPLASTICS, DYNEON ETFE FLUOROPLASTICS, DYNEON FEP FLUOROPLASTICS, DYNEON PFA FLUOROPLASTICS, e DYNEON PVDF FLUOROPLASTICS (todos disponíveis junto à 3M Company, St. Paul, MN, EUA).

[00194] Conforme observado acima, em algumas modalidades exemplificadoras, o envoltório resistente à corrosão 15 compreende um elemento de proteção que, de preferência, também funciona como um elemento de resistência. Em outras modalidades exemplificadoras, o elemento de blindagem e/ou resistência compreende uma pluralidade de fios que circunda o cabo de

núcleo e dispostos em uma camada em geral cilíndrica. De preferência, os fios são selecionados para serem fios compostos de polímero termofixo, mas podem incluir adicionalmente fios compostos de polímero não termofixo, por exemplo, fios compostos de polímero termoplástico, fios compostos de matriz metálica, fio metálico dúctil, e combinações dos mesmos.

Fios adicionais opcionais usados para fabricar cabos compósitos de polímero

[00195] Conforme observado acima, em toda modalidade de cabo de compósito polimérico termofixo de acordo com a presente descrição, o cabo compreende pelo menos um fio composto de polímero termofixo de acordo com a descrição anteriormente mencionada. Em certas modalidades presentemente preferenciais, cada fio (por exemplo 2, 2', 2'', 2''', e similares) é selecionado para ser um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima. Entretanto, em algumas modalidades, pode ser vantajoso incluir opcionalmente um ou mais fios adicionais selecionados a partir de fios que não são fios compostos de polímero termofixo, por exemplo, fios compostos de polímero termoplásticos, fios compostos de matriz metálica, e fios metálicos dúcteis, conforme será discutido em mais detalhe abaixo.

Fios compostos de polímero termoplástico opcionais

[00196] Em algumas modalidades exemplificadoras, o cabo de compósito polimérico termofixo pode incluir, opcionalmente, uma pluralidade de fios compostos de polímero termoplástico. De preferência, os fios compostos de polímero termoplástico são incluídos dentro de uma ou mais camadas de fios no núcleo do cabo de compósito polimérico termofixo, com mais preferência dentro de pelo menos a camada de fios mais distantes, com mais preferência dentro das duas camadas de fios mais distantes, ou mesmo as três camadas de fios mais distantes.

[00197] Em geral, os fios compostos de polímero termoplástico podem ser deformados plasticamente quando aquecidos durante (ou subsequente a), a operação de cabeamento, ao contrário dos fios de matriz metálica convencionais ou fios compostos de matriz cerâmica. Dessa forma, por exemplo, um processo de cabeamento convencional poderia ser executado de modo a deformar plasticamente e permanentemente os fios compostos de polímero em sua disposição entrelaçada, eliminando a necessidade de meios de retenção para manter a configuração entrelaçada dos fios compostos de polímero termoplástico.

[00198] Fios compostos de polímero termoplástico são apresentados, por exemplo, Patente US n°s 4.680.2246, 180.232; 6.245.425; 6.329.056; 6.336.495; 6.344.270; 6.447.927; 6.460.597; 6.544.645; 6.559.385, 6.723.451; e 7.093.416, e Publicação de Patente PCT n° WO 2005/123999, as descrições inteiras das quais estão aqui incorporadas a título de referência.

[00199] A inclusão opcionalmente de pelo menos alguns fios compostos de polímero termoplástico para formar um cabo ou núcleo de cabo entrelaçado (de preferência entrelaçado em formato helicoidal) pode fornecer dessa forma as características desejadas em comparação ao fios compostos de matriz metálica convencionais. O uso de fios compostos de polímero termoplástico pode também permitir que um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal seja manuseado de modo mais conveniente como um artigo de cabo final, ou seja manuseado de modo mais conveniente como um núcleo de cabo intermediário antes de ser incorporado em um artigo de cabo final.

[00200] Exemplos de fibras adequadas que poderiam ser usadas em um fio composto de polímero termoplástico dentro da presente descrição inclui fibras cerâmicas, fibras de vidro, fibras de carbureto de silício, fibras de carbono, e combinações dessas fibras.

[00201] Exemplos de fibras cerâmicas adequadas incluem fibras de óxido

metálico (por exemplo, alumina), fibras de nitreto de boro, fibras de carbureto de silício e combinação de qualquer dessas fibras. Tipicamente, as fibras óxidas de cerâmica são cerâmicas cristalinas e/ou uma mistura de cerâmica cristalina e vidro (isto é, uma fibra pode conter tanto as fases de cerâmica cristalina e vítrea). Tipicamente, tais fibras têm um comprimento da ordem de pelo menos 50 metros, e podem ter comprimentos da ordem de até quilômetros ou mais. Tipicamente, as fibras cerâmicas contínuas têm diâmetro da fibra médio em uma faixa de cerca de 5 micrômetros a cerca de 50 micrômetros, cerca de 5 micrômetros a cerca de 25 micrômetros cerca de 8 micrômetros a cerca de 25 micrômetro ou mesmo cerca de 8 micrômetros a cerca de 20 micrômetros. Em algumas modalidades, as fibras cerâmicas cristalinas têm uma resistência média à tração de pelo menos 1,4 GPa, pelo menos 1,7 GPa, pelo menos 2,1 GPa e ou mesmo pelo menos 2,8 GPa. Em algumas modalidades, as fibras cerâmicas cristalinas têm um módulo maior que 70 GPa até aproximadamente não maior que 1000 GPa, ou mesmo não maior que 420 GPa.

[00202] Um exemplo de uma fibra cerâmica particularmente adequada é uma fibra de carbureto de silício. Tipicamente, as fibras de monofilamento de carbureto de silício são cristalinas e/ou uma mistura de cerâmica cristalina e vidro (isto é, uma fibra pode conter ambas as fases de cerâmica cristalina e vítrea). Tipicamente, tais fibras têm um comprimento da ordem de pelo menos 50 metros, e podem ter comprimentos da ordem de até quilômetros ou mais. Tipicamente, as fibras de monofilamento de carbureto de silício têm um diâmetro de fibra média em uma faixa de cerca de 100 micrômetros a cerca de 250 micrômetro. Em algumas modalidades, as fibras cerâmicas cristalinas têm uma resistência média à tração de pelo menos 2,8 GPa, pelo menos 3,5 GPa, pelo menos 4,2 GPa ou mesmo pelo menos 6 GPa. Em algumas modalidades, as fibras cerâmicas cristalinas têm um módulo maior que 250 GPa até aproximadamente não maior que 500 GPa, ou

mesmo não maior que 430 GPa.

[00203] Uma fibra cerâmica presentemente preferencial compreende α -Al₂O₃ policristalino. Fibras de alumínio adequadas são descritas, por exemplo, na patente US n° 4.954.462 (Wood et al.) e 5.185.299 (Wood et al.). Fibras de alfa alumina exemplificadoras são comercializadas sob a designação comercial “NEXTEL 610” (3M Company, St. Paul, MN, EUA). Em algumas modalidades, as fibras de alumina são fibras policristalinas de alumina alfa e compreendem, em uma base de óxido teórica, mais que 99 por cento, em peso, de Al₂O₃ e 0,2 a 0,5 por cento, em peso, de SiO₂, com base no peso total das fibras de alumina. Em um outro aspecto, algumas fibras policristalinas de alfa alumina desejáveis compreendem alfa alumina que tem um tamanho de grão médio menor que um micrômetro (ou mesmo, em algumas modalidades, menor que 0,5 micrômetro). Em um outro aspecto, em algumas modalidades, as fibras policristalinas de alfa alumina têm uma resistência média à tração de pelo menos 1,6 GPa (em algumas modalidades, pelo menos 2,1 GPa, ou mesmo, pelo menos 2,8 GPa).

[00204] As fibras de aluminossilicato adequadas são descritas, por exemplo, na patente U.S. n° 4.047.965 (Karst et al). Fibras de aluminossilicato exemplificadoras são comercializadas sob a designação comercial de “NEXTEL 440”, “NEXTEL 550” e “NEXTEL 720” junto à 3M Company de St. Paul, MN, EUA. As fibras de aluminoborossilicato são descritos, por exemplo, na patente U.S. n° 3.795.524 (Sowman). As fibras de alumínio borossilicato exemplificadoras são comercializadas sob a designação comercial de “NEXTEL 312” junto à 3M Company. As fibras de nitreto de boro podem ser produzidas, por exemplo, conforme descrito nas patentes U.S. n° 3.429.722 (Economy) e 5.780.154 (Okano et al.). As fibras de carbeto de silício exemplificadoras são comercializadas, por exemplo, pela COI Ceramics de San Diego, CA, EUA, sob a designação comercial “NICALON” em feixes de 500 fibras, junto à UbelIndustries do Japão, sob a

designação comercial “TYRANNO”, e junto à Dow Corning de Midland, MI, EUA, sob a designação comercial “SYLRAMIC”.

[00205] Os exemplos de fibras de vidro adequadas incluem Vidro A, Vidro B, Vidro C, Vidro D, Vidro S, Vidro AR, Vidro R, fibras de vidro e paraglass, conforme conhecido na técnica. Outras fibras de vidro podem também ser usadas; a lista não é limitadora, e há muitos tipos diferentes de fibras de vidro comercialmente disponíveis, por exemplo, junto à Corning Glass Company (Corning, NY, EUA).

[00206] Em algumas modalidades exemplificadoras, as fibras de vidro contínuas podem ser preferenciais. Tipicamente, as fibras de vidro contínuas têm um diâmetro médio da fibra na faixa de cerca de 3 micrômetros a cerca de 19 micrômetros. Em algumas modalidades, as fibras de vidro têm uma resistência à tração média de pelo menos 3 GPa, 4 GPa e/ou mesmo pelo menos 5 GPa. Em algumas modalidades, as fibras de vidro têm um módulo na faixa de cerca de 60 GPa a 95 GPa, ou cerca de 60 GPa a cerca de 90 GPa.

[00207] As fibras de carbono adequadas incluem as fibras de carbono comercialmente disponíveis como as fibras designadas como PANEX® e PYRON® (disponível junto à ZOLTEK, Bridgeton, MO, EUA), THORNEL (disponível junto à CYTEC Industries, Inc., West Paterson, NJ EUA), HEXTOW (disponível junto à HEXCEL, Inc., Southbury, CT, EUA) e TORAYCA (disponível junto à TORAY Industries, Ltd. Tóquio, Japão). Tais fibras de carbono podem ser derivadas de um precursor de poliacrilonitrilo (PAN). Outras fibras de carbono adequadas incluem PAN-IM, PAN-HM, PAN UHM, PITCH ou subprodutos de raiom, como conhecidas na técnica.

[00208] As fibras adicionais adequadas comercialmente disponíveis incluem ALTEX (disponível junto à Sumitomo Chemical Company, Osaka, Japão) e ALCEN (disponível junto à Nitivy Company, Ltd., Tóquio, Japão). Fibras adequadas

também incluem liga com memória de formato (isto é, uma liga metálica que passa por uma transformação martensítica de forma que a liga metálica é deformável por um mecanismo gêmeo abaixo da temperatura de transformação, sendo que tal deformação é reversível quando a estrutura gêmea reverte para a fase original mediante aquecimento acima da temperatura de transformação). As fibras de liga com memória de formato comercialmente disponíveis estão disponíveis, por exemplo, junto à Johnson Matthey Company (West Whiteland, PA, EUA).

[00209] Em algumas modalidades, as fibras cerâmicas estão em feixes não torcidos de filamentos contínuos (tows). Feixes não entrelaçados de filamentos contínuos são conhecidos na técnica de fibras e referem-se a uma pluralidade de fibras (individuais) (tipicamente pelo menos 100 fibras, mais tipicamente pelo menos 400 fibras) coletadas em uma forma semelhante a fibras para tecer. Em algumas modalidades, os feixes compreendem pelo menos 780 fibras individuais por feixe, em alguns casos pelo menos 2600 fibras individuais por feixe e em outros casos pelo menos 5200 fibras individuais por feixe. Os feixes de fibras cerâmicas estão em geral disponíveis em uma variedade de comprimentos, incluindo 300 metros, 500 metros, 750 metros, 1000 metros, 1500 metros, 2500 metros, 5000 metros, 7500 metros e mais longas. As fibras podem ter um formato em seção transversal que é circular ou elíptico.

[00210] As fibras disponíveis comercialmente podem tipicamente incluir um material de engomadura orgânico adicionado à fibra durante a fabricação para fornecer lubridade e para proteger os torcidos de fibra durante o manuseio. A engomadura pode ser removida, por exemplo, dissolvendo ou queimando a engomadura das fibras. Tipicamente, é desejável remover a engomadura antes da formação do fio composto de matriz metálica. As fibras podem, também, ter revestimentos usados, por exemplo, para melhorar a molhabilidade das fibras, para reduzir ou evitar a reação entre as fibras e material de matriz metálica fundido. Tais

revestimentos e técnicas para fornecer esses revestimentos são conhecidos na técnica de fibras e de compósitos poliméricos.

[00211] Fios compostos de polímero termoplástico preferenciais de acordo com a presente descrição podem ter uma densidade de fibra de entre cerca de 3,90 a 3,95 gramas por centímetro cúbico. Entre as fibras preferenciais estão aquelas descritas na patente US nº 4.954.462 (Wood et al., atribuída a Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN, EUA), as instruções da qual estão aqui incorporadas a título de referência. As fibras preferenciais estão disponíveis comercialmente sob a designação comercial “NEXTEL 610” que consiste em fibras à base de alfa alumina (disponível junto à 3M Company, St. Paul, MN, EUA). A matriz de polímero termoplástico é selecionada de modo que não reaja quimicamente de modo significativo com o material de fibra (isto é, é relativamente inerte quimicamente com relação ao material de fibra), eliminando assim a necessidade de fornecer um revestimento protetor sobre a fibra exterior.

Fios compostos de matriz metálica opcionais

[00212] Em modalidades exemplificadoras adicionais, o cabo de compósito polimérico termofixo pode incluir opcionalmente um ou mais fios compostos de matriz metálica reforçados com fibra. Um fio compósito de matriz metálica reforçado com fibra presentemente preferencial é um fio composto de matriz de alumínio reforçado com fibra. Os fios compostos de matriz de alumínio reforçados com fibra de cerâmica compreendem, de preferência, fibras contínuas de α -Al₂O₃ policristalino encapsulado em uma matriz de alumínio elementar substancialmente pura ou uma liga de alumínio puro com até a cerca de 2%, em peso de cobre, com base no peso total da matriz. As fibras preferenciais compreendem grãos equidimensionais menores que cerca de 100 nm de tamanho de um diâmetro da fibra na faixa de cerca de 1 a 50 micrômetros. Um diâmetro da fibra na faixa de cerca de 5 a 25 micrômetros é preferencial e de máxima

preferência na faixa de cerca de 5 a 15 micrômetros.

[00213] Em certas modalidades presentemente preferenciais de um fio composto de matriz metálica reforçada com fibra, o uso de uma matriz que compreende alumínio elementar substancialmente puro ou uma liga de alumínio elementar com até a cerca de 2%, em peso, de cobre, com base no peso total da matriz, tem demonstrado produzir fios de forma bem-sucedida. Para uso na presente invenção, os termos “alumínio elementar substancialmente puro”, “alumínio puro” e “alumínio elementar” são intercambiáveis e pretendem significar alumínio contendo menos que cerca de 0,05%, em peso, de impurezas.

[00214] Em uma modalidade presentemente preferencial, os fios compostos de matriz metálica reforçados com fibra compreendem entre cerca de 30 a 70% em volume de fibras policristalina α -Al₂O₃, com base no volume total do fio composto de matriz metálica reforçada com fibra, dentro de uma matriz de alumínio substancialmente elementar. É presentemente preferencial que a matriz contenha menos que cerca de 0,03%, em peso, de ferro e com mais preferência, menos que cerca de 0,01%, em peso, de ferro, com base no peso total da matriz. Um teor de fibra de entre cerca de fibras de α -Al₂O₃ 40 a 60% policristalinas é preferencial. Descobriu-se que os fios compostos de matriz metálica reforçados com fibra, formados com uma matriz metálica que tem um limite elástico menor que cerca de 20 MPa e fibras que têm uma resistência à tração longitudinal de pelo menos cerca de 2,8 GPa têm excelentes características de resistência.

[00215] A matriz pode também ser formada a partir de uma liga de alumínio elementar com até cerca de 2%, em peso, de cobre, com base no peso total da matriz. Como na modalidade em que uma matriz de alumínio elementar substancialmente pura é usada, os fios compostos de matriz metálica reforçados com fibra que têm uma matriz de liga de alumínio/cobre compreendem entre cerca de 30 a 70% em volume de fibras de α -Al₂O₃ policristalinas, e com mais

preferência portanto de cerca de 40 a 60% por volume de fibras policristalinas α -Al₂O₃ com base no volume total do compósito polimérico. Além disso, a matriz contém, de preferência, menos que cerca de 0,03%, em peso, de ferro e com mais preferência menos que cerca de 0,01%, em peso, de ferro com base no peso total da matriz. A matriz de alumínio/cobre tem, de preferência, um limite elástico menor que cerca de 90 MPa, e, como acima, as fibras policristalinas de α -Al₂O₃ têm uma resistência à tração longitudinal de pelo menos cerca de 2,8 GPa.

[00216] Os fios compostos de matriz metálica reforçados com fibras são formados, de preferência, de fibras de α -Al₂O₃ policristalinas contidas dentro da matriz de alumínio substancialmente pura elementar ou na matriz formada da liga de alumínio elementar e até cerca de 2%, em peso de cobre descrito acima. Tais fios são produzidos, de modo geral, através de um processo no qual uma bobina de fibras substancialmente contínuas de α -Al₂O₃ policristalino, disposta em uma estopa de fibra, e é atravessado por um banho de material de matriz fundida. O segmento resultante é então solidificado, deste modo fornecendo fibras encapsuladas dentro da matriz.

[00217] Os materiais de matriz de metal exemplificadores incluem alumínio (por exemplo, alta pureza, (por exemplo, maior que 99,95%) alumínio elementar, zinco, estanho, magnésio e ligas dos mesmos (por exemplo, uma liga de alumínio e cobre). Tipicamente, o material de matriz é selecionado de modo que ele não reage quimicamente de forma significativa com a fibra (isto é, é relativamente inerte quimicamente com respeito ao material da fibra), por exemplo, para eliminar a necessidade de fornecimento de um revestimento protetor sobre a fibra externa. Em algumas modalidades, o material de matriz inclui, desejavelmente, alumínio e ligas dessa substância.

[00218] Em algumas modalidades, a matriz metálica compreende pelo menos 98%, em peso, de alumínio, pelo menos 99%, em peso, de alumínio, mais

que 99,9%, em peso, de alumínio, ou mesmo mais que 99,95%, em peso, de alumínio. Ligas de alumínio exemplificadoras de alumínio e cobre compreendem pelo menos 98 por cento, em peso, de Al e até 2 por cento, em peso, de Cu. Em algumas modalidades, as ligas úteis são ligas de alumínio de série 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000 e/ou 8000 (designações da Associação de Alumínio). Apesar do fato de que metais com purezas mais altas tendem a ser desejáveis para a fabricação de fios com resistências à tração mais altas, formas menos puras de metais também são úteis.

