



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

(11) PI 1013929-0 B1



(22) Data do Depósito: 07/05/2010

(45) Data de Concessão: 25/06/2019

(54) Título: PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM SUBSTRATO FIBROSO

(51) Int.Cl.: C08J 5/00; C08J 5/04; D06M 15/19; D06M 15/37; D06M 15/55.

(30) Prioridade Unionista: 12/05/2009 FR 0953135; 20/08/2009 US 61/235475; 31/12/2009 FR 0959684.

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE.

(72) Inventor(es): PATRICE GAILLARD; ALEXANDER KORZHENKO.

(86) Pedido PCT: PCT FR2010050892 de 07/05/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/130930 de 18/11/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 10/11/2011

(57) Resumo: PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM SUBSTRATO FIBROSO A invenção refere-se a um substrato fibroso como os tecidos, os feltros, os panos não tecidos podendo se apresentar sob a forma de faixas, mantas, trançados, o referido substrato sendo pré-impregnado por um polímero orgânico ou uma mistura de polímeros orgânicos contendo nanotubos de carbono (NTC). A invenção tem também por objeto um processo de fabricação do referido substrato, e as suas diferentes utilizações para a fabricação de peças mecânicas 3D.

“PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM SUBSTRATO FIBROSO”

[0001] A invenção refere-se a um substrato fibroso, a um processo de fabricação e às utilizações de tal substrato fibroso.

[0002] Entende-se por substrato fibroso, os tecidos, os feltros, os panos não tecidos que podem apresentar-se sob a forma de faixas, mantas, trançados, mechas ou pedaços.

[0003] Um substrato fibroso comporta uma montagem de uma ou várias fibras. Quando as fibras são contínuas, a sua montagem constitui tecidos. Quando as fibras são curtas, a sua montagem constitui um substrato de tipo feltros ou panos não tecidos.

[0004] As fibras susceptíveis de constituir um substrato fibroso podem ser fibras de carbono, fibras de vidro, fibras à base de polímeros, fibras vegetais sozinhas ou em mistura.

[0005] Entre as fibras à base de polímero, podem-se citar as fibras de polímero orgânico como as fibras de polímero termoplástico ou as fibras de polímero termoendurecível.

[0006] Interessa-se na presente invenção aos materiais compósitos leves que permitem a fabricação de peças mecânicas tendo uma estrutura susceptível de ter 3 dimensões e possuindo propriedades de boa resistência mecânica, térmica e capazes de evacuar cargas eletrostáticas, ou seja, propriedades compatíveis com a fabricação de peças no domínio da mecânica, da aeronáutica e náutica.

[0007] É conhecido de utilizar tecidos resistentes ao calor pré-impregnados com uma resina para realizar uma matriz termicamente isolante a fim de assegurar a proteção térmica de dispositivos mecânicos submetidos a temperaturas elevadas, como pode ser o caso no domínio da aeronáutica ou do automóvel. Pode-se fazer referência à patente EP 0.398.787 que descreve uma camada de proteção térmica compreendendo um tecido refratário, destinado a proteger a virola de uma câmara de motor estado-reator. Além da complexidade de realização desta camada de proteção térmica, o tecido refratário imerso nesta camada preenche apenas a função de blindagem térmica.

[0008] Têm-se igualmente recurso desde alguns anos a fibras compósitas para fabricar, notadamente, diversas peças aeronáuticas ou automóveis. Estas fibras compósitas que são caracterizadas por boas resistências termomecânicas e químicas, são constituídas de um reforço filamentar formando a armadura, destinadas a distribuir os esforços de resistência à tração, à flexão ou à compressão, para conferir em certos casos uma proteção química ao material e dar ao mesmo a sua forma.

[0009] Pode-se, por exemplo, fazer referência ao pedido de patente FR 07 04620 publicado sob o nº 2.918.081 de 02 de Janeiro de 2009 que descreve um processo de impregnação de fibras contínuas por uma matriz polimérico compósita contendo um polímero termoplástico.

[0010] Os processos de fabricação de peças compósitas a partir destas fibras revestidas compreendem diversas técnicas como, por exemplo, a moldagem por contato, a moldagem por projeção, a formação de dobras autoclavada ou a moldagem de baixa pressão.

[0011] Uma técnica para realizar peças ocas é a denominada enrolamento filamentar, que consiste em impregnar as fibras secas de uma resina depois em enrolar as mesmas sobre um mandril formado de armaduras e de forma adaptada à peça a fabricar. A peça obtida por enrolamento é endurecida depois por aquecimento. Outra técnica, destinada a realizar placas ou cascos, consiste em impregnar os tecidos de fibras depois pressionar os mesmos em um molde a fim de consolidar o compósito estratificado obtido.

