



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0718732-7 B1

(22) Data do Depósito: 14/12/2007

(45) Data de Concessão: 24/01/2017



(54) Título: ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, ARTIGO, ESTRUTURA AERODINÂMICA E PAINEL

(51) Int.Cl.: D21H 13/00; D21H 27/00; B31D 3/02

(30) Prioridade Unionista: 15/12/2006 US 11/640,045

(73) Titular(es): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

(72) Inventor(es): MIKHAIL R. LEVIT; SUBHOTOSH KHAN; GARY LEE HENDREN

“ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, ARTIGO, ESTRUTURA AERODINÂMICA E PAINEL”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a uma estrutura em forma de favo
5 de mel com alto desempenho aprimorado que compreende aglutinante
termoplástico que possui um ponto de fusão de 120°C a 350°C, métodos de
fabricação da estrutura em forma de favo de mel e artigos que compreendem a
estrutura em forma de favo de mel; a estrutura em forma de favo de mel é
fabricada com um papel que permite rápida impregnação da estrutura em
10 forma de favo de mel por resinas termorretráteis estruturais, retardando ao
mesmo tempo a impregnação excessiva de adesivos de linhas de nós durante
a fabricação.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

~~A estrutura em forma de favo de mel com base em papel é~~
15 tipicamente formada por meio de (1) aplicação de resina adesiva a folhas de
papel ao longo de linhas previamente determinadas, denominadas linhas de
nós; (2) adesão de várias folhas de papel ao longo dessas linhas de nós para
formar uma pilha, em que as linhas de nós de cada folha são compensadas
para as folhas adjacentes; (3) expansão da pilha para formar uma estrutura em
20 forma de favo de mel que possui paredes de células definidas; (4) impregnação
das paredes de células da estrutura em forma de favo de mel com resina
estrutural por meio de submersão da estrutura em forma de favo de mel em
uma resina líquida; e (5) cura da resina com calor. As Patentes US 5.137.768
de Lin; US 5.789.059 de Nomoto; e US 6.544.622 de Nomoto descrevem
25 estruturas em forma de favos de mel elaboradas com folhas fabricadas com
materiais de para-aramida com alto módulo. Estas estruturas em forma de
favos de mel são altamente valorizadas para aplicações estruturais devido à
sua alta rigidez e alta relação entre resistência e peso. Geralmente, essas

estruturas em forma de favos de mel são fabricadas com papéis que compreendem fibras de para-aramida, polpa e/ou outros materiais fibrosos mais um aglutinante.

As Patentes US 6.551.456 e US 6.458.244 de Wang *et al.* e o
5 Pedido de Patente JP 61-58.193 de Nishimura *et al.* descrevem papéis fabricados com fibras de aramida combinadas com fibras de poliéster. Descobriu-se que esses papéis possuem uma estrutura muito aberta ou porosa, o que permite rápida impregnação de resinas estruturais termorretráteis.

10 Infelizmente, caso esses papéis de aramida e poliéster sejam utilizados para estrutura em forma de favo de mel, a alta porosidade das resinas pode também permitir rápida penetração da resina adesiva de linha de nó através do papel. É altamente desejável que o adesivo, quando impresso ou
~~aplicado à superfície do papel, permaneça substancialmente sobre a superfície~~
15 do papel e não penetre através do papel para a superfície oposta. Caso contrário, as folhas de papel são simplesmente coladas entre si e é impossível a sua expansão em uma estrutura em forma de favo de mel uniforme. Este problema é particularmente crítico para papéis finos que possuem uma espessura de 75 micrômetros ou menos que são altamente desejáveis para
20 estruturas em forma de favos de mel de aeronaves com baixo peso e alto desempenho.

Tipicamente, a aplicação ou impressão das linhas de nós adesivas é um processo relativamente rápido, enquanto a impregnação da resina estrutural é um processo um pouco mais lento. O que é necessário,
25 portanto, é uma estrutura em forma de favo de mel fabricada com um papel que possua propriedades que possam controlar a velocidade de impregnação pela resina adesiva, mantendo ao mesmo tempo boa impregnação geral de resina estrutural.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a uma estrutura em forma de favo de mel que contém células que compreendem um papel que compreende de 5 a 50 partes em peso de material termoplástico que possui um ponto de fusão de 120°C a 350°C, e 50 a 95 partes em peso de uma fibra de alto módulo que possui um módulo de 600 gramas por denier (550 gramas por dtex) ou mais, com base na quantidade total de material termoplástico e fibra de alto módulo no papel; em que pelo menos 30% em peso da quantidade total de material termoplástico encontra-se na forma de partículas similares a filme discretas no papel e as partículas possuem uma espessura de filme de cerca de 0,1 a 5 micrômetros e dimensão mínima perpendicular àquela espessura de pelo menos 30 micrômetros, em que as partículas similares a filme unem a fibra de alto módulo no papel; e em que o papel possui uma porosidade Gurley de 2 segundos ou mais.