[00219] Metais adequados estão disponíveis comercialmente. Por exemplo, alumínio está disponível sob a designação comercial “SUPER PURE ALUMINUM; 99,99% Al” junto à Alcoa de Pittsburgh, PA, EUA. As ligas de alumínio (por exemplo, Al-2%, em peso, de Cu (0,03%, em peso, de impurezas)) podem ser obtidas, por exemplo, junto à Belmont Metals, New York, NY, EUA. Zinco e estanho estão disponíveis, por exemplo, junto à Metal Services, St. Paul, MN (“zinco puro”; 99,999% de pureza e “estanho puro”; 99,95% de pureza). Por exemplo, magnésio está disponível sob a designação comercial “PURE” junto à Magnesium Elektron, Manchester, Inglaterra. As ligas de magnésio (por exemplo, WE43A, EZ33A, AZ81A e ZE41A) podem ser obtidas, por exemplo, junto à TIMET, Denver, CO, EUA.

[00220] Os fios compostos de matriz metálica reforçados com fibra compreendem, tipicamente, pelo menos 15%, por volume (Em algumas modalidades, pelo menos 20, 25, 30, 35, 40, 45 ou mesmo 50%, por volume) das fibras, com base no volume combinado total das fibras e material de matriz. Mais tipicamente, os núcleos e fios compósitos compreendem na faixa de 40 a 75 (em algumas modalidades, de 45 a 70) por cento, por volume, de fibras, com base no volume total combinado de fibras e material de matriz.

[00221] Fios compostos de matriz metálica reforçados com fibra podem

ser produzidos com o uso de técnicas conhecidas no campo técnico. O fio compósito de matriz metálica pode ser produzido, por exemplo, por processos de infiltração de matriz metálica contínuo. Um processo adequado é descrito, por exemplo, na patente US nº 6.485.796 (Carpenter et al.), a descrição inteira da qual está aqui incorporada a título de referência.

Fios metálicos dúcteis opcionais

[00222] Em modalidades exemplificadoras adicionais, o cabo de compósito polimérico termofixo pode incluir, opcionalmente, um ou mais fios metálicos dúcteis. Os fios metálicos dúcteis podem ser particularmente preferenciais para o entrelaçamento ao redor de um núcleo compósito de polímero termofixo para fornecer um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado que apresenta alta condutividade elétrica, por exemplo, um cabo de transmissão de energia elétrica de acordo com certas modalidades da presente descrição.

[00223] Os fios metálicos dúcteis preferenciais incluem fios produzidos a partir de ferro, aço, zircônio, cobre, estanho, cádmio, alumínio, manganês, e zinco; suas ligas com outros metais e/ou silício; e similares. Fios de cobre são comercialmente disponíveis, por exemplo junto à Southwire Company, Carrollton, GA, EUA. Fios de alumínio são comercialmente disponíveis, por exemplo junto à Nexans, Weyburn, Canadá ou Southwire Company, Carrollton, GA, EUA, sob as designações comerciais “1350-H19 ALUMINUM” e “1350-H0 ALUMINUM”.

[00224] Tipicamente, os fios de cobre têm um coeficiente de expansão térmica em uma faixa de cerca de 12 ppm/°C a cerca de 18 ppm/°C acima de pelo menos uma faixa de temperatura de cerca de 20°C a cerca de 800°C. Liga de cobre (por exemplos bronzes de cobre tais como Cu-Si-X, Cu-Al-X, Cu-Sn-X, Cu-Cd; onde X = Fe, Mn, Zn, Sn e ou Si; comercialmente disponíveis, por exemplo, junto à Southwire Company, Carrollton, GA, EUA; cobre reforçado por dispersão de óxido, disponível comercialmente, por exemplo, junto à OMG Americas

Corporation, Research Triangle Park, NC, EUA, sob a designação “GLIDCOP”). Em algumas modalidades, os fios da liga de cobre têm um coeficiente de expansão térmica em uma faixa de cerca de 10 ppm/°C a cerca de 25 ppm/°C em pelo menos uma faixa de temperatura de cerca de 20°C a cerca de 800°C. Os fios podem estar em qualquer uma de uma variedade de formatos (por exemplo, circulares, elípticos, e trapezoidais).

[00225] Tipicamente, o fio de alumínio tem um coeficiente de expansão térmica em uma faixa de cerca de 20 ppm/°C a cerca de 25 ppm/°C em pelo menos uma faixa de temperatura de cerca de 20°C a cerca de 500°C. Em algumas modalidades, os fios de alumínio (por exemplo, “1350-H19 ALUMINUM”) têm uma resistência à ruptura por tração de pelo menos 138 MPa (20 ksi), pelo menos 158 MPa (23 ksi), pelo menos 172 MPa (25 ksi) ou pelo menos 186 MPa (27 ksi) ou pelo menos 200 MPa (29 ksi). Em algumas modalidades, os fios de alumínio (por exemplo, “1350-H0 ALUMINUM”) têm uma resistência tênsil à ruptura de mais de 41 MPa (6 ksi) a não mais de 97 MPa (14 ksi), ou mesmo não mais de 83 MPa (12 ksi).

[00226] Os fios de liga de alumínio estão comercialmente disponíveis, por exemplo, fios de liga de alumínio-zircônio disponíveis sob a designação comercial “ZTAL”, “XTAL” e “KTAL” (disponível junto à Sumitomo Electric Industries, Osaka, Japão) ou “6201” (disponível junto à Southwire Company, Carrolton, GA, EUA). Em algumas modalidades, os fios de liga de liga de alumínio têm um coeficiente de expansão térmica em uma faixa de cerca de 20 ppm/°C a cerca de 25 ppm/°C em pelo menos uma faixa de temperatura de cerca de 20°C a cerca de 500°C.

[00227] Em modalidades adicionalmente exemplificadoras, alguns ou todos os fios metálicos dúcteis podem ter um formato em seção transversal, em uma direção substancialmente normal ao eixo longitudinal central, que é em formato de “Z” ou “S” (não mostrado). Os fios de tais formatos são conhecidos na

técnica e podem ser desejáveis, por exemplo, para formar uma camada externa entrelaçada do cabo.

Métodos de preparo de fios compostos de polímero termofixo

[00228] Em geral, fios compostos de polímero termofixo de acordo com a presente descrição podem ser produzidos vantajosamente com o uso de um processo de pultrusão em vez de um processo de extrusão. Em geral, “extrusão” envolve empurrar o material através de um cilindro equipado com um ou mais fusos aquecidos que fornecem uma quantidade significativa de força de cisalhamento e mistura antes do material deixar o cilindro através de, por exemplo, um molde. Em contraste, em um processo de “pultrusão”, os materiais são puxados através do molde. A pultrusão é usada frequentemente para formar fios compostos de polímero reforçados com fibra que têm uma seção transversal uniforme. Em um processo de pultrusão típico, as fibras contínuas e o precursor de polímero líquido são empurrados através de um molde aquecido onde a parte compósita é conformada e o precursor de polímero líquido é endurecido. O compósito de polímero reforçado com fibra pode ser então resfriado e cortado nos comprimentos desejados para produzir fios pultrudidos. Fios pultrudidos exemplificadores incluem varas, postes, cabos, hastes, tubos, vigas, por exemplo, vigas em I, assoalhos, hastes de flecha, estacas, e similares.

[00229] Um processo de pultrusão exemplificador é ilustrado pelo aparelho 200 na Figura 4A. Bobinas 104 de fibra 105 são sustentadas em, por exemplo, suportes 102. Cada fibra 105 é com frequência um feixe de fibras, por exemplo, uma estopa ou mecha. Embora não seja mostrado, as fibras podem também ser fornecidas como uma esteira contendo fibras contínuas e descontínuas. Em algumas modalidades, as fibras são combinadas com camadas fibrosas adicionais, por exemplo, esteira de cordão contínuo 106.

[00230] À medida que as fibras são puxadas através da guia 110, elas

são alinhadas e distribuídas conforme desejado para o fio pultrudido específico. As fibras 105 entram então no banho precursor de polímero líquido 120 onde elas são saturadas ou “impregnadas” com o sistema precursor de polímero líquido 130. Na saída do banho precursor de polímero líquido, as fibras entram no pré-formador 140 onde a folha de fibra plana saturada é pré-conformada e, em um processo de diminuição de volume, o excesso de precursor de polímero líquido é removido.

[00231] Em algumas modalidades, uma esteira de cordão contínua e/ou manta de superfície podem ser aplicadas após o banho de precursor de polímero líquido para, por exemplo, otimizar a resistência e/ou propriedades de superfície da parte pultrudida. Em geral, as mantas de superfície adicionadas são saturadas com uma porção do precursor de polímero líquido em excesso à medida que elas são espremidas das fibras saturadas no pré-formador 140. Em algumas modalidades, um pré-aquecedor, por exemplo, um pré-aquecedor de rádio-frequência, pode ser posicionado entre o pré-formador 140 e o molde 150 para elevar a temperatura e baixar a viscosidade do precursor de polímero líquido.

[00232] Após o alinhamento e diminuição de volume, as fibras impregnadas com precursor de polímero líquido estão prontas para passar através do molde de formação de fio 150. Em geral, o molde é usinado precisamente de modo que as fibras e o precursor de polímero líquido são compactados para se conformar à seção transversal acabada desejada. O molde 150 é tipicamente aquecido em uma ou mais zonas para fornecer o perfil de temperatura desejada para curar ou de outro modo endurecer o sistema precursor de polímero líquido. Dessa forma, o precursor de polímero líquido cura e passa por uma redução de volume à medida que o precursor de polímero líquido e as fibras passam através do molde aquecido.

[00233] Em algumas modalidades, um pré-formador pode não estar presente e a redução de volume e saturação de qualquer manta de superfície

ocorre na entrada do molde. Além disso, à medida que os materiais não são pré-formados, a conversão dos materiais para seu formato final ocorre dentro do molde.

[00234] Após ser curado e pultrudido, o fio composto de polímero termofundido de polímero reforçado por fibra ("FRP") 2 sai do molde, pode ser resfriado ou de outro modo tratado antes de entrar na seção de "agarramento" 170. Uma ampla variedade de abordagens de agarramento têm sido usadas para puxar continuamente os materiais através do moldede pultrusão incluindo, por exemplo, trilhos de lagarta 175, braçadeiras hidráulicas, blocos de puxamento recíprocante, e similares. Seguindo a seção de agarramento, o fio composto FRP 2 pode ser cortado (por exemplo, com uma serra de corte, não mostrado) nos comprimentos desejados como fios compostos de polímero termofixo terminados, ou enrolados em uma bobina 180.

[00235] Várias modificações para esta descrição geral de pultrusão são adequadamente entendidas. Por exemplo, como alternativa à saturação das fibras em um banho precursor de polímero líquido, o precursor de polímero líquido pode ser injetado no molde em um processo chamado tipicamente de pultrusão injetada. Em geral, as fibras são desenroladas a partir de um cesto, alinhadas e distribuídas conforme necessário, e passadas através do molde. Próximo à entrada do molde, o precursor de polímero líquido é injetado, e à medida que as fibras são puxadas através da área de injeção de precursor de polímero líquido, as fibras são saturadas, o precursor de polímero líquido é curado no molde, e um fio composto FRP é produzido e pronto para ser cortado em fios ou enrolado em uma bobina 180.

[00236] Como em muitos processos de fabricação, há o desejo de aumentar as propriedades mecânicas de fios pultrudidos. Tipicamente, os fabricantes tentam alcançar isso pelo aumento da fração de volume de fibra nos

fios. Entretanto, como é bem conhecido, mesmo pequenos acréscimos na fração de volume de fibra podem levar a acréscimos significativos na força de tração, isto é, a força necessária para puxar o precursor de polímero líquido e a fibra através da molde. À medida que a velocidade de processamento e rendimento também são críticos, existem limitações práticas significativas à carga de fibras máxima que pode ser alcançada.

[00237] Em geral, quanto mais baixa a fração de volume de fibra no compósito, maior a redução no volume da parte do compósito resultante do encolhimento do precursor de polímero líquido durante a cura no molde. Como a parte de compósito resultante tem contato reduzido com a superfície do molde, a fricção é reduzida e é necessário uma força de tração mais baixa. À medida que o volume de fibra aumenta, há menos precursor de polímero líquido, resultando em menor encolhimento, mais atrito, e maiores forças de tração.

[00238] A viscosidade do precursor de polímero líquido afeta também a força de tração. Em geral, à medida que a viscosidade aumenta, maiores forças de tração são necessárias. Em algumas aplicações, o precursor de polímero líquido pode ser preaquecido antes de entrar na molde, em parte para reduzir sua viscosidade.

[00239] Os presentes inventores descobriram que, em algumas modalidades, a inclusão de mesmo pequenas quantidades de nanopartículas no sistema de precursor de polímero líquido pode produzir uma diminuição dramática e inesperada na força de tração em uma carga de fibra fixa. Este efeito pode ser usado para aumentar a carga de volume de fibra e/ou velocidade de processamento sem exceder a força de tração máxima desejável. Esses resultados são todos mais surpreendentes à medida que a adição de nanopartículas a um sistema de precursor de polímero líquido é conhecido tanto por aumentar a viscosidade como reduzir o encolhimento, ambos os quais aumentam tipicamente a

força de tração necessária.

[00240] Em adição à manutenção da força de tração abaixo de um valor máximo desejado, é desejável também manter uma força de tração constante. Com frequência, aumentos repentinos, ou mesmo graduais na força de tração indicam problemas de processamento, geralmente na entrada da, ou dentro do molde. Isso pode levar a uma pausa na produção conforme o molde é limpa ou outras variáveis são ajustadas. Essas pausas ou paradas temporárias no processo podem também causar bloqueios na força de tração à medida que o movimento da linha é reiniciado. Dessa forma, podem ser desejáveis forças de tração mais altas e estáveis, do que forças de tração mais baixas e instáveis.

[00241] Em algumas modalidades, os presentes inventores descobriram que a adição de mesmo pequenas quantidades de nanopartículas pode levar a uma força de tração estável. Embora as reduções da força de tração sejam mais frequentemente desejadas, mesmo para aquelas circunstâncias em que a força de tração média é mais alta com um sistema precursor de polímero líquido carregado com nanopartícula do que um sistema similar sem nanopartículas (por exemplo, devido à fração de volume de fibra alta), maiores (ainda que estáveis) forças de tração podem ser toleradas, fornecendo uma flexibilidade maior na seleção de outros parâmetros como uma carga de volume de fibra, velocidade de linha, e viscosidade de precursor de polímero líquido.

Métodos de fabricação de cabos entrelaçados que compreendem pelo menos um fio composto de polímero termofixo

[00242] Em modalidades exemplificadoras adicionais, a descrição fornece um método de fabricação de cabos compósitos entrelaçados conforme descrito em qualquer uma das modalidades anteriormente mencionadas, em que o método compreende o entrelaçamento de uma primeira pluralidade de fios ao redor de um núcleo (por exemplo, um fio) definindo um eixo longitudinal central, sendo que o

entrelaçamento em formato helicoidal da primeira pluralidade de fios compostos de polímero termoplástico é executado em uma primeira direção de configuração em um primeiro ângulo de configuração definido em relação ao eixo longitudinal central, sendo que a primeira pluralidade de fios tem um primeiro comprimento de configuração; o entrelaçamento em formato helicoidal de uma segunda pluralidade de fios compostos termoplásticos ao redor de uma primeira pluralidade de fios compostos de polímero termoplástico, sendo que o entrelaçamento da segunda pluralidade de fios compostos de polímero termoplástico é executado na primeira direção de configuração em um segundo ângulo de configuração definido em relação ao eixo longitudinal central, e sendo que a segunda pluralidade de fios tem um segundo comprimento de configuração; e o aquecimento de uma primeira e segunda pluralidade de fios compostos de polímero termoplástico entrelaçados em formato helicoidal e durante um tempo suficiente para prender os fios compostos de polímero entrelaçado em formato helicoidal em uma configuração entrelaçada em formato helicoidal no resfriamento a 25°C.

[00243] Uma temperatura presentemente preferencial é pelo menos cerca de 100°C, com mais preferência cerca de 150°C, com mais preferência pelo menos 200°C, e mesmo com mais preferência pelo menos cerca de 250°C ou mesmo 300°C. Em algumas modalidades exemplificadoras, a temperatura não deve exceder a 600°C, 550°C, 500°C, 450°C, ou mesmo 350°C.

[00244] O tempo é de preferência de cerca de um segundo a não mais que cerca de uma hora. De preferência, o tempo é não mais que 30 minutos, com mais preferência não mais que cerca de 15 minutos, não mais que cerca de 10 minutos, não mais que cerca de cinco minutos; não mais que cerca de quatro minutos, não mais que cerca de três minutos, não mais que cerca de dois minutos, ou mesmo não mais que cerca de um minuto.

[00245] Em uma modalidade exemplificadora, o cabo de compósito

polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal inclui uma pluralidade de fios compostos de polímero termoplástico que são entrelaçados em formato helicoidal em uma direção de configuração para ter um fator de configuração de 6 a 150. O “fator de configuração” de um cabo entrelaçado é determinado pela divisão do comprimento do cabo entrelaçado em que um fio 12 completa uma revolução helicoidal pelo limite máximo nominal do diâmetro da camada que inclui aquele cordão.

[00246] Embora quaisquer fios compostos de polímero termoplástico adequadamente dimensionados possam ser usados, é preferencial para muitas modalidades e muitas aplicações que os fios compostos de polímero termoplástico tenham um diâmetro de 1 mm a 4 mm, entretanto, fios compostos de polímero termoplástico maiores ou menores podem ser usados.

Métodos de preparo de um cabo entrelaçado que compreende uma pluralidade de fios compostos de polímero termofixo

[00247] Em um aspecto final, a descrição descreve métodos de preparo de um cabo entrelaçado incluindo pelo menos um dos fios compostos de polímero termofixo descritos acima. Em certas modalidades exemplificadoras, a descrição descreve um método para fabricação de um cabo entrelaçado em formato helicoidal incluindo pelo menos um dos fios compostos de polímero termofixo.

[00248] Dessa forma, em uma modalidade exemplificadora, o método compreende o entrelaçamento em formato helicoidal de uma primeira pluralidade de fios ao redor de um fio de núcleo definindo um eixo longitudinal central, sendo que o entrelaçamento em formato helicoidal da primeira pluralidade de fios é executado em uma primeira direção de configuração em um primeiro ângulo de configuração definido em relação ao eixo longitudinal central; entrelaçamento em formato helicoidal de uma segunda pluralidade de fios ao redor da primeira pluralidade de fios, sendo que o entrelaçamento helicoidal da segunda pluralidade

de fios é executada na primeira direção de configuração em um segundo ângulo de configuração definido em relação ao eixo longitudinal central. Em pelo menos um do fio de núcleo, a primeira pluralidade de fios, ou a segunda pluralidade de fios é selecionada para ser um fio composto de polímero termofixo conforme descrito acima.

[00249] Opcionalmente, a primeira e a segunda pluralidade de fios entrelaçados em formato helicoidal pode ser aquecida a uma temperatura suficiente para reter os fios entrelaçados em formato helicoidal em uma configuração entrelaçada em formato helicoidal mediante resfriamento a 25°C. Opcionalmente, a primeira e a segunda pluralidades de fios pode ser circundada com um envoltório resistente à corrosão e/ou elemento de blindagem.