[0012] Pesquisas foram efetuadas a fim de otimizar a composição da resina de impregnação de modo que seja suficientemente líquida para impregnar as fibras, sem, contudo a gerar escorrimientos quando as fibras são retiradas do banho.

[0013] Assim foi proposta uma composição de impregnação contendo uma resina termoendurecível (como uma resina epóxido, por exemplo, o diglicidil éter de bisfenol A, associado a um agente endurecedor) combinada com um agente regulador de reologia particular, miscível com a referida resina, de tal maneira que a composição tenha um comportamento newtoniano em alta temperatura (40 a

150°C). O agente regulador de reologia é preferivelmente um polímero de blocos compreendendo pelo menos um bloco compatível com a resina, como homopolímero de metacrilato de metila ou um copolímero de metacrilato de metila com notadamente dimetilacrilamida, um bloco incompatível com a resina, constituído, por exemplo, de monômeros 1,4-butadieno ou acrilato de n-butila, e eventualmente um bloco poliestireno. Em variante, o agente regulador de reologia pode compreender dois blocos incompatíveis entre si e com a resina, como um bloco poliestireno e um bloco polibutadieno-1,4.

[0014] Se esta solução permite efetivamente remediar os inconvenientes da arte anterior devido ao caráter newtoniano da composição e de sua viscosidade adaptada ao revestimento em alta temperatura, bem como o seu caráter pseudoplástico em baixa temperatura, é limitada a obtenção de compósitos à base de resina termoendurecível.

[0015] Outra solução empregando uma composição de revestimento termoplástico consiste em revestir as fibras de polieteréter cetona (PEEK), poli(sulfeto de fenileno) (PPS) ou polifenilssulfona (PPSU), por exemplo.

[0016] A técnica descrita neste pedido de patente permite obter fibras contínuas impregnadas por uma matriz polimérica compósita, ou seja, fibras revestidas de um polímero termoplástico contendo NTC. Estas fibras impregnadas podem ser utilizadas diretamente ou sob a forma de tecido constituído de uma rede bidirecional de fibras impregnadas. As fibras podem ser utilizadas para a fabricação de tecidos entrando na composição de placas compósitas.

[0017] Nenhuma solução propõe até agora material diferente dos materiais fabricados a partir de fibras pré-impregnadas eventualmente tecidas após impregnação como alternativa ao metal para a realização de peças de estrutura de máquinas dispositivos, em particular móveis tendo em vista tornar os mesmos mais leves e ao mesmo tempo conferindo uma resistência mecânica comparável aos realizados com peças de estrutura de metal e/ou assegurar uma proteção térmica e/ou assegurar a evacuação de cargas eletrostáticas.

[0018] Ora, uma necessidade é sentida para ter um material leve que assegura

uma resistência mecânica comparável à do metal, procurando um aumento da resistência elétrica e/ou térmica da peça mecânica realizada a fim de assegurar a evacuação do calor e/ou da carga eletrostática para a realização simples de qualquer estrutura mecânica 3D notadamente para a automotiva, aeronáutica, e o domínio náutico.

[0019] Pode-se fazer referência ao estado da técnica constituída pelo documento FR 2.562.467. Este documento descreve a fabricação de um material compósito por recobrimento de uma mecha de fibras, em particular de vidro, impregnadas no núcleo com um pó fino de poliamida 6 por uma bainha flexível de poliamida 12; este recobrimento é feito por extrusão depois por secagem em ar ambiente. Contudo, neste documento, não se prevê a adição de pó condutor como um pó de nanotubos de carbono em vista de melhorar as propriedades mecânicas e/ou térmicas e/ou elétricas de uma peça mecânica à base deste material compósito.

[0020] Pode-se igualmente fazer referência ao estado da técnica constituído pelo documento WO2007/044889. Este documento descreve um material compósito de atrito compreendendo um feixe de fibras não tecidas unidas por agulhas, uma matriz de resina, e os nanotubos de carbono introduzidos em uma quantidade muito baixa para melhorar as propriedades de atrito do material. Este material está previsto para as aplicações nas quais as peças são peças de atrito, como, por exemplo, das placas de freios, d placas de embreagem. Os NTC representam mais ou menos entre 0,004 e 0,08 parte do volume do material compósito com atrito assim realizado. Nenhuma informação sobre a taxa em peso de NTC relativamente ao peso do polímero é descrita nem sugerida. Trata-se de uma esteira de fibras não tecidas unidas por agulhas, ou seja, um pano não tecido obtido por uma técnica específica adaptada à realização de peças de atrito, impregnado por uma resina e no qual se introduz NTC sem informação sobre a taxa em relação ao polímero.