[00250] Em outras modalidades exemplificadoras de um método de preparação de um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal, a diferença relativa entre o primeiro ângulo de configuração e o segundo ângulo de configuração é maior que 0° e não maior que cerca de 4°. Em certas modalidades exemplificadoras, o método compreende adicionalmente o entrelaçamento de uma pluralidade de fios metálicos dúcteis ao redor do fio de núcleo definindo o eixo longitudinal central.

[00251] Um aparelho exemplificador 80 para preparo de cabos compósitos de polímero termofixo entrelaçados de acordo com modalidades da presente descrição é mostrado na Figura 4B. Os fios compostos podem ser entrelaçados ou enrolados de forma helicoidal tal como é conhecido na técnica em qualquer equipamento adequado de entrelaçamento de cabo, como torcedores de cabo planetários disponíveis junto à Cortinovis, Spa, de Bergamo, Itália, e junto à Watson Machinery International, de Patterson, NJ, EUA. Em algumas modalidades, pode ser vantajoso empregar um torcedor rígido, um ou eixo giratório para alcançar uma tensão de núcleo maior que 100 kg, conforme é conhecido na técnica.

[00252] Um processo de entrelaçamento exemplificador é descrito, por exemplo, na patente US nº 5.126.167. Durante o processo de entrelaçamento do cabo, o fio central ou o cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado intermediário não terminado, que terá uma ou mais camadas adicionais enroladas ao redor dele, é puxado através do centro de vários carros, com cada carro adicionando uma camada ao cabo entrelaçado. Os fios individuais a serem adicionados como uma camada são simultaneamente puxados a partir de suas bobinas respectivas enquanto são girados ao redor do eixo central do cabo pelo carro acionado por motor. Isto é feito em sequência para cada camada desejada. O resultado é um núcleo compósito de polímero termofixo entrelaçado em formato helicoidal.

[00253] Uma bobina de fio 81 usada para fornecer o fio de núcleo 2 do cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal é fornecida na cabeça de uma máquina de entrelaçamento planetária convencional 80, sendo que a bobina 81 é livre para girar, com tensão capaz de ser aplicada através de um sistema de freio onde a tensão podem ser aplicada ao núcleo durante o desfecho (em algumas modalidades, na faixa de 0 a 91 kg (0 a 200 lbs.)). O fio de núcleo 90 é rosqueado através dos carros de bobina 82 e 83, através de moldes de fechamento 84 e 85, ao redor das rodas de eixo giratório 86 e fixado à bobina de recolhimento 87. A bobina de fio 81 pode compreender um fio compósito, por exemplo, um fio compósito de polímero termofixo, um fio compósito de polímero termoplástico, ou um fio compósito de matriz metálica. Alternativamente, a bobina de fio 81 pode compreender um fio metálico, por exemplo, um fio metálico dúctil.

[00254] Em algumas modalidades exemplificadoras, o cabo entrelaçado passa (isto é, é rosqueado) através de fontes de calor opcionais 96 e 97. Moldes de fechamento 84 e 85 podem também incorporar elementos aquecedores. As

fontes de calor suprem calor suficiente durante um tempo suficiente para permitir que qualquer fio composto polimérico seja pelo menos parcialmente curado. As fontes de calor podem ser suficientemente longas para fornecer um tempo de aquecimento suficiente para aquecer o cabo de compósito polimérico termofixo a uma temperatura de modo que quaisquer fios compostos de polímero termoplástico (se estiver presente) sejam deformados plasticamente.

[00255] Vários métodos de aquecimento podem ser usados, incluindo por exemplo, aquecimento convectivo com ar, e aquecimento radiativo, como com uma fornalha de tubo. Alternativamente, o cabo pode ser passado através de um banho líquido aquecido. Alternativamente, o cabo entrelaçado pode ser enrolado em uma bobina e então aquecido em um forno durante uma temperatura e período de tempo suficientes de modo que os fios sejam deformados plasticamente.

[00256] Antes da aplicação das camadas de entrelaçamento externas, fios compostos individuais (por exemplo, fios compostos de polímero termofixo, assim como quaisquer fios compostos de polímero termoplástico opcionais e/ou fios compostos de matriz metálica) são fornecidos em bobinas separadas 88 que são colocadas em vários carros movidos a motor 82 e 83 do equipamento de entrelaçamento. Em algumas modalidades, a faixa de tensão necessária para puxar os fios 89A e 89B a partir das bobinas 88 é tipicamente 4,5 a 22,7 kg (10 a 50 lbs.). Tipicamente, há um carro para cada camada do cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal terminado. Os fios 89 A e 89B de cada camada são reunidos na saída de cada carro em um moldede fechamento 84 e 85 e dispostos sobre o fio de núcleo ou sobre a camada anterior.

[00257] Camadas de fios compósitos (por exemplo, fios compósitos de polímero termofixo, assim como quaisquer fios compósitos de polímero termoplástico opcionais e/ou fios de matriz metálica) podem ser entrelaçados em formato helicoidal conforme descrito anteriormente. Durante o processo de

entrelaçamento do cabo, o fio de núcleo ou o cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal intermediário não terminado, que terá uma ou mais camadas adicionais enroladas ao redor dele, é puxado através do centro de vários carros, com cada carro adicionando uma camada ao cabo entrelaçado. Os fios individuais a serem adicionados como uma camada são simultaneamente puxados a partir de suas bobinas respectivas enquanto são girados ao redor do eixo central do cabo pelo carro acionado por motor. Isto é feito em sequência para cada camada desejada. O resultado é um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal 91 que pode ser cortado e manuseado convenientemente sem perda de formato ou desmanche do entrelaçamento.

[00258] Em algumas modalidades exemplificadoras, os cabos compósitos entrelaçados de polímero termofixo entrelaçados em formato helicoidal compreendem fios compostos que têm um comprimento de pelo menos 100 metros, pelo menos 200 metros, pelo menos 300 metros, pelo menos 400 metros, pelo menos 500 metros, pelo menos 1000 metros, pelo menos 2000 metros, pelo menos 3000 metros, ou mesmo pelo menos 4500 metros ou mais.

[00259] O fio de núcleo e quaisquer fios para uma determinada camada são colocados em contato íntimo através de moldes de fechamento. Com referência à Figura 3, os moldes de fechamento 84 e 85 são tipicamente dimensionadas para minimizar os estresses de deformação sobre os fios da camada que está sendo enrolada. O diâmetro interno do molde de fechamento é feito para o tamanho do diâmetro da camada externa. Para minimizar os estresses sobre os fios da camada, o molde de fechamento é dimensionada de forma que esteja na faixa de 0 a 2,0% maior, em relação ao diâmetro externo do cabo, (isto é, os diâmetros interiores do molde estão na faixa de 1,00 a 1,02 vezes o diâmetro do

cabo externo). Moldes de fechamento exemplificadores são cilindros e são mantidas em posição, por exemplo, com o uso de cavilhas ou outras fixações adequadas. Os moldes podem ser feitos, por exemplo, de aço para ferramentas endurecido.

[00260] O cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal terminado resultante pode passar através de outras estações de entrelaçamento, se desejado, e finalmente enrolado na bobina de recolhimento 87 de diâmetro suficiente para evitar danos ao cabo. Em algumas modalidades presentemente preferenciais, o envoltório resistente à corrosão 9, como uma fita fornecida a partir de um cilindro 289, pode ser aplicada à superfície exterior do cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado com o uso de um aplicador de fita 298, formando assim um cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado 10” que tem um envoltório exterior resistente à corrosão.

[00261] Em algumas modalidades, técnicas conhecidas na técnica de alinhamento de cabo podem ser úteis. Por exemplo, o cabo finalizado pode atravessar um dispositivo alinhador que compreende rolos (sendo que cada rolo tem, por exemplo, 10 a 15 cm (4 a 6 polegadas), linearmente disposto em dois bancos, com, por exemplo, 5 a 9 rolos em cada banco. A distância entre os dois bancos de roletes pode ser variada de modo que os roletes basicamente impactam o cabo ou causam grave flexão do cabo. Os dois bancos de roletes estão posicionados em lados opostos do cabo, com os roletes em um banco de roletes em um banco combinando com os espaços criados pelos roletes opostos em outro banco. Assim, os dois bancos podem compensar um ao outro. À medida que o cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal passa através do dispositivo de alinhamento, o cabo é flexionado para frente e para trás sobre os roletes, permitindo que os fios entrelaçados no condutor se estendam no mesmo comprimento, deste modo reduzindo ou eliminando o afrouxamento.

[00262] Em algumas modalidades, pode ser desejável fornecer o fio de núcleo a uma temperatura elevada (por exemplo, pelo menos 25°C, 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, ou mesmo, em algumas modalidades, pelo menos 500°C) acima da temperatura ambiente (por exemplo, 22°C). O fio de núcleo pode ser levado para a temperatura desejada, por exemplo, pelo aquecimento do fio bobinado (por exemplo, em um forno durante algumas horas). O fio bobinado aquecido é colocado na bobina alimentadora (consulte, por exemplo, a bobina alimentadora 81 na Figura 3) de uma máquina de entrelaçamento. Desejavelmente, a bobina em temperatura elevada está no processo de entrelaçamento enquanto o fio está na ou próximo à temperatura desejada (tipicamente em cerca de 2 horas).

[00263] Em modalidades exemplificadoras adicionais, pode ser desejável fornecer todos os fios a uma temperatura elevada (por exemplo, pelo menos 25°C, 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, ou mesmo, em algumas modalidades, pelo menos 500°C) acima da temperatura ambiente (por exemplo, 22°C). Os fios podem ser levados à temperatura desejada, por exemplo, pelo aquecimento do fio bobinado (por exemplo, em um forno, durante algumas horas). O fio bobinado aquecido é colocado na bobina de alimentação (consulte, por exemplo, bobina de alimentação 81 na Figura 4B) e bobinas de (88A e 88B) de máquina de entrelaçamento 300. Desejavelmente, a bobina em temperatura elevada está no processo de entrelaçamento enquanto o fio está na ou próximo à temperatura desejada (tipicamente em cerca de 2 horas).

[00264] Em certas modalidades exemplificadoras, pode ser desejável ter um diferencial de temperatura entre o fio de núcleo e os outros fios que formam as camadas compostas externas durante o processo de entrelaçamento. Em modalidades adicionais, pode ser desejável conduzir o entrelaçamento com uma tensão de fio de núcleo de pelo menos 100 kg, 200 kg, 500 kg, 1000 kg, ou mesmo

pelo menos 5000 kg.

[00265] A capacidade de manusear o cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal é uma característica desejável. Embora sem a intenção de se ater à teoria, os cabos compósitos de polímero termofixo entrelaçado em formato helicoidal podem ser mais prontamente capazes de manter sua disposição entrelaçada em formato helicoidal durante a fabricação quando fios compostos de polímero termoplástico opcional são incluídos em uma ou mais camadas do cabo. Quando esses fios compostos de polímero termoplástico são aquecidos a uma temperatura suficiente, eles são deformados plasticamente, e as tensões dentro dos fios são relaxadas. As tensões de flexão e outras tensões conferidas aos fios compostos de polímero termoplástico durante o entrelaçamento podem então ser muito reduzidas ou mesmo eliminadas (isto é, reduzida a zero) se os fios compostos de polímero termoplástico entrelaçados são aquecidos a uma temperatura suficiente para amaciar a matriz polimérica dentro dos fios entrelaçados, fazendo com que os fios compostos de polímero termoplástico fiquem aderidos um com o outro e assim manter sua configuração entrelaçada em formato helicoidal mediante o resfriamento a 25°C.

[00266] Em certas modalidades exemplificadoras presentemente preferenciais, os fios compostos de polímero termoplástico são aquecidos a uma temperatura pelo menos acima da temperatura de transição vítrea do material de matriz de (co)polímero formando o fio composto de polímero termoplástico durante tempo suficiente para o polímero termoplástico passar pelo relaxamento de tensão. Em algumas modalidades exemplificadoras, os fios compostos de polímero termoplástico opcionais no cabo composto de polímero termo fixo entrelaçado em formato helicoidal são aquecidos a uma temperatura de pelo menos 50°C, com mais preferência pelo menos 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C ou mesmo pelo menos 500°C.

[00267] De preferência, os fios compostos de polímero termoplástico no cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal não são aquecidos na temperatura acima da temperatura de fusão da matriz de (co)polímero termoplástico. Em algumas modalidades o tempo de aquecimento residente pode ser menor que um minuto. Em outras modalidades exemplificadoras, os fios compostos de polímero termoplástico no cabo de compósito polimérico termofixo entrelaçado em formato helicoidal são aquecidos durante um período de tempo de pelo menos 1 minuto, 2 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 20 minutos, meia hora, com mais preferência 1 hora, 1,5 horas, ou mesmo duas horas.

[00268] Aplicações para cabos compósitos de polímero termofixo entrelaçados

[00269] Os cabos compósitos de polímero termofixo entrelaçados da presente descrição são úteis em numerosas aplicações. Acredita-se que tais cabos sejam particularmente desejáveis para uso em cabos de transmissão de energia elétrica, que podem incluir cabos de transmissão de energia elétrica aéreos, subterrâneos e submarinos, devido à combinação de baixo peso, alta resistência, boa condutividade elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica, altas temperaturas de uso, e resistência à corrosão. Os cabos compósitos de polímero termofixo entrelaçados em formato helicoidal podem também ser usados como artigos intermediários que são incorporados posteriormente em artigos finais, por exemplo, cabos de reboque, cabos de guincho, cabos de transmissão de energia elétrica, e similares.

[00270] Os cabos de transmissão de energia elétrica podem incluir duas ou mais camadas opcionais de fios condutores metálicos dúcteis. Mais camadas de fios condutores metálicos dúcteis podem ser usados conforme desejado. Quando usado como um cabo de transmissão de energia elétrica, os fios metálicos dúcteis

opcionais podem agir como condutores elétricos, isto é, condutores de fio metálico dúctil. De preferência, cada camada condutora compreende uma pluralidade de fios condutores metálicos dúcteis como é conhecido na técnica. Materiais adequados para fios condutores metálicos dúcteis incluem alumínio e ligas de alumínio. Os fios condutores metálicos dúcteis podem ser entrelaçados ao redor de um núcleo composto de polímero termoplástico entrelaçado em formato helicoidal por um equipamento e entrelaçamento de cabo conforme é conhecido na técnica.

[00271] A porcentagem em peso de fios compostos de polímero termofixo dentro do cabo de transmissão de energia elétrica dependerá do design da linha de transmissão. No cabo de transmissão de energia elétrica, os fios condutores de alumínio ou de liga de alumínio podem ser de qualquer material dos vários conhecidos na técnica de transmissão de energia por cabo aéreo, incluindo, mas não se limitando a, 1350 Al (ASTM B609-91), 1350-H19 Al (ASTM B230-89) ou 6201 T-81 Al (ASTM B399-92).

[00272] Uma aplicação presentemente preferencial do cabo de transmissão de energia elétrica é um cabo de transmissão aérea de energia elétrica, um cabo de transmissão subterrânea de energia, um cabo de transmissão submarina de energia elétrica, como um cabo submarino ou um cabo umbilical submarino. Para uma descrição de cabos de transmissão aérea de energia elétrica adequados, cabos de transmissão subterrânea de energia, cabos de transmissão submarina de energia elétrica, cabos submarinos e cabos umbilicais submarinos, consulte, por exemplo, o pedido de patente provisória US copendente n° 61/226.151 ("INSULATED COMPOSITE POWER CABLE AND METHOD OF MAKING AND USING SAME", depositada em 16 de julho de 2009) pedido de patente provisória US copendente n° 61/226.056 ("SUBMERSIBLE COMPOSITE CABLE AND METHODS", depositado em 16 de Julho de 2009).

[00273] Para uma descrição de cabos adequados de transmissão de

energia elétrica e processos nos quais o cabo entrelaçado da presente descrição pode ser usado, consulte, por exemplo, Standard Specification for Concentric Lay Stranded Aluminum Conductors, Coated, Steel Reinforced (ACSR) ASTM B232-92; ou patentes US nº 5.171.942 e 5.554.826 ou Patente US nºs 5.171.942 e 5.554.826. Nesses pedidos de transmissão de energia elétrica, os fios usados na fabricação do cabo devem ser selecionados em geral para uso em temperaturas de pelo menos 240°C, 250°C, 260°C, 270°C, ou mesmo 280°C, dependendo da aplicação.

[00274] Conforme discutido acima, o cabo de transmissão de energia elétrica (ou qualquer dos fios individuais usados na formação do cabo compósito entrelaçado) pode ser circundado, opcionalmente, por uma camada ou envoltório isolante. Uma camada ou envoltório de blindagem pode também ser usada para circundar e proteger o cabo de transmissão de energia elétrica (ou qualquer um dos fios individuais usados na formação do cabo compósito entrelaçado).

[00275] Em algumas outras aplicações, em que o cabo compósito entrelaçado deve ser usado como um artigo final (por exemplo, como um cabo de guincho), pode ser preferencial que o cabo compósito entrelaçado seja isento de camadas condutoras de energia elétrica.

Resultados e vantagens inesperadas

[00276] Vários resultados e vantagens inesperados podem ser obtidos em modalidades exemplificadoras da descrição. Em algumas modalidades exemplificadoras, a inclusão de uma pluralidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor disperso de maneira substancialmente uniforme por toda a matriz de compósito polimérico, permite o alcance de uma carga de fração de volume de fibra de carbono mais alta no fio composto de polímero reforçado com fibra, aumentando assim a resistência à compressão, módulo de cisalhamento, dureza, e resistência a arqueamento do fio. A inclusão de

uma pluralidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor dispersas de maneira substancialmente uniforme por toda a matriz de compósito polimérico também foi mostrada com uma diminuição do coeficiente de expansão térmica (CTE) e encolhimento após a cura.

[00277] Por exemplo, uma redução de 25% no CTE e uma redução de 37% no encolhimento linear foi obtida para um compósito polimérico termofixo reforçado com fibra de carbono curado (incluindo uma pluralidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor dispersas de maneira substancialmente uniforme por toda a matriz de compósito polimérico em comparação com um controle sem as partículas. Esses fios compostos poliméricos reforçados com fibra de carbono são particularmente atrativos para uso em cabos de transmissão de energia elétrica aérea. Além disso, os fios de compósito polimérico reforçados com fibra de carbono podem, em alguns casos, ser produzidos a um custo mais baixo que os fios de compósito polimérico de matriz de metal reforçados com fibra cerâmica convencional.

[00278] Além disso, em certas modalidades exemplificadoras, a inclusão de nanopartículas no fio de compósito polimérico termofixo aumenta uma ou ambas da resistência à flexura e resistência à flexão do fio de compósito polimérico termofixo, e em algumas modalidades exemplificadoras, uma ou ambas de resistência à flexura e resistência à flexão de um cabo compósito incorporam esse fio de compósito polimérico termofixo. Isso não apenas aprimora o desempenho do fio e/ou cabo, mas fornece vantagens significativas no manuseio, transporte, e instalação dos fios de compósito polimérico termofixos e cabos compostos que incorporam esses fios.

[00279] Adicionalmente, em algumas modalidades exemplificadoras, a matriz polimérica do núcleo de compósito é misturada a partir de uma combinação exclusiva de uma resina epóxi com alta temperatura de transição vítrea e um

agente curativo que torna a matriz polimérica mais estável a altas temperaturas (por exemplo, tão alta como 280°C). Além do mais, em algumas modalidades exemplificadoras, o uso de resinas epóxi de alta temperatura de transição vítrea (por exemplo, Tg de 240°C ou maior) na matriz de compósito polimérico pode fornecer de modo inequívoco um desempenho de alta temperatura aprimorado em comparação com os fios de compósito polimérico convencionais conhecidos na técnica. Essas características exclusivas de desempenho em alta temperatura são adequadas de maneira ideal para aplicações de transmissão de energia de alta tensão.