[0021] Pode-se também fazer referência igualmente ao estado da técnica constituído pelo documento WO2009/007617 considerado como o estado da técnica o mais próximo. Este documento descreve um processo de impregnação de fibras contínuas por uma matriz polimérica compósita contendo um polímero termoplástico

e nanotubos de carbono. O processo refere-se à impregnação de fibras contínuas. As fibras apresentam-se sob a forma de fios unidirecionais ou após uma etapa de tecelagem, sob forma de tecido constituído de uma rede bidirecional de fibras.

[0022] Este documento não descreve e não sugere um processo de fabricação de um substrato fibroso comportando uma montagem de uma ou várias fibras contínuas como os tecidos, ou uma montagem de fibras curtas como os feltros e os panos não tecidos, podendo se apresentar sob a forma de faixas, mantas, trançados, mechas, pedaços, pré-impregnados por um polímero orgânico ou uma mistura de polímeros orgânicos contendo nanotubos de carbono (NTC), permitindo ter uma melhor dispersão/distribuição dos NTC no núcleo do substrato, conduzindo a uma melhor homogeneidade das propriedades físico-químicas, e, portanto, melhores propriedades ao global sobre o produto final.

[0023] Não é descrito neste documento um substrato fibroso constituindo feltros ou panos não tecidos, impregnados por um polímero orgânico ou mistura de polímeros contendo nanotubos de carbono no qual os nanotubos de carbono representam de 0,1 a 30% e preferivelmente de 0,3 a 15% do peso do polímero orgânico ou da mistura.

[0024] O Depositante procurou realizar um material que pudesse, preferivelmente, ser ao mesmo tempo leve e resistente mecanicamente, servindo de blindagem térmica, o que é procurado notadamente quando da entrada na atmosfera das aeronaves, e adaptado para a evacuação das cargas eletrostáticas com um processo de fabricação simples.

[0025] A solução proposta pela presente invenção responde a todos os critérios e é fácil de utilizar na fabricação de peças tendo uma estrutura tridimensional como notadamente as asas de avião, a fuselagem de um avião, o casco de uma embarcação, as longarinas ou spoilers de um automóvel, ou ainda discos de freios, o corpo de macaco ou volantes de direção.

[0026] Para esse efeito, a invenção propõe um processo de fabricação de um substrato fibroso no qual o substrato fibroso comporta uma montagem de uma ou várias fibras contínuas como os tecidos, ou uma montagem de fibras curtas como os

feltros e não tecidos, podendo apresentar-se sob a forma de faixas, mantas, trançados, mechas, pedaços, principalmente caracterizado pelo fato de compreender:

- a impregnação do referido substrato fibroso por um polímero orgânico ou uma mistura de polímeros orgânicos contendo nanotubos de carbono (NTC), depois:

- o aquecimento do substrato fibroso impregnado até a uma temperatura de amolecimento do polímero, o aquecimento sendo realizado por micro-ondas ou por indução.

[0027] Foi observado de modo surpreendente que o aquecimento por micro-onda ou indução é particularmente bem adaptado na presença de cargas condutoras no substrato como os nanotubos de carbonos no substrato pré-impregnado porque se obtém então uma melhor dispersão/distribuição dos NTC no substrato, conduzindo a uma melhor homogeneidade das propriedades físico-químicas, e, portanto, melhores propriedades no total sobre o produto final.

[0028] A invenção refere-se também a um substrato fibroso comportando uma montagem de uma ou várias fibras contínuas como os tecidos, ou uma montagem de fibras curtas como os feltros, panos não tecidos podendo apresentar-se sob a forma de faixas, mantas, trançados, mechas, pré-impregnados por um polímero orgânico ou uma mistura de polímeros orgânicos contendo nanotubos de carbono (NTC) obtido pelo processo da invenção.

[0029] O processo de acordo com a invenção é particularmente adaptado à preparação de substratos constituídos de fibras curtas.

[0030] Também, a invenção refere-se igualmente aos substratos fibrosos comportando uma montagem de uma ou várias fibras constituindo feltros ou panos não tecidos podendo apresentar-se sob a forma de faixas, mantas, trançados, mechas, pedaços, pré-impregnado por um polímero orgânico ou uma mistura de polímeros orgânicos contendo nanotubos de carbono (NTC), nos quais os nanotubos de carbono representam de 0,1 a 30% e preferivelmente de 0,3 a 15% do peso do polímero orgânico ou d mistura de polímeros orgânicos.

[0031] A impregnação do substrato fibroso pode ser feita colocando este substrato fibroso em um banho de polímero orgânico fluido contendo os nanotubos de carbono. Por “fluido”, entende-se no sentido da invenção um meio que se escoia sob o seu próprio peso e que não tem forma própria (ao inverso de um sólido), como um líquido que pode ser mais ou menos viscoso ou um pó colocado em suspensão em um gás (ar, por exemplo) geralmente conhecido sob o vocábulo “leito fluidizado”.