[00280] Em outras modalidades exemplificadoras, a pluralidade de partículas compreende partículas com superfície modificada que compreendem, ainda, um núcleo de nanopartícula e um agente de modificação de superfície reativa associado ao núcleo da nanopartícula e reagido com o polímero curado a partir de um estado líquido (o material de matriz precursora de polímero líquido). Essas partículas quimicamente tratadas se dispersam particularmente bem em materiais de matriz de precursor de polímero líquido de resina epóxi e requerem em geral forças de pultrusão mais baixas para puxar as fibras através do molde durante o processo de fabricação do fio composto. Isso facilita a produção de fios compostos de polímero termofixo em cargas de fibra mais altas, o que é altamente desejável para otimizar a resistência e propriedades mecânicas dos fios compostos. Isso pode também facilitar a produção de fios compostos carregados com nanopartículas em uma velocidade de linha de pultrusão mais alta ou em uma força de tração de pultrusão mais baixa.

[00281] Dessa forma, em algumas modalidades exemplificadoras, a força de tração necessária para formar um fio de compósito polimérico termofixo é reduzida em pelo menos 30% em relação à força de tração necessária para formar o mesmo compósito polimérico reforçado com fibra nas mesmas condições, mas

sem a multiplicidade de partículas que têm diâmetro mediano de um micrômetro ou menor dispersas de maneira substancialmente uniforme por todo o precursor polimérico líquido. Em algumas modalidades, a força de tração necessária para formar o compósito polimérico reforçado com fibra em uma velocidade de linha de pelo menos 20% maior que a velocidade da linha de base é menor que a força de tração necessária para formar o mesmo compósito polimérico reforçado com fibra na velocidade de base e sem a pluralidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor dispersos de maneira substancialmente uniforme por todo o precursor de polímero líquido.

[00282] A operação da presente descrição será adicionalmente descrita com relação aos exemplos detalhados a seguir. Esses exemplos são oferecidos para melhor ilustrar as diversas modalidades e técnicas específicas e preferenciais. Deve-se compreender, no entanto, que muitas variações e modificações podem ser feitas que estão dentro do escopo da presente descrição.

Exemplos

Sumário de Materiais

Tabela 1

DESCRIÇÃO	FONTE
Precusores de Polímero Líquido	
Precursor de polímero líquido epóxi bisfenol-A EPON 826	Hexion Specialty Chemicals
Precursor de polímero líquido epóxi bisfenol-A EPON 828	Hexion Specialty Chemicals
Precursor de polímero líquido epóxi HELOXY 107	Hexion Specialty Chemicals
Precursor de polímero líquido éster de vinila ASHLAND 1398-5	Ashland Chemical Co.
Resina epóxi Lindoxy 190	Lindau Chemicals, Inc.

DESCRIÇÃO	FONTE
Curativo anidrido Lindride LS81K	Lindau Chemicals, Inc.
Curativo anidrido Lindoxy 252V	Lindau Chemicals, Inc.
Curativo anidrido Lindride 25K	Lindau Chemicals, Inc.
Estireno (diluyente reativo)	Aldrich Chemical Co.
Nanopartículas	
Sol de sílica NALCO 2326 (5 nm)	NALCO Chemical Co.
Sol de sílica NALCO 2327 (10-40 nm)	NALCO Chemical Co.
Sol de sílica NALCO 2329K (70 - 95 nm)	NALCO Chemical Co.
Sol de sílica NALCO TX10693 (15 - 95 nm; média 75 nm)	NALCO Chemical Co.
Calcita SOCAL 31	Solvay
Calcita HUBERCARB Q6 (média de 6 micrômetros)	Huber Engineered Materials
Argila caulim ASP400 (enchimento opcional)	BASF Corporation
Agentes de Tratamento de Superfície	
3-(trimetóxisilil)propil metacrilato (A174)	
Polialquilenó óxido alcóxi silano (SILQUEST A1230)	Momentive Performance Chem.
Trimetóxi fenil silano	Gelest, Inc.
Aditivos opcionais	
Iniciador PERKADOX-16 ("P-16")	Akzo Nobel Polymer Chemicals
Iniciador TRIGONOX 121BB75 ("T-121")	Akzo Nobel Polymer Chemicals
Iniciador TRIGONOX C ("T-C")	Akzo Nobel Polymer Chemicals

DESCRIÇÃO	FONTE
Molde de liberação INT-PUL24 ("I-P-24")	AXEL Plastics Research Laboratories, Inc.

Procedimentos de teste

Procedimento do tamanho de partícula

[00283] O tamanho de partícula das nanopartículas foi medido por difração de laser com o uso de um HORIBA LA-950. A dispersão de nanopartículas foi diluída até aproximadamente 1% de sólidos com acetona. A amostra foi, então, adicionada à célula de medição, que foi preenchida com acetona, até que a transmitância ficasse entre os níveis recomendados de 85% a 95%. O modelo óptico para o cálculo usou um índice de refração de 1,6000 para a calcita e 1,3591 para acetona, e assumiu partículas esféricas. O segundo método diferencial foi usado para alisamento e foi à base de 150 iterações. Os valores relatados de tamanho de partícula foram baseados nas médias de fração de volume e dispersão de luz estática.

Procedimento de microscopia eletrônica

[00284] Imagens de amostras de seção transversal de barra e fios polidos preparadas de acordo com a presente descrição foram obtidas com o uso de microscopia eletrônica de varredura. Um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) HITACHI S-4700 foi usado para obter imagens de micrografia eletrônica. As condições de imageamento usadas foram: 2,0 KV 5,5 m WD, UHR-A, inclinação = 0°, modo ExB e 10 microamperes de corrente de feixe. As imagens foram coletadas tipicamente em uma ampliação de 5000x e 15.000x.

[00285] As seções transversais polidas de cada amostra foram bombardeadas com íons revestidos com Au/Pd durante 10 segundos com uma corrente de plasma de 10 miliampéres, e fixadas a um adaptador para suporte de amostras FESEM com fita condutiva de carbono. Todas as imagens foram

coletadas com um uso de imageamento eletrônico por difusão retrógrada (BSEI) com o uso de filtro ExB. O filtro ExB permitiu o imageamento BSEI em baixas tensões elétricas de feixe e áreas de alto número atômico médio aparecerão iluminadas em imagens BSEI.

Procedimento de cromatografia gasosa (CG)

A cromatografia gasosa foi usada para analisar os solventes residuais. A cromatografia gasosa foi rodada com o uso de um cromatógrafo a gás AGILENT 6890N equipado com uma coluna de HP-5MS (5% de fenil)-metilpolissiloxano que tem um comprimento de 30 metros e um diâmetro interno de 320 micrômetros (tanto o cromatógrafo como a coluna estão disponíveis junto à Agilent Technologies, Incorporated, Santa Clara, California, EUA)). Os seguintes parâmetros foram empregados: uma alíquota de 1 microlitro de uma solução de amostra de 10% (em CG em tetra-hidrofurano de grau) foi injetada; modo de entrada de ruptura ajustado em 250°C, 65,6 kPa (9,52 psi) e um fluxo de entrada total de 111 mL/min; modo de pressão constante de coluna ajustado em 65,6 kPa (9,52 psi); velocidade ajustada em 34 centímetros/segundo; fluxo de gás total foi de 2,1 mL/min; temperaturas detectora e injetora foram de 250°C; e uma sequência de temperatura de equilíbrio em 40°C durante 5 minutos seguida por uma taxa de rampa de 20°C/minuto a 260°C. Um detector de condutividade térmica foi usado.

Procedimento de análise termogravimétrica

[00286] O conteúdo de sílica ou calcita dos sistemas de precursor de polímero líquido foi medido com o uso de análise termogravimétrica. As amostras foram analisadas com o uso de um TGA Model Q500 da TA Instruments e seu software associado (disponível junto à TA Instruments, New Castle, Delaware, EUA) empregando uma taxa de rampa de temperatura de 20 graus Celsius (°C)/minuto de 35°C a 900°C, no ar. Para as amostras contendo sílica, o peso de amostra (como uma porcentagem do peso inicial) que permaneceu em 850°C foi tomado como a

porcentagem em peso de material não combustível e é relatado como a porcentagem em peso do produto que consiste em sólidos de sílica. Para as amostras contendo calcita, o peso residual foi considerado como sendo o CaO restante na amostra após a volatilização de todos os orgânicos e dióxido de carbono da calcita. A fração em peso de calcita na amostra original foi calculada dividindo-se a porcentagem em peso do resíduo de CaO por 0,56.

Procedimento de viscosidade

[00287] A viscosidade de precursor de polímero líquido foi medida com o uso de um Brookfield DVII (Brookfield, Middleboro, MA, EUA) com um fuso RV n°4 a 20 rpm. A viscosidade é relatada em Pascal segundo.

Procedimento de resistência à fratura de resina pura

[00288] A resistência à fratura foi medida de acordo com ASTM D 5045-99 com o uso de uma geometria de tensão padrão, sendo que os espécimes tinham dimensões nominais de 3,18 cm por 3,05 cm por 0,64 cm com $W = 2,54$ cm, $a = 1,27$ cm, e $B = 0,64$ cm. Uma taxa de carregamento modificada de 1,3 mm/minuto (0,050 polegada/minuto) foi usada.

Procedimento de teste de tração de resina pura

[00289] Os módulos de tração das resinas à temperatura ambiente foram medidos de acordo com ASTM D638 com o uso de um espécime de “Tipo I”. A taxa de carregamento foi de 1,3 mm/min (0,05 polegada/min.). Cinco espécimes foram testados para cada tipo de resina.

Procedimento de teste de flexura

[00290] O teste de flexura foi conduzido seguindo a ASTM D790 com o uso de uma taxa de alongamento nominal de (0,10 mm/mm/min). Cinco a dez espécimes medindo 152 x 12,7 x 3,2 mm. Uma razão de extensão: profundidade de 32:1 foi usada. O valor médio do módulo de flexura, alongamento e resistência são relatados.

Procedimento de teste de análise mecânica

[00291] A temperatura de transição vítrea (T_g) das partes compósitas foi obtida por Análise Mecânica Dinâmica (AMD) com o uso de um Analisador de Sólidos RSA2 (Rheometrics Scientific, Inc, Piscataway, NJ, EUA) no modo de feixe de cantiléver. Foram realizados experimentos com o uso de uma rampa de temperatura de -30°C a 220°C à $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, uma frequência de 1 Hz, e um alongamento de 0,03 a 0,10%. O pico da curva de tangente delta foi relatado como T_g .

Procedimento de teste por cisalhamento por feixe curto

[00292] O teste de cisalhamento por feixe curto foi conduzido de acordo com a ASTM 2344. Dez espécimes foram preparados pelo corte dos mesmos a partir do centro da parte pultrudida, de modo que ambas as bordas laterais foram removidas para criar espécimes estreitas. As dimensões do espécime foram nominalmente 2 vezes a dimensão da espessura em largura, 6 vezes a dimensão da espessura em comprimento, e a amplitude dos cilindros de suporte foi 4 vezes a dimensão da espessura. Todo o teste foi conduzido sob condições de ambiente de laboratório em aproximadamente 20°C . O valor médio da resistência a cisalhamento de feixe curto é relatada.

Métodos preparatórios

Procedimento de nanopartícula com superfície modificada

[00293] Nanopartículas de sílica com superfície modificada foram preparadas pela colocação de 1157 gramas de sol de nanopartículas de sílica NALCO 2326 (16,1%, em peso, de 5 nm de sílica em dispersão aquosa) em um recipiente de vidro. Em um recipiente separado, 2265 gramas de 1-metóxi-2-propanol e, 64,5 gramas de trimetóxi fenil silano foram adicionados durante a agitação. A mistura de 1-metóxi-2-propanol foi adicionada durante um período de aproximadamente 5 minutos para sol de NALCO 2326 com agitação contínua. A solução uniforme resultante foi aquecida em um

forno a 80°C durante 16 horas. Esse processo foi repetido várias vezes e combinado em um lote. O sol resultante (SOL-1) continha 5,3 por cento em peso de sílica com superfície modificada em uma blenda de água e metóxi propanol.

[00294] Nanopartículas adicionais de sílica com superfície modificada foram preparadas pela colocação de 1,689 parte por peso de sol de nanopartícula de sílica NALCO 2329K (40,8%, em peso de 70-95 nm de sílica em uma dispersão aquosa) em um vaso de mistura de aço inoxidável de cabeça aberta e uma parte em peso de 1-metóxi-2-propanol foi adicionada vagarosamente durante a agitação. Então, 0,0197 parte por peso de trimetóxi fenil silano foi adicionada vagarosamente à mistura. A mistura foi deixada para agitar com uma hélice pneumaticamente acionada durante 30 minutos.

Procedimento de reator hidrotérmico

[00295] Um reator hidrotérmico de fluxo contínuo de 27 litros, conforme descrito na publicação internacional PCT n° WO2009/120846 A2 foi usado para funcionalizar a superfície das partículas de sílica. O reator hidrotérmico de 27 litros tinha 18,3 metros de diâmetro externo de 1,27 cm (DE); tubulação de aço inoxidável de diâmetro interno (DI) de 1,09 cm, seguido de 12,2 metros de 0,95 cm e DE; tubulação de aço inoxidável de 0,77 cm de DI, seguido de 198,1 metros tubo interno de orifício liso PTFE com DI de 1,27 com um exterior entrelaçamento de aço inoxidável 304 de alta resistência. A temperatura do óleo no reator hidrotérmico foi mantida em 155°C, e o regulador de contra-pressão TESCO (TESCOM, Elk River, MN, EUA) foi mantido a 2,14 MPa (310 psig). Uma bomba de diafragma (LDC1 ECOFLOW, American Lewa, Holliston, MA, EUA) foi usada para controlar a taxa de fluxo, e portanto o tempo de permanência, de modo que foi obtida uma vazão de 770 ml/min através do reator hidrotérmico, fornecendo um tempo de permanência de 35 minutos. O efluente do reator hidrotérmico de fluxo contínuo foi coletado em um tambor HDPE. O sol resultante (SOL-2) continha 25,4

em peso por centro de sílica de superfície modificada em uma blenda de água e metóxi propanol.

[00296] Um primeiro sistema precursor de polímero líquido ("RS-1") foi preparado pela combinação de 14,6 kg de precursor de polímero epóxi líquido EPON 828 com 3,6 kg de precursor de polímero epóxi líquido HELOXY 107.

[00297] Um segundo sistema precursor de polímero líquido ("RS-2") foi preparado pela adição de 12,4 kg de SOL-1, 90,9 kg de SOL-2, 19,1 kg de precursor de polímero epóxi líquido EPON 826, 4,8 kg de precursor de polímero epóxi líquido HELOXY 107, e 16,9 kg de metóxi propanol para uma Caldeira de 380 Litros com agitação formando uma mistura de alimentação. A caldeira foi mantida a 25°C e os componentes foram agitados durante um mínimo de 14 horas.

Procedimento de evaporador de filme untado (EFU)

[00298] A mistura foi medida na entrada de topo de um Evaporador de Filme Untado (EFU) conforme descrito acima no pedido provisório US n° 61/181052 (depositado em 26 de maio de 2009; Súmula de Advogado n° 65150US002), com o uso de uma máquina de processamento de polímero contra corrente BUSS FILTRUDER de 1 metro quadrado, com o uso de uma roda dentada giratória externa de série BLB, e uma bomba engrenagem de função química (Zenith Pumps, Sanford, NC, EUA). O rotor EFU, do tipo BUSS FILMTRUDER, foi ajustado em uma velocidade de 340 rpm com um acionador de 25 Cavalos-vapor. Foi aplicado vácuo a um nível de 2,6 a 2,8 kPa. A mistura do fluxo de alimentação foi alimentada em uma taxa de 69 kg/hora e tinha temperaturas de zona de vapor d'água da seguinte forma: zona 1 108°C, Zona 2 108°C, Zona 3 150°C, e Zona 4 134°C. O produto resultante, RS-2 tinha uma temperatura de 121°C na saída do EFU. Um sistema precursor de polímero líquido RS-2 tinha um conteúdo de sílica de 49,4%, em peso, conforme determinado por TGA, do qual 97%, em peso, das nanopartículas com superfície modificada foram derivadas de SOL-2 (70 a 95 nm)

e 3% em peso, foram derivados de SOL-1 (5 nm)).

[00299] Um terceiro sistema precursor de polímero líquido ("RS-3") foi preparado pela combinação de 20,68 kg de SOL-1, 3,81 kg de precursor de polímero líquido RS-1, e aproximadamente 1 kg de 1-metóxi-2-propanol. A mistura foi submetida a retificação por injeção de vapor d'água e 1-metóxi-2-propanol em uma concentração de 9,8%, em peso, de 1-metóxi-2-propanol (e nenhuma água restante) com o uso de evaporação rotativa (vácuo e aquecimento brando). A mistura foi então rodada em um Evaporador de Filme Enrolado (RFE) (Chem Tech Inc, Rockdale, IL, EUA) que tinha uma área de superfície de 0,06 m², condensador interno, e uma jaqueta de aço inoxidável. A amostra parcialmente submetida a retificação por injeção de vapor d'água do evaporador giratório foi colocada em um recipiente de vidro do qual ela foi bombeada para o RFE com uma bomba peristáltica (Masterflex L/S, Cole-Parmer Instrument Company, Vernon Hills, Illinois, EUA) em uma taxa de 18 gramas/minuto. A jaqueta de RFE foi mantida em uma temperatura de 150°C e o sistema foi submetido à vácuo por aproximadamente 2500 Pascals. A linha de descarga do produto foi mantida em uma temperatura de 120°C. A temperatura do condensador foi mantida em -10°C. O rotor foi operado em uma taxa de 354 rpm. A saída do RFE (RS-3) consistiu em epóxi e nanopartículas funcionalizadas adequadamente dispersas, e metóxi propanol (medido por GC). A concentração final de nanopartículas com superfície modificada em RS-3 (conforme medido por TGA) foi de 23,1%, em peso.

Sistemas precursores de polímero líquido

[00300] Uma série de sistemas precursores de polímero epóxi líquido foram preparados pela combinação de várias quantidades de precursores de polímero epóxi funcional (RS-1, RS-2, e RS-3) conforme resumido na Tabela 2.

Tabela 2

I.D.	Precursor de polímero líquido RS-1 (kg)	Precursor de polímero líquido RS-2 (kg)	Precursor de polímero líquido RS-3 (kg)	LS-81K Curativo (kg)	Nanopartículas (% em peso)	Viscosidade (Pa•seg)
R-EX1	--	2,50	--	1,29	32,6	3,47
R-EX2	1,11	1,25	--	1,74	15,0	1,04
R-EX3	1,27	0,30	--	1,40	4,9	0,75
R-EX4	1,34	0,28	--	1,33	0,5	0,60
R-EX5	0,87	--	0,60	1,30	5,0	0,85

[00301] Um sistema precursor de polímero líquido de pultrusão ("R-REF1") foi preparado pela combinação de 1,18 kg de precursor de polímero epóxi líquido EPON 828, 1,12 kg de curativo anidrido LS81K, e 0,12 kg de argila ASP400.

[00302] Um precursor de polímero líquido controle sem nanopartículas ("R-CTL1") foi preparado pela combinação de 0,97 kg de precursor de polímero líquido RS-1, 0,95 kg de curativo LS-81K, e 0,10 kg de argila ASP400. O sistema precursor de polímero líquido resultante continha 5,0% em peso de argila e tinha uma viscosidade de 0,58 Pa•seg.

Processo de pultrusão

[00303] Experimentos de pultrusão foram conduzidos em uma máquina de pultrusão comercial. Sessenta e oito estopas de fibra de grafite 12K (GRAFIL 34-700 fibra de Grafil Inc.) foram montadas em uma urdideira sem mancais e sem dispositivo de tensionamento externo. Conforme resumido na Tabela 3, a fibra de grafite dos reboques 58 a 68 foi puxada da urdideira e guiada para um banho de precursor de polímero líquido aberto contendo um sistema precursor de polímero líquido. As fibras molhadas foram puxadas através de um molde, com a remoção do excesso de volume na entrada do molde. A seção de prensão consistiu em blocos de tração reciprocante usados para puxar o compósito de polímero reforçado por

fibra e completamente curado a uma velocidade de linha de 38,1 cm por minuto. Os fios terminados foram cortados em comprimento com uma serra de corte.

[00304] O molde tinha 91 cm de comprimento e tinha uma seção transversal retangular medindo 1,32 cm de largura por 0,33 de altura. O molde tinha uma primeira zona de aquecimento ajustada em 160°C seguida por uma segunda zona ajustada em 182°C. A exoterma que ocorreu durante a cura do precursor de polímero líquido contribuiu para a temperatura no processo quando, por exemplo, a temperatura da parte compósita era de 168°C, conforme medido entre as zonas de aquecimento.

[00305] O molde foi suportada em uma porção da estrutura da linha de pultrusão, mas não estava fixada rigidamente à estrutura. À medida que os materiais foram puxados através do molde, o molde moveu-se na direção de tração e foi forçada contra uma célula de carga registrando a força de tração. Os resultados da força de tração são resumidos na Tabela 3. Com esse equipamento e geometria de molde, uma força de tração constante não maior que cerca de 1569,1 N (160 kg de força) foi requerida, visto que maiores forças de tração tendiam a resultar em um desempenho errático incluindo aumentos súbitos na força de tração e parada da linha. Em geral, variações estreitas na força de tração eram indicativas de um processo em controle, enquanto variações maiores indicavam um processo instável. Dessa forma, embora o material possa ser processado durante um tempo curto com maiores forças de tração, essas altas forças de tração podem não ser sustentáveis e podem ser impraticáveis para a produção. Em geral, para qualquer sistema precursor de polímero líquido específico, os experimentos eram realizados em carregamentos de fibra crescentes até um nível de carga de fibra máximo ser alcançado conforme indicado por um processo estável em uma força de tração máxima aceitável.

[00306] Sistemas precursores de polímero epóxi líquido com auxílio de

processamento de nanopartícula de sílica com superfície modificada.

Tabela 3

Contagem de Estopa de Fibra (12K)			58	60	62	64	66	68
Volume de Fibra % (Base Úmida)			60,1%	62,2%	64,3%	66,4%	68,4%	70,5%
Precursor de Polímero Líquido Sistema	Sílica (% em peso)	Viscosidade (Pa•seg)	Força de Tração (Newton (kg-força))					
R-REF1	0 (*)	1,58	1706,4 (174)	1304,3 (133)	1471,0- 1598,5 (150- 163)	--	--	--
R-CTL1	0 (*)	0,58	902,2- 1637,7 (92-167)	784,5- 5187,7 (80- 529)	--	--	--	--
R-EX1	32,6	3,47	--	--	529,6- 882,6 (54-90)	823,8 (84)	1108,2- 1775,0 (113- 181)	--
R-EX2	15,0	1,04	--	--	745,3 (76)	735,5 (75)	1608,3- 1726,0 (164- 176)	3118,5- 3246,0 (318- 331)

R-EX3	4,9	0,75	--	--	578,6- 627,6 (59-64)	608,0- 863,0 (62-88)	1010,1- 1039,5 (103- 106)	2059,4- 2069,2 (210- 211)
R-EX4	0,5	0,60	343,2- 392,3 (35-40)	441,3 (45)	451,1- 578,6 (46-59)	617,8- 784,5 (63-80)	1049,3 (107)	2353,6- 2402,6 (240- 245)
R-EX5	5,0	0,85	--	--	559- 1019,9 (57- 104)	814,0- 863,0 (83-88)	1363,1- 1392,5 (139- 142)	--

(*) R-REF1 e R-CTL1 contêm 5,0% em peso de argila.

[00307] Conforme mostrado na Tabela 3, a uma velocidade de linha de 38,1 cm/minuto, a carga de fibra máxima com o uso do precursor de polímero líquido de referência foi de 62 estopas de fibras de grafite de 12K, que é típico de muitas operações de pultrusão comerciais. Com o precursor de polímero líquido controle, que incluía um enchimento de argila típico assim como um diluente reativo para reduzir a viscosidade do precursor de polímero líquido para 0,58 Pa•seg, não mais que 60 estopas poderiam ser incluídas. Entretanto, mesmo com apenas 60 estopas, o processo foi instável e a força de tração foi errática, parando em 5187,7 N (529 kg-força). Em 58 estopas, a força de tração ainda era um pouco errática com uma força de tração máxima de 1637,7 N (167 kg-força).

[00308] Em contraste, com o sistema precursor de polímero líquido R-EX4, que tinha uma viscosidade aproximadamente idêntica àquela do precursor de polímero líquido R-CTL1, a força de tração em 66 estopas foi de apenas 1049,3 N (107 kg-força) e foi estável. Dessa forma, incluindo apenas 0,5% em peso de sílica,

a contagem de estopa poderia ser aumentada em quase 14% (66 estopas versus 58 estopas) enquanto houve a redução simultânea da força de tração máxima em mais de 35% (107 kg versus 167 kg) em relação à amostra R-CTL1. De fato, pela inclusão de nanopartículas de sílica com superfície modificada no sistema precursor de polímero líquido, uma fração de volume de fibras maior que 70% de volume poderia ser carregada na parte pultrudida com forças de tração estáveis caindo a 2069,2 N (211 kg-força). Mesmo em forças de tração que excedem o máximo desejado de 160 kg, as forças de tração foram estáveis indicando um processo satisfatoriamente controlado.

[00309] Com o uso do mesmo procedimento, um teste de pultrusão adicional foi executado com o uso do precursor de polímero líquido R-EX4 (0,5% e peso de nanopartículas de sílica) e 64 estopas de fibras. A velocidade de linha foi aumentada para 45,7 cm/min. A força de tração resultante foi de apenas 970,9 a 1167,0 N (99 a 119 kg-força), demonstrando que as nanopartículas podem ser usadas como um auxílio ao processamento tanto do carregamento de fibra como para a velocidade de linha, simultaneamente.

Preparação de ligantes de modificação de superfície para nanopartículas de calcita

[00310] Um primeiro ligante de sulfonato de polietereamina (ligante JAS A) foi preparado da seguinte forma. A 100 partes de polietereamina (JEFFAMINE M-600 obtidas a partir de Huntsman, Mn = 600) foram adicionadas 17,88 partes de propanossultona fundida (adquirida junto à TCI America). A mistura foi aquecida até 80°C e agitada por 16 horas. O espectro de RMN 1H mostra o completo consumo da propanossultona. O ligante de ácido sulfônico foi isolado como um líquido castanho avermelhado e usado sem purificação adicional.

[00311] Um segundo ligante de sulfonato de polietereamina (ligante JAS B) foi preparado da seguinte forma. A 3,78 kg (6,3 mol) de polietereamina (JEFFAMINE

M-600 obtida junto à Huntsman, $M_n = 600$) a 40°C foi adicionado 0,769 kg (6,3 mol) de 1,3-propano sultona fundida (adquirido junto à HBC Chem, EUA) em duas porções. Na introdução da propano sultona, as exotermas da reação vão para 115°C. A mistura foi deixada para resfriar a 90°C, e mantida em 90°C com agitação durante 4 horas. Após 4 horas, 0,031 kg de ciclohexilamina (0,31 mol, adquirida junto à Alfa Aesar) foi adicionado. A mistura foi agitada por uma hora adicional. O espectro de ^1H NMR mostra nenhum resíduo de propano sultona. O ligante de ácido sulfônico foi isolado como um líquido castanho avermelhado e usado sem purificação adicional.

Nanopartículas de calcita em um sistema precursor de epóxi líquido

[00312] Um precursor de polímero de epóxi líquido (106,7 kg de EPON 828), foi colocado em um recipiente de aço inoxidável. O ligante JAS B (15 kg) foi pré-aquecido a 90°C para facilidade de manuseio, e adicionado ao recipiente. Uma D-Lâmina (Hockmeyer Equipment Corporation, Elizabeth City, NC, EUA) foi inserida dentro do recipiente e a mistura foi iniciada. A nanocalcita (200 kg de SOCAL 31) foi, então, adicionada ao recipiente gradualmente e a mistura continuou até ser produzida uma mistura uniforme. A mistura foi transferida para uma caldeira encamisada.

[00313] Um moinho de cesta (também conhecido como moinho de imersão) foi baixado para dentro da caldeira. O moinho de cesta foi um Moinho de Imersão HCNS-5 (Hockmeyer, Harrison, New Jersey, EUA) contendo 4,4 L de 0,3 mm de cápsulas de zircônia estabilizadas com ítrio. O moinho foi rodado em velocidades de até 969 rpm e uma tela de separação de 0,1 mm foi usada. O moinho foi rodado durante 6 horas e 30 minutos.

[00314] As nanopartículas com superfície modificada resultantes ficaram dispersas no sistema precursor de polímero líquido e tinham um tamanho médio de partícula de 265 nm, e um tamanho de partícula de pico de 296 nm, conforme

medido pelo Procedimento de Tamanho de Partícula de Calcita. A análise da partícula mostrou uma distribuição estreita de tamanho de partícula com quase todas (pelo menos 98% em volume) as partículas dentro deste pico. O TGA mediu 62,8% em peso de calcita no precursor de polímero líquido.

[00315] Um sistema precursor de polímero líquido (“RS-4”) foi preparado pela combinação de precursor de polímero líquido moído de nanocalcita citado acima (16 kg) com o precursor de polímero epóxi líquido EPON 828 (2,02 kg) e precursor de polímero epóxi líquido HELOXY 107 (1,79 kg) e misturado com um misturador Cowles (DISPERMAT CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EUA) até a mistura ficar homogênea. O TGA mediu 50,7% em peso de calcita no precursor de polímero líquido.

[00316] Outro sistema de precursor de polímero líquido (“RS-5”) foi preparado pela combinação de 80 partes em peso de precursor de polímero epóxi líquido curado EPON 828 e 20 partes em peso de precursor de polímero epóxi líquido curado HELOXY 107.

Sistemas de precursor de polímero epóxi líquido curados com anidrido

[00317] Uma série de sistemas de precursor de polímero líquido foi preparada pela combinação de várias quantidades de precursores de polímero epóxi líquido (RS-4 e RS-5) com o curativo de anidrido LS81K, conforme resumido na Tabela 4.

Tabela 4

I.D.	RS-4 (kg)	RS-5 (kg)	LS81K Curativo (kg)	Nanopartículas (% em peso)	Viscosidade (Pa•seg)
R-EX6	2,50	0	1,12	35	3,0
R-EX7	1,02	0,71	1,15	18	1,10
R-EX8	0,45	1,12	1,30	8	0,73

R-EX9	0,04	1,82	1,80	0,5	0,68
-------	------	------	------	-----	------

Sistemas precursores de polímero de epóxi líquido e curado com anidrido e epóxi com um auxílio de processamento de calcita com superfície modificada

[00318] Experimentos de pultrusão foram conduzidos de acordo com o Processo de Pultrusão com uma velocidade de linha de 38,1 cm/min. Os resultados obtidos com o uso de sistemas precursores de polímero líquido R-REF1 e R-CTL1 assim como sistemas precursores de polímero líquido experimentais R-EX6 até R-EX9 são resumidos na Tabela 5.

Tabela 5

Contagem de estopa de fibra			58	60	62	64	66
Volume de fibra % (Base Úmida)			60,1%	62,2%	64,3%	66,4%	68,4%
Precursor de polímero líquido	Calcita (% em peso)	Viscosidade (Pa•seg)	Força de Tração (Newton (kg-força))				
R-REF1	0	1,58	1706,4 (174)	1304,3 (133)	1471,0- 1598,5 (150-163)	--	--
R-CTL1	0	0,58	902,2- 1637,7 (92-167)	784,5- 5187,7 (80-529)	--	--	--
R-EX6	35	3,0	--	--	4158,0- 5746,7 (424-586)	--	--
R-EX7	18	1,10	735,5- 1186,6	843,4- 1059,1	990,5- 1392,5	--	--

Contagem de estopa de fibra			58	60	62	64	66
Volume de fibra % (Base Úmida)			60,1%	62,2%	64,3%	66,4%	68,4%
Precursor de polímero líquido	Calcita (% em peso)	Viscosidade (Pa·seg)	Força de Tração (Newton (kg-força))				
			(75-121)	(86-108)	(101-142)		
R-EX8	8	0,73	--	608,0-912,0 (62-93)	921,8-1176,8 (94-120)	1657,3-2804,7 (169-286)	--
R-EX9	0,5	0,68	--	431,5-509,9 (44-52)	647,2-666,9 (66-68)	961,1-1677,0 (98-171)	2049,6-6717,6 (209-685)

[00319] Com o uso do mesmo procedimento, testes de pultrusão adicionais foram rodados com o uso de um sistema de polímero líquido R-EX9 (0,5%, em peso, de nanopartículas de calcita) e 60 estopas (62,2% em volume) da fibra de grafite 12K. Conforme resumido na Tabela 6, as nanopartículas de calcita podem ser usadas como um auxílio ao processamento para aumento tanto o carregamento de fibra como a velocidade de linha, simultaneamente.

Tabela 6

Polímero Líquido Precursor	Calcita (% em peso)	Estopas 12k	Fibra (% em vol.)	Velocidade (cm/min)	Força de Tração (Newton (kg-força))
R-EX9	0,5	60	62,2	38,1	431,5-509,9 (44-52)
R-EX9	0,5	60	62,2	45,7	657,0-892,4 (67-91)
R-EX9	0,5	60	62,2	53,3	784,5-1137,6 (80-

					116)
--	--	--	--	--	------

[00320] Amostras adicionais contendo calcita com tratamento de superfície foram conduzidas com o uso de partículas de calcita maiores foram preparadas da seguinte forma. Precursores de polímero de epóxi líquido curáveis (96 kg de EPON 828 e 24 kg de Heloxy 107), foram colocados em um recipiente de aço inoxidável. O ligante A JAS (13,5 kg) foi pré-aquecido a 90°C para facilidade de manuseio, e adicionado ao recipiente. Uma lâmina de Cowles (Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EUA) foi inserida no recipiente e a mistura foi iniciada. A nanocalcita (180 kg de SOCAL 31) foi, então, adicionada ao recipiente gradualmente e a mistura continuou até ser produzida uma mistura uniforme. A mistura foi transferida para uma caldeira encamisada.

[00321] Um moinho de cesta (também conhecido como moinho de imersão) foi baixado para dentro da caldeira. O moinho de cesta foi um Moinho de Imersão HCNS-5 (Hockmeyer, Harrison, New Jersey, EUA) contendo 4,4 L de 0,5-0,7 mm de microesferas de zircônia estabilizadas com ítrio. A velocidade do moinho foi ajustada para 955-1273 rpm e uma tela de separação de 0,27 mm foi usada. O moinho foi rodado durante 13 horas e 23 minutos.

[00322] As nanopartículas com superfície modificada resultantes foram dispersas no sistema de precursor de polímero líquido e tinham um tamanho médio de partícula de 385 nm, e um tamanho de partícula de pico de 296 nm. A análise da partícula mostrou uma distribuição estreita de tamanho de partícula com quase 82% das partículas dentro deste pico. O TGA mediu 57,6% em peso de calcita no precursor de polímero líquido.

[00323] O sistema precursor de polímero líquido "RS-6" foi preparado pela combinação do precursor de polímero líquido de nanocalcita moída acima (16 kg) com epóxi EPON 828 (1,744 kg) e epóxi HELOXY 107 (0,436 kg) e misturado com um misturador Cowles (Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia,

MD, EUA) até a mistura estar homogênea. O TGA mediu 50,7% em peso de calcita no precursor de polímero líquido.

[00324] Precursores de polímero epóxi líquido curáveis (1600 g de EPON 828 e 400 g of HELOXY 107) foram colocados em um recipiente de aço inoxidável. O dispersante DISPERBYK-111 (225 g) foi adicionado ao recipiente. Um misturador de Cowles (Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EUA) foi inserido no recipiente e a mistura foi iniciada. Nanocalcita (3000 g de SOCAL 31) foi, então, adicionada ao recipiente gradualmente e a mistura continuou até que foi produzida uma mistura uniforme. A mistura foi transferida para uma caldeira encamisada.

[00325] Um moinho de cesta (também conhecido como moinho de imersão) foi baixado para dentro da caldeira. O moinho de cesta era um moinho de imersão HCP-1/4 (Hockmeyer, Harrison, New Jersey, EUA) contendo 150 mililitros de 0,5 mm de microesferas de zircônia estabilizadas com ítrio. A velocidade do moinho foi configurada para a configuração máxima de “10,” e uma tela de separação de 0,2 mm foi usada.

[00326] As nanopartículas com superfície modificada resultantes ficaram dispersas no sistema precursor de polímero líquido e tinham um tamanho médio de partícula de 285 nm, e um tamanho de partícula de pico de 296 nm conforme medido pelo Procedimento de Tamanho de Partícula. A análise da partícula mostrou uma distribuição estreita de tamanho de partícula com quase todas (pelo menos 98% em volume) as partículas dentro deste pico. O TGA mediu 57,2% em peso de calcita no precursor de polímero líquido.

[00327] O sistema precursor de polímero líquido “RS-7” foi preparado pela combinação do precursor de polímero líquido de nanocalcita moída acima (3593) com epóxi EPON 828 (408 g) e epóxi HELOXY 107 (102 g) e misturado com um misturador Cowles (Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EUA) até

a mistura estar homogênea. O TGA mediu 50,1% em peso de calcita no sistema precursor de polímero líquido.

[00328] A calcita HUBERCARB Q6 com um tamanho de partícula relatado de 6 microns (Huber Engineered Materials, Quincy, IL, EUA) (1538,3 g) foi combinada com precursor de polímero de epóxi líquido EPON 828 (1006,9 g) e precursor de polímero de epóxi líquido HELOXY 107 (251,7 g) em uma jarra. A amostra foi misturada com uma lâmina de Cowles durante aproximadamente 30 minutos.

[00329] O sistema precursor de polímero líquido “RS-8” foi preparado pela combinação da dispersão de calcita acima (2239 g) com precursor de polímero de epóxi líquido EPON 828 (131,2 g) e precursor de polímero de epóxi líquido HELOXY 107 (32,8 g) até ficar homogêneo. O TGA mediu 51,7% em peso de calcita no sistema precursor de polímero líquido.