[0032] Por polímero orgânico entende-se os polímeros termoplásticos e os polímeros termoendurecíveis.

[0033] Os substratos fibrosos de acordo com a invenção são particularmente bem adaptados para a realização de peças com duas ou três dimensões, preferivelmente para a realização de peças tridimensionais.

[0034] A utilização de substratos fibrosos para a realização de peças tridimensional pode empregar, por exemplo, as etapas seguintes:

- substratos fibrosos pré-impregnados de uma composição contendo um polímero orgânico (termoplástico ou termoendurecível) ou uma mistura de polímeros orgânicos e NTC;

- dispõe-se estes substratos fibrosos pré- impregnados de polímero e de NTC sobre uma pré-forma, em quincôncio e de modo que se sobreponham pelo menos em parte até a obtenção da espessura desejada,

- aquece-se até a temperatura de amolecimento do polímero,

- retira-se a pré-forma após resfriamento.

[0035] Os substratos fibrosos podem ser dispostos, por exemplo, por meio de um robô.

[0036] Em variante, o substrato fibroso de acordo com a invenção pode ser utilizado para a fabricação de peças tridimensionais, por exemplo, utilizando uma das técnicas conhecidas seguintes:

- a injeção em baixa pressão (R.T.M) ou,

- a técnica de pultrusão ou ainda,

- a técnica de enrolamento filamentar.

[0037] A invenção refere-se também à utilização de substratos fibrosos tal como

descritos para a fabricação de peças mecânicas 3D, notadamente as asas de avião, a fuselagem de um avião, o casco de uma embarcação, as longarinas ou spoilers de um automóvel, ou os discos de freios, ou ainda o corpo de macaco ou volantes de direção.

[0038] Outras particularidades e vantagens da invenção aparecerão claramente na leitura da descrição que é feita a seguir e que é dada a título de exemplo ilustrativo e não limitativo.

[0039] As fibras que constituem os substratos fibrosos podem ser fibras de carbono, ou fibras de vidro, ou fibras à base de polímeros, ou fibras vegetais, sozinhas ou em mistura como, por exemplo:

- fibras poliméricas sintéticas, à base de notadamente:

(i) de poli(álcool vinílico),

(ii) de poliamida como a poliamida 6 (PA-6), a poliamida 11 (PA-11), a poliamida 12 (PA-12), a poliamida 6.6 (PA-6.6), a poliamida 4.6 (PA-4.6), a poliamida 6.10 (PA-6.10), a poliamida 6.12 (PA-6.12), as poliamidas aromáticas, em particular as poliftalamidas e a aramida, e os copolímeros blocos, notadamente poliamida/poliéter,

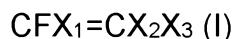
(iii) poliolefinas como o polietileno de alta densidade, o polipropileno e os copolímeros de etileno e/ou propileno,

(iv) poliéster como os poli-hidroxicanoatos;

(v) de poliariléter cetona (PAEK) como a polieteréter cetona (PEEK) e a poliétercetona cetona (PEKK);

(vi) polímero fluorado, notadamente escolhido entre:

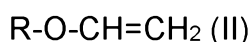
(a) os compreendendo pelo menos 50% molar de pelo menos um monômero fluorado de fórmula (I):



onde X_1 , X_2 e X_3 designam independentemente um átomo de hidrogênio ou de halogênio (em particular de flúor ou cloro), como o poli(fluoreto vinilideno) (PVDF), preferivelmente sob forma α , o poli(trifluoroetileno) (PVF3), politetrafluoroetileno (PTFE), os copolímeros de fluoreto de vinilideno com ou o

hexafluoropropileno (HFP), ou o trifluoroetileno (VF3), ou tetrafluoroetileno (TFE), ou o clorotrifluoroetileno (CTFE), os copolímeros fluoroetileno/propileno (FEP), os copolímeros de etileno com ou o fluoroetileno/propileno (FEP), ou tetrafluoroetileno (TFE), ou o clorotrifluoroetileno (CTFE);

(b) os compreendendo pelo menos 50% molar de pelo menos um monômero de fórmula (II):



onde R designa um radical alquila per-halogenado (em particular perfluorado), como o perfluoropropil viniléter (PPVE), o perfluoroetil viniléter (PEVE) e os copolímeros de etileno com o perfluorometilvinil éter (PMVE),

(vii) de poliuretano termoplástico (TPU);

(viii) politereftalatos de etileno ou de butileno;

(ix) policloreto de vinila;

(x) polímeros (ou resinas) fenóxi;

(xi) poliésteres insaturados, resinas epóxi, ésteres vinílicos, resinas fenólicas, poliuretanos, cianoacrilatos e poliimidas, como as resinas bis-maleimida, os aminoplastos (resultante da reação de uma amina como a melamina com um aldeído como o glicol ou formaldeído) e as suas misturas;

- as fibras de carbono;

- as fibras de vidro, notadamente de tipo E, R ou S2;

- as fibras de boro;

- as fibras de sílica;

- as fibras naturais como o linho, o cânhamo ou o sisal, a seda; e

- as suas misturas, como as misturas de fibras de vidro, de carbono e de aramida.