Sistemas precursores de polímero de epóxi líquido curado com anidrido adicionais

[00330] Uma série de sistemas precursores de polímero líquido experimentais foram preparados pela combinação de várias quantidades de sistemas precursores de polímero líquido contendo partícula, RS-5, e o curativo anidrido LS81K, conforme resumido na Tabela 7.

Tabela 7

I.D.	Precursor de Polímero Líquido	Quantidade (kg)	RS-5 (kg)	LS81K Curativo (kg)	Nanopartículas (% em peso)	Viscosidade (Pa•seg)
R-EX10	RS-6	0,45	1,12	1,30	8	1,73
R-EX11	RS-7	0,50	1,22	1,41	8	0,75

I.D.	Precursor de Polímero Líquido	Quantidade (kg)	RS-5 (kg)	LS81K Curativo (kg)	Nanopartículas (% em peso)	Viscosidade (Pa•seg)
R-CE-1	RS-8	0,45	1,14	1,34	8	0,68

[00331] Experimentos de pultrusão foram conduzidos de acordo com o Processo de Pultrusão com uma velocidade de linha de 38,1 cm/min. Os resultados obtidos com o uso de sistemas precursores de polímero líquido R-EX10, R-EX11, e R-CE1 estão resumidos na Tabela 8, junto com os resultados para R-EX8.

Tabela 8

Contagem de Estopa de Fibra		58	60	62	64	66
Volume de Fibra % (Base Úmida)		60,1%	62,2%	64,3%	66,4%	68,4%
Polímero Líquido	Calcita (% em peso)	Viscosidade (Pa•seg)	Força de Tração (Newton (kg-força))			
R-EX10	385 nm	1,73	755,1-3118,5 (77-318)	1353,3-2647,8 (138-270)	2177,1 (222)	--
R-EX11	285 nm	0,75	559,0-1127,8 (57-115)	794,3-980,7 (81-100)	980,7-1696,6 (100-173)	1490,6-1833,8 (152-187)
R-EX8	265 nm	0,73	--	608,0-912,0 (62-93)	921,8-1176,8 (94-120)	1657,3-2804,7 (169-286)
R-CE1	6 microns	0,68	--	19613,3 (2000)	--	--

Sistemas precursores de polímero líquido de vinil éter contendo nanopartículas

de sílica

[00332] Nanopartículas de sílica Nalco TX10693 (1500 g) foram adicionadas a uma jarra com um tamanho de um quarto de galão. 1-metóxi-2-propanol (1500 g), 3-(trimetóxi silil)propil metacrilato (A174, 8,30 g), e polialquilenó óxido alcóxi silano (SILQUEST A1230, 16,73 g) foram combinados em uma jarra separada. A mistura de 1-metóxi-2-propanol foi então adicionada ao sol de sílica aquosa durante a agitação. Um total de 13 jarras de um quarto foram feitas. As jarras foram aquecidas a 80°C durante 16 horas. As jarras foram então esvaziadas em placas de alumínio e secas a 100°C.

[00333] O precursor de polímero éster de vinila líquido VE-1398-5 (7643 g) foi colocado em uma caldeira de aço inoxidável de quatro litros. À caldeira contendo éster de vinila foi adicionado estireno (1320 g) e nitróxido de amina impedido (1,53 g). Um misturador Cowles (DISPERMAT CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EUA) foi fixado à caldeira e os conteúdos misturados. Sob misturação, a sílica com superfície modificada seca acima (5535 g) foi gradualmente adicionada à caldeira. Uma vez totalmente misturado, os conteúdos foram transferidos para outra caldeira de quatro litros fixada ao moinho horizontal (Netzsch LABSTAR) com 0,5 mm de meio YTZ usado a 90% de carregamento. A mistura de nanocompósito foi colocada para circular através do moinho durante 165 minutos com o uso de uma bomba peristáltica a 250 ml/min.

[00334] O sistema precursor de polímero líquido “RS-9” foi preparado pela adição de nanopartículas de sílica com superfície modificada resultante em precursor de polímero líquido éster de vinila a um frasco de fundo redondo de 1 L e com o uso de evaporação rotativa, o estireno foi removido até que a concentração final de estireno estivesse em 19,1% em peso, conforme medido por cromatógrafo gasoso. O TGA foi usado para determinar que o sistema precursor de polímero líquido resultante continha 39,1% em peso de sílica.

[00335] O éster de vinila VE-1398-5 (6500 g) foi colocado em uma caldeira de aço inoxidável de quatro litros. À caldeira contendo éster de vinila foi adicionado estireno (1721 g). O ligante A JAS (532 g) foi pré-aquecido a 90°C e então adicionado à caldeira. Um misturador Cowles (Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EUA) foi fixado à caldeira e os conteúdos misturados. Sob misturação, a nanocalcita SOCALI 31 (5318 g) foi gradualmente adicionada à caldeira. Uma vez totalmente misturado, os conteúdos foram transferidos para outra caldeira de quatro litros fixada ao moinho horizontal (Netzsch LABSTAR) com 0,5 mm de meio YTZ usado a 90% de carregamento. A mistura nanocompósita foi colocada para circular através do moinho durante cinco horas com o uso de uma bomba peristáltica a 250 ml/min.

[00336] As nanopartículas com superfície modificada resultantes ficaram dispersas no sistema precursor de polímero líquido e tinham um tamanho médio de partícula de 278 nm, e um tamanho de partícula de pico de 259 nm conforme medido pelo Procedimento de Tamanho de Partícula. A análise da partícula mostrou uma distribuição estreita de tamanho de partícula com quase todas (pelo menos 98% em volume) as partículas dentro deste pico.

[00337] O sistema precursor de polímero líquido “RS-10” foi preparado pela adição das nanopartículas resultantes ao precursor de polímero líquido de éster de vinila a um frasco de fundo redondo de 1 L e com o uso de evaporação rotativa, o estireno foi removido até que a concentração final de estireno estivesse em 18,9% em peso, conforme medido pelo cromatógrafo gasoso. O TGA mediu 42,7% em peso de calcita no sistema precursor de polímero líquido.

[00338] Um sistema precursor de polímero líquido de referência (“RS-REF2”) foi preparado pela combinação de 3,30 kg de precursor de polímero líquido de éster de vinila VE-1398-5 com 0,165 kg de argila ASP400.

[00339] Outro sistema precursor de polímero líquido de referência (“RS-

REF3”) foi preparado pela combinação de 1,97 kg de sistema precursor de polímero de éster de vinila líquido VE-1398-5 com 0,59 kg ASP400 de argila.

Sistemas precursores de polímero de éster de vinila líquido (“VE”)

[00340] Uma série experimental de sistemas precursores de polímero líquido foi preparada conforme resumido na Tabela 9. Os iniciadores (P-16, T-121, e T-C) foram combinados com estireno e adicionado juntos ao sistema precursor de polímero líquido.

Tabela 9

I.D.	Precursor de Polímero Líquido			Iniciadores				Nanopartículas	
	Sistema (kg)	VE (kg)	Estireno (kg)	P-16 (kg)	T-121 (kg)	T-C (kg)	I-P-24 (kg)	Fibra	Quantidade (% em peso)
R-CTL2	RS-REF2 (3,5)	0	0,16	0,01	0,02	0,01	0,033	--	0
R-EX12	RS-9 (0,36)	2,36	0,13	0,008	0,016	0,008	0,013	Sílica	4,9
R-EX13	RS-9 (1,01)	1,63	0,11	0,007	0,014	0,007	0,011	Sílica	14,1
R-CTL3	RS-REF3 (2,56)	0	0,40	0,008	0,012	0	0,020	--	--
R-EX14	RS-9 (2,70)	0	0,27	0,006	0,010	0	0,016	Sílica	35,6
R-EX15	RS-10 (2,70)	0	0,27	0,006	0,009	0	0,018	Calcita	38,9

Pultrusão de Fios Cilíndricos

[00341] Para exemplificar um fio de núcleo composto de polímero termofixo único na fabricação de um condutor de alta tensão entrelaçado com fios

de metal dúctil (por exemplo, alumínio) entrelaçados ao redor do fio de núcleo, um fio composto de polímero termofixo que tem um diâmetro de cerca de 6,35 mm (0,25 polegadas) foi fabricado. Esse núcleo de fio composto de polímero termofixo foi enrolado ao redor de um mandril de 40,6 cm (cerca de 16 polegadas) (cerca de 64 vezes o diâmetro do fio composto de polímero termofixo) sem ruptura. Isso demonstra o alto desempenho de flexão dos fios compostos termofixos produzidos de acordo com os métodos da presente descrição.

[00342] A fabricação de fios compostos de polímero termofixo foi conduzida de acordo com o Processo de Pultrusão descrito acima, exceto que ambas as fibras de grafite 12K e 24K de estopa (fibra GRAFIL 34-700 de Grafil Inc.) foram incorporadas. Até 28 estopas das fibras de 24K foram usadas para alcançar aproximadamente 58,5% em volume de fibra (base úmida) nos fios compostos. Para volume de fibra maiores que 58,5% em volume, estopas de 12K adicionais da fibra de grafite GRAFIL 34-700 foram adicionadas individualmente até que o volume de fibra alcançasse até um máximo de 65,8%, em volume (base úmida). As fibras adicionais foram adicionadas como estopas de 12K para minimizar as perturbações do processo nas operações de guia e emenda. Os resultados obtidos com o uso de R-CTL2, e sistemas precursores de polímero líquido de R-CTL3 assim como sistemas precursores de polímero líquido experimentais R-EX12 através de R-EX15 são resumidos na Tabela 10.

Tabela 10

Resina	Nanopartículas		Viscosidad	Fibra de Grafite			Velocidad	Força de
I.D.	Fibra	Quantidad e (%) em peso)	(Pa•seg)	Estopa	Contagem	Volum e de Fibra (%)	(cm/min)	Tração (Newton (kg-força))

Resina	Nanopartículas		Viscosidad	Fibra de Grafite			Velocidad	Força de
I.D.	Fibra	Quantidade (%) em peso)	(Pa•seg)	Estopa	Contagem	Volumen de Fibra (%)	(cm/min)	Tração (Newton (kg-força))
R-CTL2	--	0	1,44	12K	58	60,1	38,1	1167,0-1235,6 (119-126)
R-EX12	Sílica	4,9	1,50	12K	58	60,1	38,1	264,8-333,4 (27-34)
					60	62,2	38,1	372,7-519,8 (38-53)
R-EX13	Sílica	14,1	2,16	12K	60	62,2	38,1	323,6-353,0 (33-36)
							50,8	402,1-431,5 (41-44)
							63,5	451,1-2677,2 (46-273)
R-CTL3	--	0	0,98	24K	28	58,2	38,1	1873,1-2363,4 (191-241)

Resina	Nanopartículas		Viscosidad	Fibra de Grafite			Velocidad	Força de
I.D.	Fibra	Quantidade (% em peso)	(Pa•seg)	Estopa	Contagem	Volumen de Fibra (%)	(cm/min)	Tração (Newton (kg-força))
R-EX14	Sílica	35,6	1,75	24K*	28	58,2	38,1	39,2-107,9 (4-11)
					30	62,7	38,1	147,1-166,7 (15-17)
					31,5	65,8	38,1	264,8-343,2 (27-35)
R-EX15	Calciata	38,9	1,71	24K*	28	58,2	38,1	147,1-284,4 (15-29)
					30	62,7	38,1	872,8-931,6 (89-95)
					30,5	63,7	38,1	931,6-951,2 (95-97)

(*) 28 estopas de fibras de 24K foram combinadas com estopas de fibras de 12K. Cada estopa de fibras de 12K é relatada como estopas com 0,5 de fibras de 24K.

[00343] Experimentos de pultrusão foram conduzidos de acordo com o Processo de Pultrusão, exceto que as fibras de vidro HYBON 2026 foram usadas em vez das fibras grafite. Vinte e oito estopas de fibras de vidro foram usadas para alcançar aproximadamente 51,2% em volume de fibra (base úmida) nos fios compostos. Os testes foram rodados com o uso de R-CTL3, R-EX14, e R-EX15 em 40,6 cm/minuto. A força de tração para R-CTL3 (nenhuma nanopartícula) foi de 80,4 a 115,7 N (força de 8,2 a 11,8 kg). Quando as nanopartículas de sílica (R-EX14) ou nanopartículas de calcita (R-EX-15) estavam presentes no precursor de polímero líquido de éster de vinila, a força de tração foi tão baixa que nenhuma leitura pode ser obtida.

[00344] Imagens de amostras de barra polidas preparadas com o uso de precursor de polímero líquido R-EX12 e 58 estopas de fibras de grafite de 12K foram obtidas com o uso de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 5A ilustra uma seção transversal dessa amostra em uma ampliação de 5000x mostrando as partículas adequadamente dispersas no precursor de polímero líquido circundando as fibras. Em uma ampliação de 15.000x, a Figura 5B ilustra adicionalmente a distribuição uniforme de nanopartículas por todo o precursor de polímero líquido curado entre as fibras.

[00345] A Figura 5C é uma imagem de MEV de outra barra de compósito de polímero termofixo pultrudido exemplificadora contendo uma pluralidade de partículas que têm um diâmetro mediano de um micrômetro ou menor dispersas de maneira substancialmente uniforme por toda a matriz de compósito polimérico. A Figura 5D é uma imagem de MEV de maior ampliação da barra de compósito de polímero termofixo pultrudido exemplificador de Figura 5C.

Nanopartículas com superfície modificada

[00346] Nanopartículas de sílica com superfície modificada foram preparadas pela colocação de 1,692 partes em peso de nanopartícula de sílica

NALCO 2329K em método sol (40,9%, em peso de 70-95 nm de sílica em uma dispersão aquosa) em um vaso de mistura de aço inoxidável de cabeça aberta e 1 parte em peso de 1-metóxi-2-propanol foi adicionado vagarosamente durante a agitação. Então, 0,0198 parte, em peso, de trimetóxi fenil silano foi adicionado vagarosamente à mistura. A mistura foi submetida a agitação com uma hélice acionada pneumaticamente durante 30 minutos, e então o Procedimento de Reator Hidrotérmico foi usado. O sol resultante (SOL-3) continha 25,4 por cento, em peso, de sílica com superfície modificada em uma mistura de água e metóxi propanol.

[00347] Nanopartículas de sílica com superfície modificada foram preparadas pela colocação de 0,724 parte, em peso, de sol de nanopartícula de sílica NALCO 2327 (41,9%, em peso, de 10-40 nm de sílica em uma dispersão aquosa) em um vaso de mistura de aço inoxidável de cabeça aberta e 1 parte, em peso, de 1-metóxi-2-propanol foi adicionado vagarosamente durante agitação. Então, 0,0236 parte, em peso, de trimetóxi fenil silano foi adicionado vagarosamente à mistura. A mistura foi submetida à agitação com uma hélice acionada pneumaticamente durante 30 minutos, e então o Procedimento de Reator Hidrotérmico foi usado. O sol resultante (SOL-4) continha 17,2 por cento, em peso, de sílica com superfície modificada em uma mistura de água e metóxi propanol.

[00348] Um outro sistema precursor de polímero líquido ("RS-11") foi preparado pela adição de 5,362 partes, em peso, de SOL-3, 0,879 partes, em peso, de SOL-4, 1,0 partes, em peso, de 1-metóxi-2-propanol, e 1,546 partes, em peso, de Lindoxy 190 a uma caldeira de 380 Litros com agitação formando uma mistura de alimentação. A caldeira foi mantida a 25°C e os componentes foram agitados durante um mínimo de 14 horas.

[00349] A mistura foi rodada através do Procedimento Evaporador de Filme Untado com a exceção de que a taxa de alimentação foi de 66 kg/hora, a temperatura de vapor d'água da Zona 4 foi de 125°C, e a temperatura do produto

resultante (RS-11) na saída do EFU foi 108°C. O sistema precursor de polímero líquido RS-11 teve um conteúdo de sílica de 49,1%, em peso, conforme determinado por TGA.

[00350] O RS-11 foi combinado com Lindride 25K e Lindride 252V em uma caneca de mistura DAC (Flacktek, Landrum, SC, EUA) e misturado em um Misturador DAC 600 SpeedMixer (Flacktek, Landrum, SC, EUA) em 2350 rpm durante 45 para produzir blendas adequadamente dispersas. Essas blendas foram degaseificadas a vácuo durante 3 a 5 minutos antes de serem derramadas em moldes adequados para os testes de tração de resina líquida, análise mecânica dinâmica (AMD), e resistência à fratura. As amostras foram curadas em um forno de ar compelido durante 2 horas a 90°C, seguido por 3 horas a 150°C e 6 horas a 190°C. Os valores de módulo resultantes estão resumidos na Tabela 11.

Tabela 11

Exemplo ID	Precursor de Polímero Líquido (g)	Lindride 25K (g)	Lindride 252V (g)	Quantidade de Sílica (%) em peso	Módulo (MPa (ksi))	KIC (MPa ^a m ^{1/2})
R-CTL4	Lindoxy 190 (120)	0	192,07	0	4,6 (302)	0,70
R-EX16	RS-11 (180)	43,72	89,95	28,3%	8,0 (525)	0,94

Processo de Pultrusão

[00351] Experimentos de Pultrusão foram conduzidos em uma máquina de pultrusão comercial. Sessenta estopas de fibra de grafite 12K (fibra GRAFIL 34-700 de Grafil Inc.) foram montadas em um urdideira sem mancais e nenhum dispositivo de tensionamento externo. Conforme resumido na Tabela 13, 58 a 66 estopas de fibras de grafite foram puxadas da urdideira e guiadas para um banho de precursor de polímero líquido aberto contendo um sistema precursor de polímero líquido. As fibras molhadas foram puxadas através de um molde, com a remoção do excesso de volume na entrada do molde. A seção de prensão

consistiu em blocos de tração recíprocante usados para puxar compósito polimérico reforçado com fibra e completamente curado em uma velocidade de linha de 20,3 cm por minuto. As partes acabadas foram cortadas no comprimento com uma serra de corte.

[00352] O molde tinha 91 cm de comprimento e uma seção transversal retangular medindo 1,32 cm de largura por 0,33 de altura. O molde tinha um zona de aquecimento ajustada em 138°C seguida de uma segunda zona ajustada em 149°C. Após o molde, havia um aquecedor de 122 cm de comprimento com ar à temperatura de 127°C a 188°C. As forças de tração resultantes são listadas na Tabela 12.

[00353] A R-EX17 foi feita pela mistura de RS-11 (2,12 kg) com Lindride 25K (0,51 kg) e Lindride 252V (1,05 kg).

Tabela 12

Estopa de Fibra 12K (Contagem)			58	60	62	64	66	68
Volume de Fibra % (Base úmida)			60,1%	62,2%	64,3%	66,4%	68,4%	70,5%
Sistema de Resina	Sílica (%) em peso)	Viscosidade (Pa•seg)	Força de Tração (Newton (kg-força))					
R-EX17	27,0	1,42 (a 32,2°C)	---	----	284,4 (29)	617,8 (63)	2098,6 (214)	--

[00354] As partes foram cortadas no comprimento apropriado para obter um cisalhamento de feixe curto e teste de flexão. As partes foram então curadas posteriormente durante 1 hora a 200°C antes do teste. Algumas das partes permaneceram no forno a 200°C durante 100 horas. Os valores de módulo de flexão resultantes, resistência à flexão e resistências a cisalhamento de feixe curto estão resumidas na Tabela 13.

Tabela 13

Resina ID	Volume de Fibras (%)	Horas Envelhecidas @ 200°C (hrs)	Tg (°C)	Módulo de Flexão (MPa (ksi))	Resistência à Flexão (MPa (ksi))	Estiramento de Flexão (%)	Resistência a Cisalhamento de Feixe Curto (MPa (psi))
R-EX-17	64,3	1	251	299,9 (19,733)	3,4 (225,4)	1,18	99,8 (14,479)
R-EX-17	68,4	1	237	315,0 (20,722)	3,6 (238,3)	1,17	101,7 (14,745)
R-EX-17	68,4	100	256	332,3 (21,861)	3,8 (250,8)	1,19	102,4 (14,849)

[00355] Experimentos de Pultrusão foram conduzidos em uma máquina de pultrusão comercial. Sessenta e oito estopas de fibra de grafite 12K (GRAFIL 34-700 fibra de Grafil Inc.) foram montadas em uma urdideira sem mancais e sem dispositivo de tensionamento externo. Conforme resumido na Tabela 15, 44 a 47 estopas de fibra de grafite foram puxadas da urdideira e guiadas para um banho de precursor de polímero líquido aberto contendo um sistema precursor de polímero líquido. As fibras molhadas foram puxadas através de um molde, com a remoção do excesso de volume ocorrendo na entrada do molde. A seção de prensão consistiu em blocos de tração reciprocante usados para puxar o compósito polimérico com fibra reforçada e completamente curado resultante em velocidade de linha de 15,2 a 20,3 cm por minuto. As partes acabadas foram cortadas no comprimento com uma serra de corte.

[00356] O molde tinha 121,9 cm de comprimento e tinha uma seção transversal circular medindo 0,64 cm (0,25 polegadas) de diâmetro. O molde tinha uma primeira zona de aquecimento a 138°C seguida de uma segunda zona variando de 149°C a 204,4°C. As forças de tração resultante estão listadas na

Tabela 14.

Tabela 14

Estopa de Fibra 12K (Contagem)			44	45	46	47
Volume de Fibra % (Base Úmida)			62,2%	63,7%	65,1%	66,5%
Sistema de Resina	Sílica (% em peso)	Viscosidade (Pa•seg)	Força de Tração (MPa (kg-força))			
R-EX18	27,0	4,7 (a 17,7°C)	578,6 (59)	961,1 (98)	559,0 (57)	559,0 (57)
R-EX19	8,50	1,94 (a 18°C)	---	----	39	----

[00357] R-EX18 foi feito pela mistura de RS-11 (2,12 kg) com Lindride 25K (0,51 kg) e Lindride 252V (1,06 kg).

[00358] R-EX19 foi feito pela mistura de RS-11 (0,45 kg) com Lindride 25K (0,46 kg), Lindride 252V (0,94 kg) e Lindoxy 190 (0,75 kg).

Exemplo Profético 1

[00359] Um fio composto revestido com polímero pode ser produzido por extrusão termoplástica, através da qual um fluoroplástico (como DYNEON THV 500 G Z ou DYNEON THV 815 G Z, disponível junto à empresa 3M, St. Paul, MN, EUA) pode ser extrudado através de um molde anular (ou outra conformada especificamente) em conjunto com uma pultrusão ou em um processo separado em um fio composto pultrudido. No caso da resina de matriz ser uma resina de matriz curável, o processo pode ser feito mais vantajosamente em conjunto com a etapa de pultrusão enquanto a matriz está sendo curada, mas não completamente curada. Um processo alternativo pode incluir a aplicação de um promotor de ligação que seria aplicado à superfície de fio de matriz antes do revestimento por extrusão termoplástica.

Exemplo Profético 2

[00360] Um fio composto revestido com polímero pode ser produzido por soldagem termoplástica através da qual um fluoroplástico (como DYNEON THV 500 G Z ou DYNEON THV 815 G Z, disponível junto à empresa 3M, St. Paul, MN) pode ser aplicado enrolando um filme, fita, perfil de encaixe, tubo de fenda ou outra forma de termoplástico em conjunto com uma pultrusão ou em um processo separado em um fio composto pultrudido. O processo de soldagem pode ser então empregado para formar uma camada de termoplástico contínua circundando o fio da matriz. No caso da resina de matriz ser uma resina de matriz curável, o processo pode ser feito mais vantajosamente em conjunto com a etapa de pultrusão enquanto a matriz está sendo curada, mas não completamente curada. Um processo alternativo pode incluir a aplicação de um promotor de ligação que seria aplicado à superfície do fio de matriz antes do revestimento termoplástico.

[00361] A referência, no decorrer desse relatório descritivo a “uma modalidade,” “certas modalidades,” “uma ou mais modalidades” ou “uma modalidade”, incluindo ou não o termo “exemplificador” precedendo o termo “modalidade,” significa que uma característica, estrutura, material, ou característica particular descrita em conjunto com a modalidade é incluída em pelo menos uma modalidade de certas modalidades exemplificadoras da presente descrição. Dessa forma, as aparências das expressões como “em uma ou mais modalidades,” “em certas modalidades,” “em uma modalidade” ou “em uma modalidade” em vários lugares no decorrer desse relatório descritivo não são necessariamente se referindo à mesma modalidade de certas modalidades exemplificadoras da presente divulgação. Além disso, as características específicas, estruturas, materiais, ou características podem ser combinadas de qualquer maneira adequada em um ou mais modalidades.

[00362] Enquanto o relatório descritivo descreveu em detalhes certas

modalidades exemplificadoras, será apreciado que os versados na técnica, com alcance e entendimento sobre o anteriormente mencionado, podem prontamente conceber alterações, variações e equivalentes destas modalidades. Consequentemente, deve-se compreender que esta invenção não está necessariamente limitada às modalidades ilustrativas apresentadas anteriormente neste documento. Em particular, para uso na presente invenção, a recitação de intervalos numéricos por seus pontos extremos destina-se a incluir todos os números contidos nesse intervalo (por exemplo, de 1 a 5 inclui 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4 e 5). Além disso, fica suposto que todos os números usados na presente invenção podem ser modificados pelo termo “sobre”.

[00363] Além disso, todas as publicações e patentes aqui mencionadas estão aqui incorporadas a título de referência integralmente, na mesma extensão como se cada publicação ou patente individual fosse específica e individualmente indicada como sendo incorporada por referência. Diversas modalidades exemplificadoras foram descritas. Essas e outras modalidades estão no escopo das reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Método **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

impregnar uma pluralidade de fibras contínuas com uma matriz de compósito polimérico compreendendo um precursor polimérico líquido e uma pluralidade de partículas uniformemente dispersa ao longo do precursor polimérico líquido, em que a pluralidade de partículas tem um diâmetro mediano de um micrômetro ou menos como medido por difração a laser, e em que a pluralidade de partículas compreende partículas de sílica tendo um núcleo compreendendo um óxido metálico e/ou sílica e uma superfície de sílica, partículas de calcita, ou combinação destas;

puxar as fibras impregnadas com a matriz de compósito polimérico através de um molde;

curar o precursor polimérico líquido para formar um polímero curado e solidificar pelo menos parcialmente a matriz de compósito polimérico no molde, formando assim um filamento de fio compósito de polímero termofixo contínuo; e

circundar o filamento de fio compósito de polímero termofixo contínuo com um envoltório resistente à corrosão.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a pluralidade de partículas compreende partículas modificadas por superfície reativa que compreendem adicionalmente um núcleo de nanopartícula e um agente de modificação de superfície reativa associado ao núcleo de nanopartículas, e

em que a etapa de curar o precursor de polímero líquido é alcançada pela reação do precursor polimérico líquido com o agente de modificação de superfície reativa.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que solidificar pelo menos parcialmente a matriz de compósito polimérico no molde compreende reticular o precursor de polímero líquido.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3,

CARACTERIZADO pelo fato de que compreende adicionalmente pós-cura do precursor de polímero líquido após solidificar pelo menos parcialmente a matriz de compósito polimérico no molde para formar o filamento de fio compósito.

5. Fio compósito de polímero termofixo **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

uma pluralidade de fibras contínuas embutidas em uma matriz de compósito polimérico solidificado e formando um filamento contínuo, em que a matriz de compósito polimérico solidificado compreende adicionalmente um polímero termofixo formado pela cura de um precursor de polímero líquido a partir de um estado líquido, e uma pluralidade de partículas uniformemente dispersa ao longo do precursor de de polímero líquido, em que, adicionalmente, a pluralidade de partículas tem um diâmetro mediano de um micrômetro ou menos como medido por difração a laser, e em que a pluralidade de partículas compreende partículas de sílica tendo um núcleo compreendendo um óxido metálico e/ou sílica e uma superfície de sílica, partículas de calcita, ou combinação destas; e

um envoltório resistente à corrosão que circunda o filamento contínuo.

6. Fio compósito de polímero termofixo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a pluralidade de partículas compreende partículas com superfície modificada que compreendem adicionalmente um núcleo de nanopartícula e um agente modificador de superfície associado com o núcleo da nanopartícula e reagido com o precursor de polímero líquido.

7. Fio compósito de polímero termofixo, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a pluralidade de partículas tem um diâmetro mediano não superior a 250 nm.

8. Fio compósito de polímero termofixo, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a pluralidade de fibras contínuas compreende adicionalmente uma pluralidade de superfícies de fibras, e em que a

pluralidade de partículas não contata a pluralidade de superfície de fibras.

9. Fio compósito de polímero termofixo, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a matriz de compósito polimérico solidificado compreende um polímero reticulado.

10. Fio compósito de polímero termofixo, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polímero termofixo formado pela cura de um precursor de polímero a partir de um estado líquido exibe uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 150 °C, como determinado a partir do pico da curva de tangente delta medido por Análise Mecânica Dinâmica em um modo cantilever duplo a uma frequência de 1 Hertz e uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto.

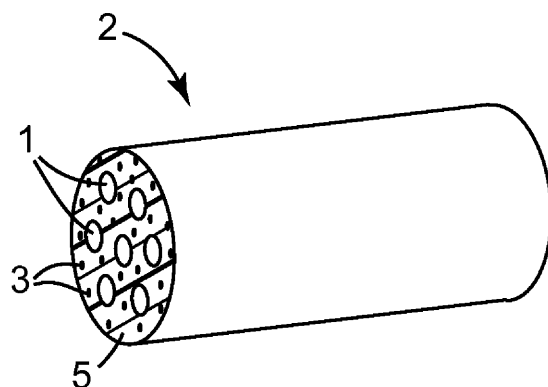
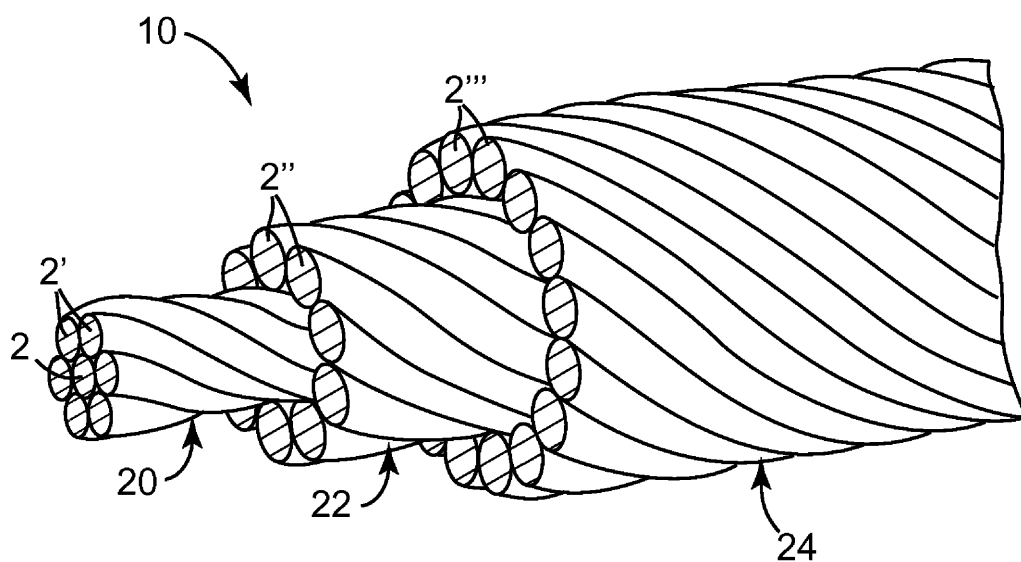
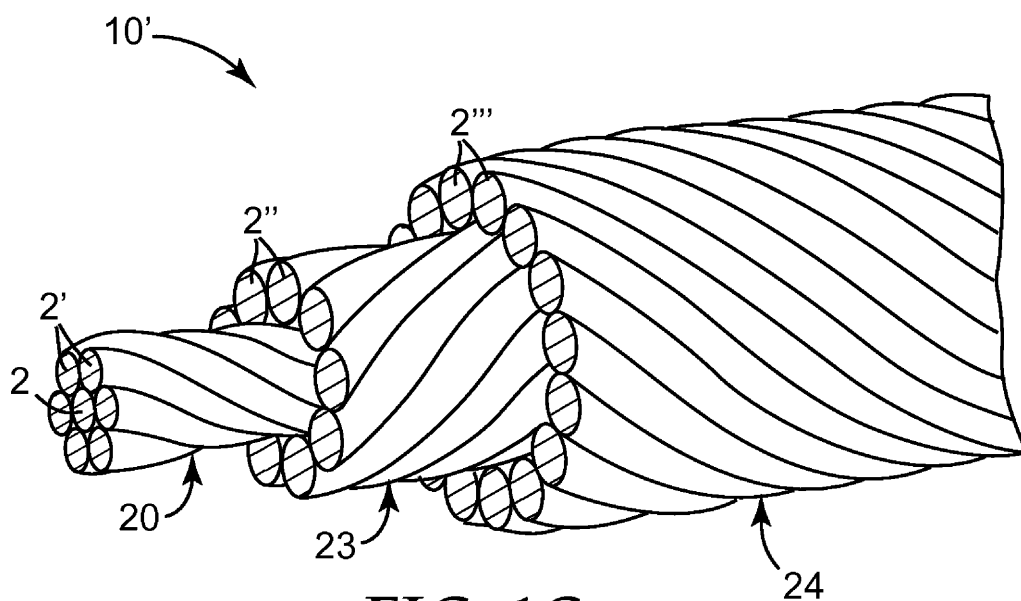
11. Fio compósito de polímero termofixo, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polímero termofixo formado pela cura de um precursor de polímero a partir de um estado líquido compreende pelo menos uma resina epóxi, uma resina de éster de vinila, uma resina de poli-imida, uma resina de poliéster, uma resina de éster cianato, uma resina fenólica, uma resina bis-maleimida, ou uma combinação destas.

12. Fio compósito de polímero termofixo, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a pluralidade de partículas compreende pelo menos um agente modificador de superfície associado com uma superfície das partículas.

13. Fio compósito de polímero termofixo, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a pluralidade de partículas compreende partículas de sílica, partículas de calcita, ou combinações das mesmas.

14. Cabo entrelaçado **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende pelo menos um fio compósito de polímero termofixo, conforme definido na reivindicação 5 ou 6, em que o cabo entrelaçado é compreendido de:

um fio de núcleo definindo um eixo longitudinal central;
uma primeira pluralidade de fios entrelaçados ao redor do fio de núcleo; e
uma segunda pluralidade de fios entrelaçados ao redor de uma primeira pluralidade de fios.