[0040] Por nanotubos de carbono de acordo com a invenção, entendem-se partículas ocas (ao inverso de nanofibras que são partículas cheias) de forma alongada, de uma relação de comprimento /diâmetro superior a 1 e mais especialmente superior a 10 e cujo diâmetro é inferior ao micron. Estes nanotubos comportam uma ou várias paredes cilíndricas dispostas coaxialmente de acordo com

o eixo de maior dimensão.

[0041] Os nanotubos de carbono utilizáveis acordo com a invenção podem ser do tipo monoparede, de dupla parede ou de paredes múltiplas, formada de folhinhas grafíticas. Os nanotubos de dupla parede podem notadamente ser preparados como descrito por FLAHAUT et al em Chem. Com. (2003), 1442. Os nanotubos com paredes múltiplas podem ser, por seu lado, preparados como descrito no documento WO 03/02456.

[0042] Os nanotubos de carbono têm comumente um diâmetro médio indo de

[0043] 0,1 a 200 nm, preferivelmente de 0,1 a 100 nm, mais de preferência de 0,4 a 50 nm e melhor ainda, de 1 a 30 nm e com vantagem um comprimento de 0,1 a 10 μm . Sua relação comprimento/diâmetro é preferivelmente superior a 10 e geralmente superior a 100. A sua superfície específica, por exemplo, está compreendida entre 100 e 300 m^2/g e a sua densidade aparente pode notadamente estar compreendida mais preferivelmente entre 0,05 e 0,5 g/cm^3 e entre 0,1 e 0,2 g/cm^3 . Os nanotubos multiparedes podem, por exemplo, compreender de 5 a 15 paredes e mais particularmente 7 a 10 paredes.

[0044] Estes nanotubos de carbono podem ser brutos ou tratados em superfície notadamente para tornar os mesmos hidrofílicos. Assim, estes nanotubos podem purificados e/ou tratados (por exemplo, oxidados) e/ou triturados e/ou funcionalizados, antes da sua realização no processo de acordo com a invenção.

[0045] Um exemplo de nanotubos de carbono brutos está notadamente disponível no comércio junto da empresa ARKEMA sob a denominação comercial Graphistrength® C100.

[0046] O polímero orgânico ou a mistura de polímeros orgânicos é escolhido entre os polímeros termoplásticos ou os polímeros termoendurecíveis.

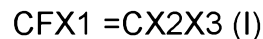
[0047] A mistura, ou seja, a composição polimérica termoplástica ou o polímero termoplástico é escolhido entre:

- as poliamidas como a poliamida 6 (PA-6), a poliamida 11 (PA-11), a poliamida 12 (PA-12), a poliamida 6.6 (PA-6.6), a poliamida 4.6 (PA-4.6), a poliamida 6.10 (PA-6.10) e a poliamida 6.12 (PA-6.12), bem como os copolímeros,

notadamente os copolímeros blocos, contendo monômeros amidas e outros monômeros como politetrametileno glicol (PTMG);

- as poliamidas aromáticas como as poliftalamidas;
- os polímeros fluorados escolhidos entre:

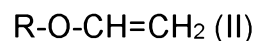
(i) os compreendendo pelo menos 50% molar de pelo menos um monômero fluorado e preferivelmente constituídos de monômeros de fórmula (I):



onde X1, X2 e X3 designam independentemente um átomo de hidrogênio ou de halogênio (em particular flúor ou cloro), como:

- o poli(fluoreto vinilideno) (PVDF), preferivelmente sob forma α ,
- o poli(trifluoroetileno) (PVF3),
- o politetrafluoroetileno (PTFE), os copolímeros de fluoreto de vinilideno com ou o hexafluoropropileno (HFP), ou
- o trifluoroetileno (VF3), ou
- o tetrafluoroetileno (TFE), ou
- o clorotrifluoroetileno (CTFE), os copolímeros fluoroetileno/propileno (FEP), os copolímeros de etileno com ou
- o fluoroetileno/propileno (FEP), ou tetrafluoroetileno (TFE), ou
- o clorotrifluoroetileno (CTFE);