**FIG. 1A****FIG. 1B****FIG. 1C**

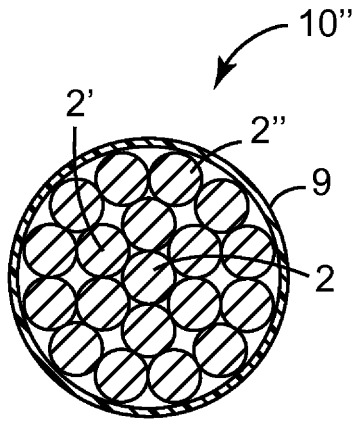


FIG. 2A

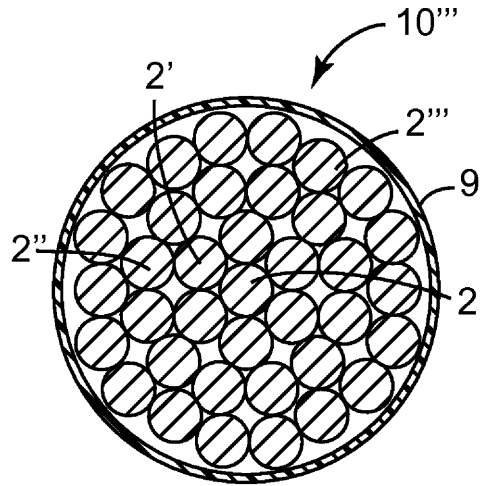


FIG. 2B

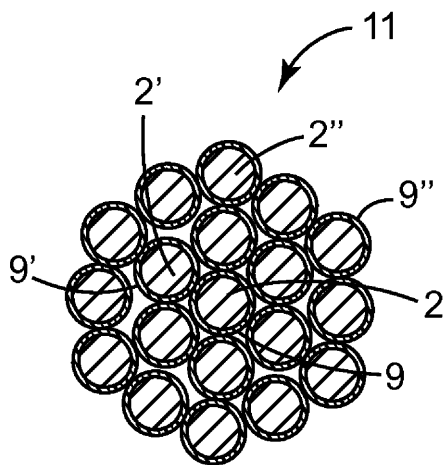


FIG. 2C

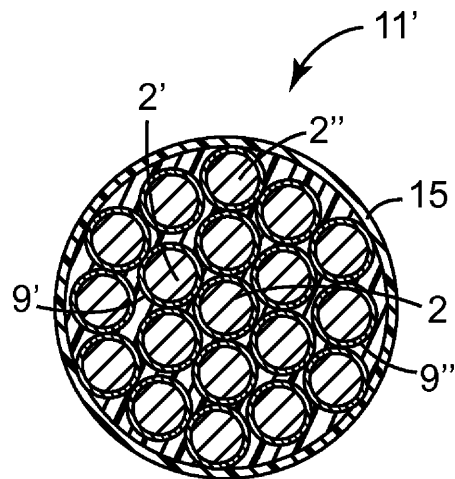


FIG. 2D

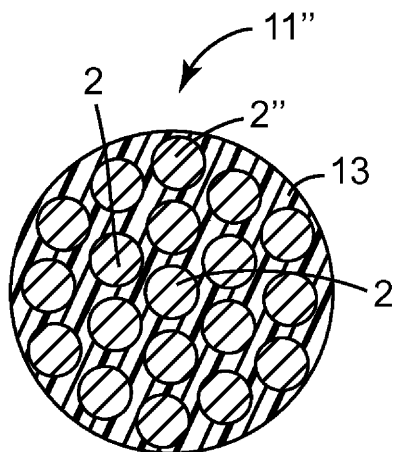


FIG. 2E

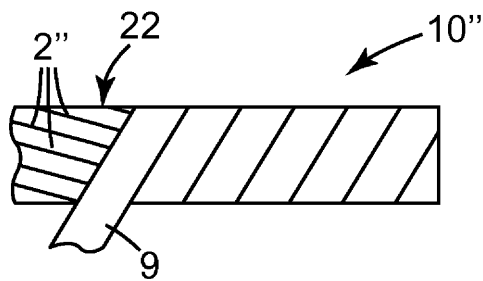


FIG. 2F

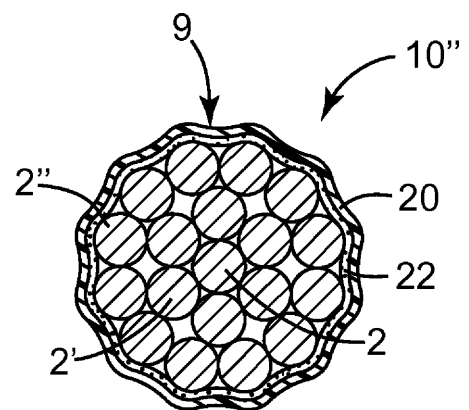


FIG. 2G

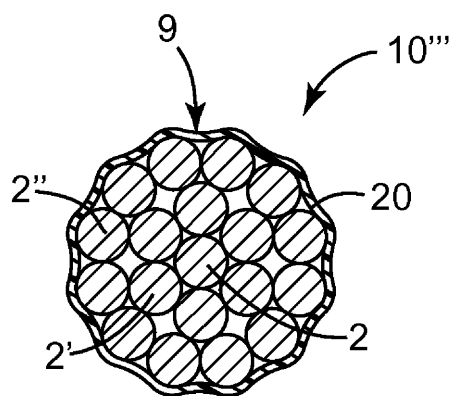


FIG. 2H

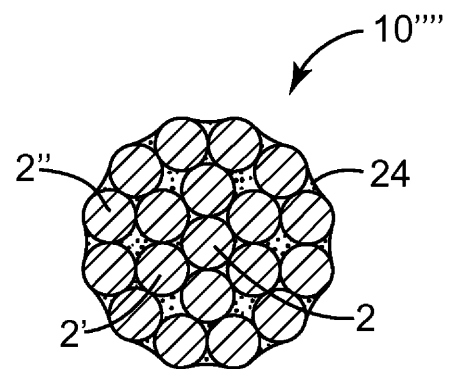


FIG. 2I

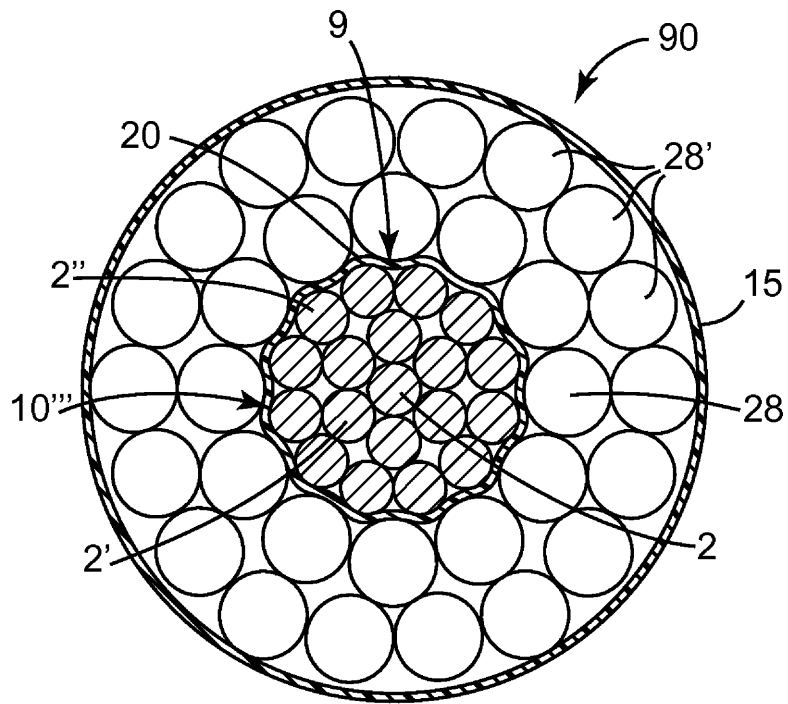


FIG. 3A

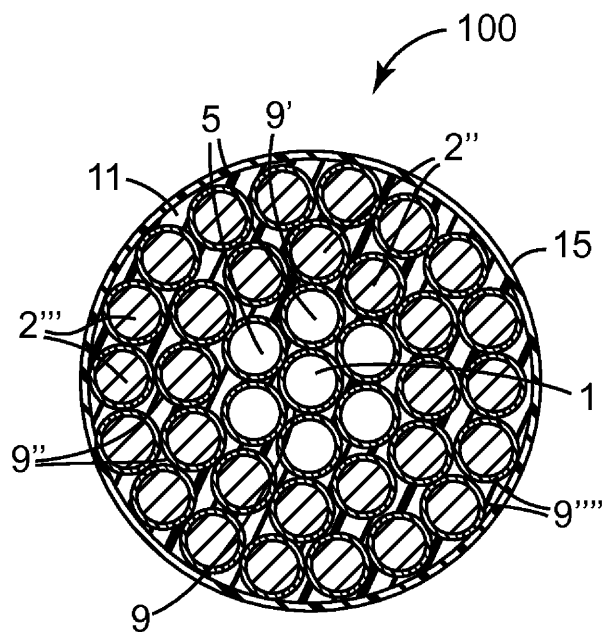
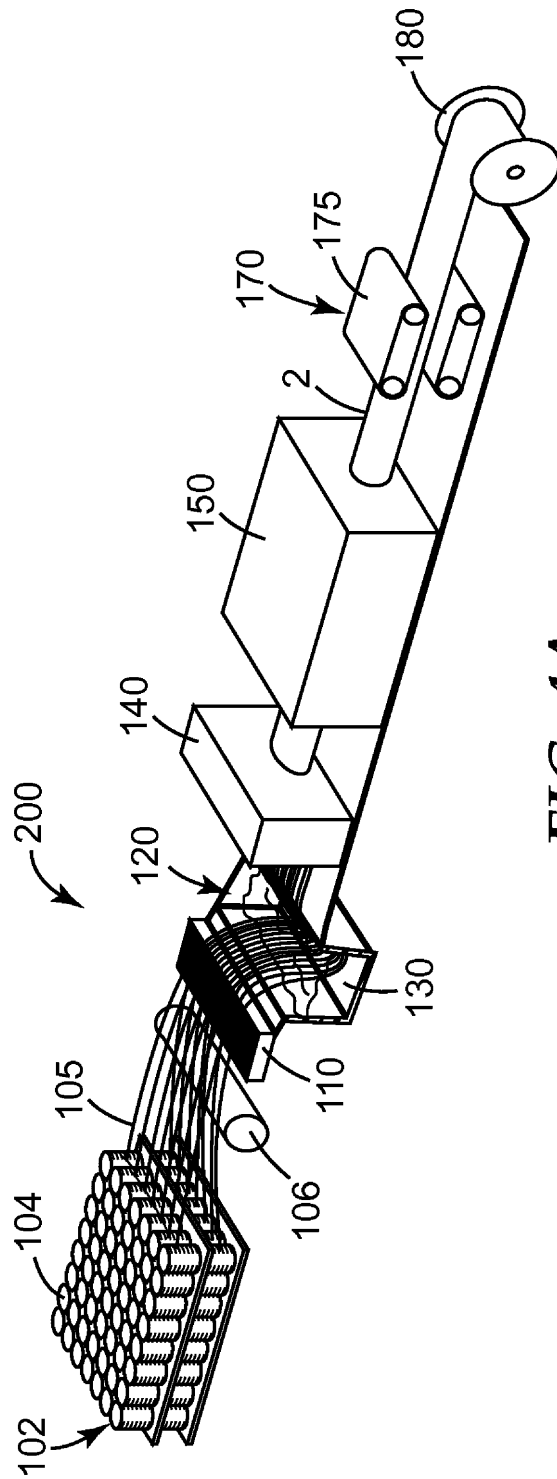


FIG. 3B

**FIG. 4A**

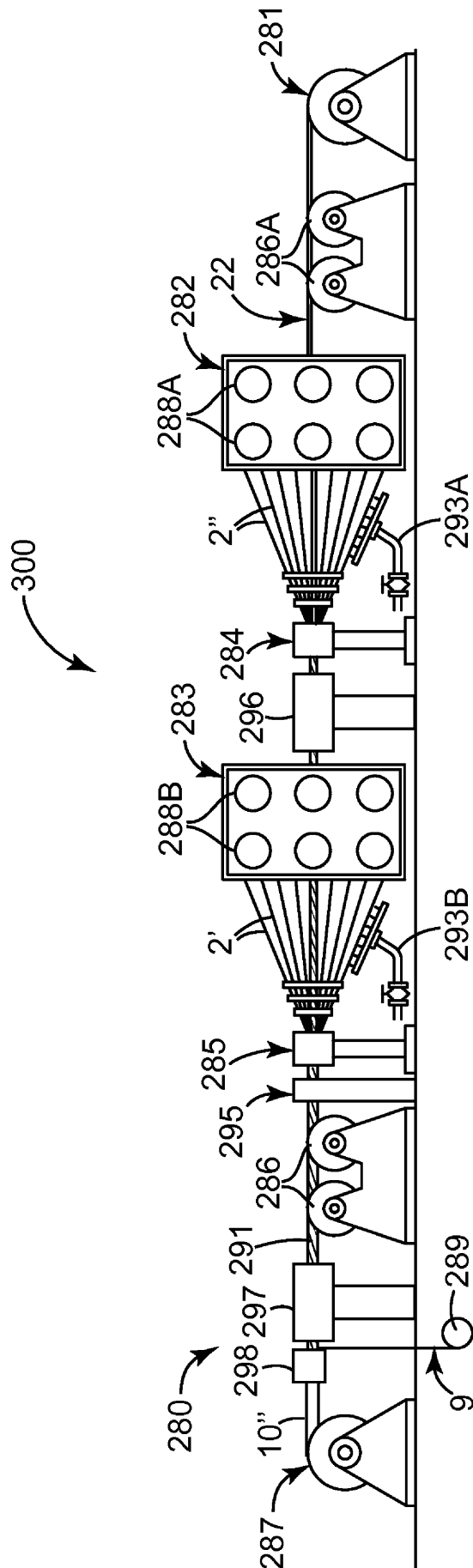


FIG. 4B

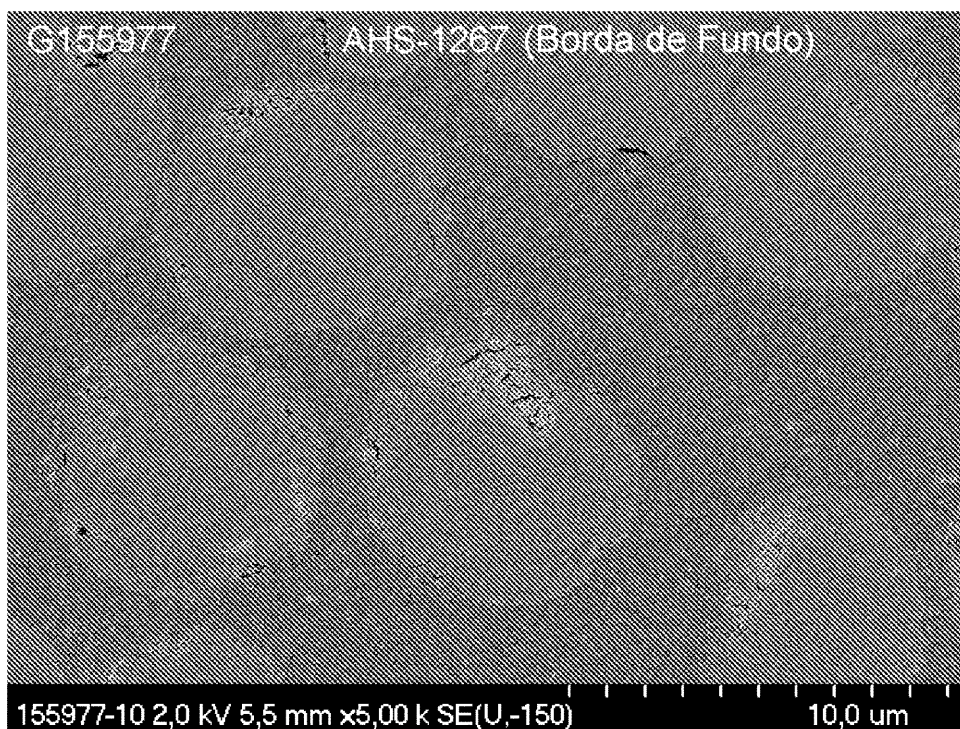


FIG. 5A

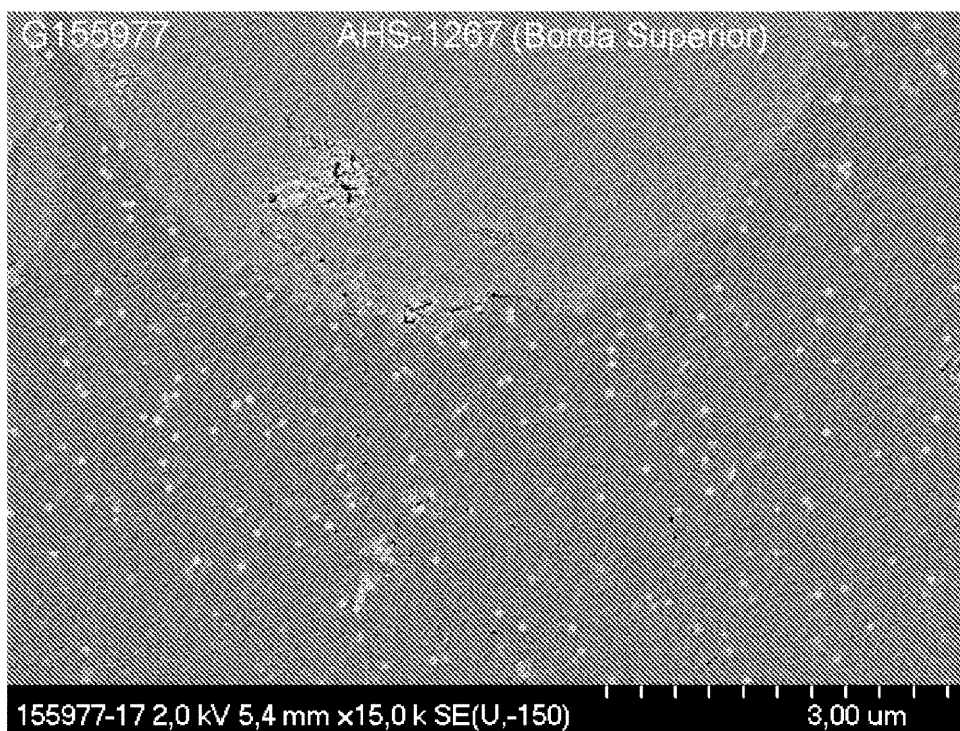


FIG. 5B

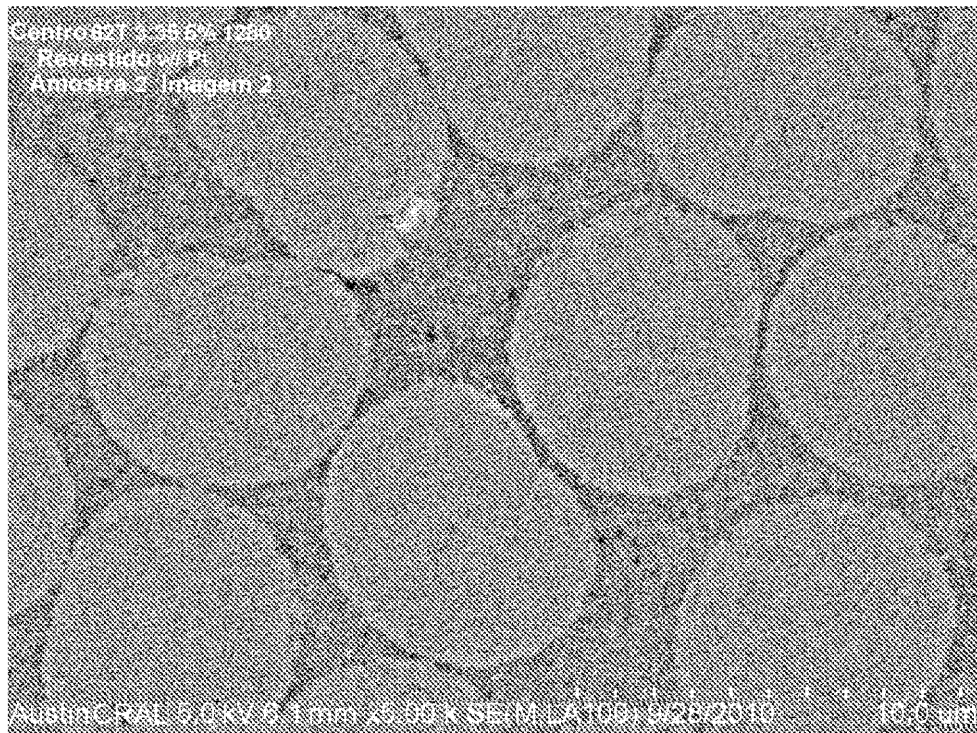


FIG. 5C

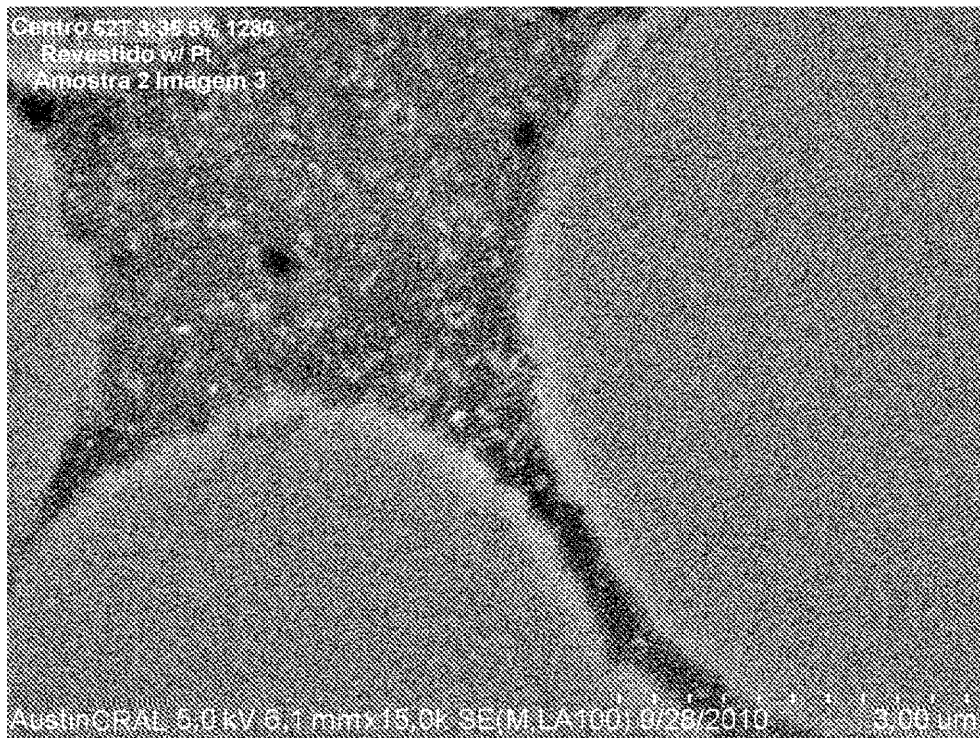


FIG. 5D