(ii) os compreendendo pelo menos 50% molar de pelo menos um monômero e preferivelmente constituídas de monômeros de fórmula (II):



onde R designa um radical alquila per-halogenado (em particular perfluorado), como

- o perfluoropropil viniléter (PPVE),
- o perfluoroetil viniléter (PEVE) e os copolímeros de etileno com o perfluorometilvinil éter (PMVE),
- as poliariléter cetonas (PAEK) como a poliéteréter cetona (PEEK) e a poliétercetona cetona (PEKK);
- poliéterimida (PEI);

- polissulfetos de fenileno (PPS);
- poliolefinas como o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e os copolímeros de etileno e propileno (PE/PP), eventualmente funcionalizados por um grupo ácido ou anidrido;
- os poliuretanos termoplásticos (TPU);
- os politereftalatos de etileno ou de butileno;
- os policloreto de vinila;
- os poli(met) acrilatos de alquila em C1 a C8 como (met) acrilatos de metila, de etila, ou butila, ou de 2-etil-hexila;
- os ácidos poli(met) acrílicos;
- os policarbonatos;
- os polímeros siliconados;
- os polímeros (ou resinas) fenóxi; e as suas misturas ou copolímeros.

[0048] Preferivelmente, o polímero termoplástico é escolhido entre os polímeros ou copolímeros fluorados contendo pelo menos 50% de VDF, as poliamidas ou copoliamidas, os poliariléteres como os PEKK ou ainda os álcool polivinílico e PVC ou ainda o PEI ou o PPS.

[0049] A mistura, ou seja, a composição polimérica termoendurecível ou o polímero termoendurecível é escolhido entre:

- os poliésteres insaturados, as resinas epóxi, os ésteres vinílicos, as resinas fenólicas, poliuretanos, cianoacrilatos e poliimidas, como as resinas bis-maleimida, os aminoplastos (resultante da reação de uma amina como a melamina com um aldeído como o glioxal ou formaldeído) e as suas misturas.

[0050] Por polímeros termoendurecíveis ou ainda “resinas termoendurecíveis”, entende-se um material geralmente líquido a temperatura ambiente, ou de baixo ponto de fusão, que é susceptível de ser endurecido, geralmente na presença de um endurecedor, sob o efeito do calor, de um catalisador, ou uma combinação dos dois, para obter uma resina termoendurecida. Esta é constituída de um material contendo cadeias polímeros de comprimento variável ligadas entre si por ligações covalentes, de modo a formar uma rede tridimensional. No plano das suas propriedades, esta

resina termoendurecida é não fundível e insolúvel. Ela pode ser amolecida aquecendo a mesma acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g), mas, uma vez que uma forma foi conferida à mesma, ela não pode ser retomada em forma posteriormente por aquecimento.

[0051] Os polímeros (ou resinas) termoendurecíveis que entram na constituição das fibras termoendurecíveis de acordo com a invenção são escolhidos entre: os poliésteres insaturados, as resinas epóxi, os ésteres vinílicos, as resinas fenólicas, os poliuretanos, os cianoacrilatos e poliimidas, como as resinas bis-maleimida, os aminoplastos (resultante da reação de uma amina como a melamina com um aldeído como o glicoxal ou formaldeído) e as suas misturas.

[0052] Os poliésteres insaturados resultam da polimerização por condensação de ácidos dicarboxílicos contendo um composto insaturado (como o anidrido maleico ou o ácido fumárico) e de glicóis como propileno glicol. Eles são geralmente endurecidos por diluição em um monômero reativo, como estireno, depois reação deste último com insaturações presentes sobre estes poliésteres, geralmente com a ajuda de peróxidos ou de um catalisador, na presença de sais de metais pesados ou de uma amina, ou ainda com a ajuda de um fotoiniciador, de uma radiação ionizante, ou de uma combinação destas diferentes técnicas.

[0053] Os ésteres vinílicos compreendem os produtos da reação de epóxidos com o ácido (met) acrílico. Eles podem ser endurecidos após dissolução em estireno (de modo similar às resinas poliésteres) ou com a ajuda de peróxidos orgânicos.

[0054] As resinas epóxi são constituídas de materiais contendo um ou vários grupos oxiranos, por exemplo de 2 a 4 funções oxirano por molécula. No caso em que elas são polifuncionais, estas resinas podem ser constituídas de polímeros lineares portadores de grupos epóxi terminais, ou cujo esqueleto compreende grupos epóxi, ou ainda incluindo o esqueleto portador dos grupos epóxi pendentos. Elas necessitam geralmente como agente endurecedor um anidrido de ácido ou uma amina.

[0055] Estas resinas epóxi podem resultar da reação da epicloridrina sobre um bisfenol como o bisfenol A. Ele pode em variante tratar-se de alquil- e/ou

alquêniglicidil éteres ou ésteres; de poliglicidil éteres de mono e polifenóis eventualmente substituídos, notadamente de poliglicidil éteres de bisfenol A; de poliglicidil éteres de polióis; de poliglicidil éteres de ácidos policarboxílicos alifáticos ou aromáticos; de poliglicidil ésteres de ácidos policarboxílicos; de poliglicidil éteres de novolaca. Em variante ainda, pode tratar-se de produtos da reação da epícloridrina sobre aminas aromáticas ou de derivados glicídila de mono- ou diaminas aromáticas. Pode-se igualmente utilizar na presente invenção epóxidos cicloalifáticos e preferivelmente os diglicidil éteres de bisfenol A (ou DGEBA), F ou A/F.

[0056] Entre os endurecedores ou reticulantes, podem-se utilizar produtos de tipo di-amina ou de tri-amina funcional utilizados em teores indo de 1 a 5%.

[0057] De acordo com a invenção, utilizam-se substratos fibrosos pré-impregnados para a fabricação de peças mecânicas de estrutura 2D ou 3D.

[0058] De acordo com um primeiro exemplo de realização de uma utilização:

- os substratos fibrosos pré-impregnados de uma composição contendo um polímero orgânico (termoplástico ou termoendurecível) ou uma mistura de polímeros orgânicos e NTC;

- dispõe-se estes substratos fibrosos pré-impregnados de polímero e de NTC sobre uma pré-forma, em quincôncio e de modo que se sobreponham pelo menos em parte até a obtenção da espessura desejada. Os substratos fibrosos são eventualmente pré-aquecidos até a uma temperatura de amolecimento do polímero e são dispostos, por exemplo, por meio de um robô.

[0059] O aquecimento pode ser feito por meio de um laser que vai permitir, por outro lado, ajustar o posicionamento dos substratos fibrosos em relação à pré-forma.

- depois se deixa resfriar o conjunto até temperatura ambiente.

- Um recozido pode estar previsto ou por uma subida em temperatura, ou irradiação de acordo com a natureza do polímero. A pré-forma é retirada depois.

[0060] De acordo com um segundo exemplo:

[0061] O processo emprega a técnica da injeção em baixa pressão (R.T.M). Para esse efeito, coloca-se em um molde o substrato fibroso que utiliza com vantagem a

associação de polímeros como poliamidas, resinas fenóxi, ou PEI, PS... incluindo NTC, depois se injeta pré-polímeros termoendurecíveis assim como resinas epóxi, fenólicas, poliéster, vinil éster, e aquece de acordo com o estado da arte; injeta-se o polímero com os NTC e aquece-se. Pode-se utilizar com vantagem como polímero uma poliamida, uma resina fenóxi, ou PEI ou ainda PPS.

[0062] De acordo com um terceiro exemplo:

[0063] O processo emprega a técnica de pultrusão. Para esse efeito, passa-se o substrato fibroso que se encontra sob a forma de fibras unidirecional ou de faixas de tecidos, em um banho de resinas termoendurecíveis, que se passa depois em uma fieira aquecida onde se efetua a conformação e a reticulação (o endurecimento).

[0064] De acordo com um quarto exemplo:

[0065] O processo emprega a técnica enrolamento filamentar (pull-winding em terminologia em inglês). Para esse efeito, impregna-se em contínuo o substrato fibroso em um banho, depois se enrola sobre um tambor, por exemplo, e polimeriza-se a peça colocando a mesma em uma autoclave.

[0066] Em cada caso, pode-se também fazer um depósito do polímero orgânico (polímero termoplástico ou termoendurecível) comportando NTC em linha antes de impregnação. O polímero orgânico comporta-se então como um polímero termoplástico para as características reológicas.

[0067] Pode-se realizar assim, peças tendo uma estrutura em 2 e 3 dimensões como, por exemplo, as asas de avião, a fuselagem de um avião, o casco de uma embarcação, as longarinas ou spoilers de um automóvel, ou ainda os discos de freios, macacos, volantes de direção.

[0068] Na prática, o aquecimento do substrato pode ser realizado por um aquecimento laser ou um maçarico de plasma, nitrogênio ou um forno infravermelho ou ainda por micro-ondas ou por indução. De acordo com a invenção, este aquecimento é realizado com vantagem por indução ou micro-ondas.

[0069] Com efeito, as propriedades de condutividade do substrato pré-impregnado são interessantes em associação com um aquecimento por indução ou por micro-ondas porque então, a condutividade elétrica é empregada e contribui

para a obtenção de um cozimento no núcleo e uma melhor homogeneidade do substrato fibroso. A condução térmica das cargas presentes no substrato fibroso pré-impregnado contribui igualmente com este tipo de aquecimento a uma cozimento no núcleo melhorando a homogeneidade do substrato.

[0070] O aquecimento por indução é obtido, por exemplo, por exposição do substrato a um campo eletromagnético alternado por meio de uma unidade de altas frequências de 650 kHz 1 MHz.

[0071] O aquecimento por micro-ondas é obtido, por exemplo, por exposição do substrato a um campo eletromagnético de hiperfrequência por meio de um gerador de hiperfrequência de 2 a 3 GHz.

[0072] A etapa de impregnação dos substratos fibrosos pode ser efetuada de acordo com diferentes técnicas, em função notadamente da forma física do polímero ou da mistura de polímeros termoplásticos ou termoendurecíveis, utilizada: pulverulenta ou mais ou menos líquida.

[0073] A impregnação dos substratos fibrosos pode ser feita em um banho de polímero líquido, contendo NTC. Quando os substratos fibrosos estão sob a forma de faixa ou manta, eles podem ser colocados em circulação no banho de polímero fluido, por exemplo, liquidado contendo NTC. Este banho líquido pode conter o polímero ou uma mistura de polímeros, sozinhos ou dispersos em um solvente orgânico ou ainda água, por exemplo, sob a forma de látex.

[0074] A impregnação do substrato fibroso pode igualmente ser feita de seguindo um processo de impregnação em leito fluidizado, no qual a composição polimérica a saber a ou a mistura de polímeros contendo os NTC, encontra-se ao estado de pó. Para tanto, passa-se os substratos em banhos de impregnação em leito fluidizado de partículas de polímero, carregado NTC, estas impregnações são eventualmente secadas e podem ser aquecidas, a fim de efetuar as impregnações do polímero sobre as fibras ou tecidos, calandrados se necessário. Os NTC e o polímero pulverulentos podem ser depositados sobre os tecidos fibrosos como descrito no documento FR 2.562.467 ou EP 0394900.

[0075] É também possível depositar a mistura de pó de NTC e de polímero

orgânicos diretamente sobre o substrato fibroso, colocado ao comprimento sobre um suporte vibrante, a fim de permitir a distribuição do pó sobre o substrato.

[0076] Em variante ainda, é diretamente possível extrudar um fluxo de polímero orgânico carregado de NTC sobre o substrato fibroso que se apresenta sob a forma de manta ou faixa ou de trançado e operar uma calandragem.

[0077] De acordo com a invenção, os nanotubos representam com vantagem de 0,1 a 30% e preferivelmente de 0,3 a 15% do peso do polímero orgânico ou da mistura de polímeros orgânicos.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de fabricação de um substrato fibroso no qual o substrato fibroso comporta uma montagem de uma ou várias fibras contínuas como os tecidos, ou uma montagem de fibras curtas como os feltros e os não tecidos, podendo apresentar-se sob a forma de faixas, mantas, trançados, mechas, pedaços, caracterizado pelo fato de compreender:

- a impregnação do referido substrato fibroso com um polímero orgânico ou uma mistura de polímeros orgânicos contendo nanotubos de carbono (NTCs), e depois:

- o aquecimento do referido substrato fibroso impregnado até a uma temperatura de amolecimento do polímero, o aquecimento sendo realizado por micro-ondas ou por indução,

com o dito polímero orgânico sendo um polímero termoplástico.

2. Processo de fabricação de um substrato fibroso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aquecimento por indução é obtido por exposição do substrato a um campo eletromagnético alternado por meio de uma unidade de altas frequências de 650 kHz a 1 MHz

3. Processo de fabricação de um substrato fibroso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aquecimento por micro-ondas é obtido por exposição do substrato a um campo eletromagnético hiperfrequência por meio de um gerador de hiperfrequência de 2 a 3 GHz.

4. Processo de fabricação de um substrato fibroso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a impregnação é realizada colocando o substrato fibroso em um banho de polímero orgânico fluido contendo os nanotubos de carbono NTC.

5. Processo de fabricação de um substrato fibroso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a impregnação é realizada colocando o substrato fibroso em leito fluidizado, no qual a composição polimérica, a saber a mistura de polímeros contendo os NTC, encontra-se ao estado de pó.

6. Processo de fabricação de um substrato fibroso de acordo com a

reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a impregnação é realizada depositando a mistura de pó de NTC e de polímero orgânico diretamente sobre o referido substrato fibroso, colocado ao comprimento sobre um suporte vibrante, a fim de permitir a distribuição do pó sobre o substrato.

7. Processo de fabricação de um substrato fibroso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a impregnação é realizada extrudando diretamente um fluxo de polímero orgânico carregado de NTC sobre o substrato fibroso se apresentando sob a forma de manta ou faixa ou trançado e realizando uma calandragem.