Uma realização inclui um artigo que compreende a estrutura em forma de favo de mel mencionado acima, em que esses artigos incluem um painel ou uma estrutura aerodinâmica.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

As Figuras 1a e 1b são representações de vistas de uma estrutura em forma de favo de mel moldada hexagonal.

A Figura 2 é uma representação de uma outra vista de uma estrutura em forma de favo de mel em forma de células hexagonais.

A Figura 3 é uma ilustração da estrutura em forma de favo de mel equipada com folha(s).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a uma estrutura em forma de favo de mel fabricada com um papel que compreende fibra de alto módulo e material termoplástico, em que o material termoplástico encontra-se ao menos

parcialmente presente no papel na forma de partículas similares a filme discretas. A estrutura em forma de favo de mel pode ser impregnada com diversas resinas estruturais sem penetração inaceitável pelas resinas adesivas de linha de nó.

5 A Figura 1a é uma ilustração de uma estrutura em forma de favo de mel. A Figura 1b é uma vista ortogonal da estrutura em forma de favo de mel exibida na Figura 1a e a Figura 2 é uma vista tridimensional da estrutura em forma de favo de mel. É exibida uma estrutura em forma de favo de mel (1) que possui células hexagonais (2). São exibidas células hexagonais; outras
10 disposições geométricas, entretanto, são possíveis, em que células quadradas e de núcleo flexível são as outras disposições possíveis mais comuns. Esses tipos de células são conhecidos no estado da técnica e pode-se fazer referência a *Honeycomb Technology* de T. Bitzer (Chapman & Hall, Editores, 1997) para informações adicionais sobre possíveis tipos de células
15 geométricas.

Em muitas realizações, a estrutura em forma de favo de mel recebe uma resina matriz ou estrutural, tipicamente uma resina termorretrátil que impregna, satura ou reveste completamente as paredes celulares da estrutura em forma de favo de mel. A resina é reticulada adicionalmente em
20 seguida ou curada para fornecer as propriedades finais (rigidez e resistência) à estrutura em forma de favo de mel. Em algumas realizações, essas resinas estruturais incluem resinas epóxi, resinas fenólicas, resinas acrílicas, resinas de poli-imida e suas misturas.

As paredes celulares da estrutura em forma de favo de mel são
25 preferencialmente formadas com um papel que compreende uma fibra de alto módulo e um material termoplástico. Em algumas realizações, o termo “papel” é empregado no seu significado normal e designa uma folha não tecida preparada utilizando processos e equipamento convencionais de fabricação de

papel depositado úmido. A definição de papel em algumas realizações geralmente inclui, entretanto, qualquer folha não tecida que necessite de um material aglutinante e possua propriedades suficientes para fornecer uma estrutura em forma de favo de mel adequada.

5 A espessura do papel utilizado na presente invenção depende do uso final ou das propriedades desejadas da estrutura em forma de favo de mel e, em algumas realizações, é tipicamente de 25 a 130 micrômetros de espessura. Em algumas realizações, o peso base do papel é de 15 a 200 gramas por metro quadrado.

10 O papel utilizado na estrutura em forma de favo de mel compreende de 5 a 50 partes em peso de material termoplástico que possui um ponto de fusão de 120°C a 350°C e 50 a 95 partes em peso de uma fibra de alto módulo que possui um módulo de 600 gramas por denier (550 gramas por dtex) ou mais, ~~com base na quantidade total de material termoplástico e fibra~~
15 de alto módulo no papel. Pelo menos trinta partes em peso do material termoplástico encontram-se na forma de partículas similares a filme discretas que possuem uma espessura de filme de cerca de 0,1 a 5 micrômetros e possuem uma dimensão mínima perpendicular à espessura de pelo menos trinta micrômetros. As partículas similares a filme agem como um aglutinante
20 para a fibra de alto módulo no papel e, por sua natureza, criam um papel que possui porosidade Gurley de dois segundos ou mais.

 Em algumas realizações, a fibra de alto módulo está presente no papel em uma quantidade de cerca de sessenta a oitenta partes em peso e, em algumas realizações, o material termoplástico está presente no papel em uma
25 quantidade de vinte a quarenta partes em peso.

 Em algumas realizações, a dimensão máxima das partículas similares a filme termoplástico perpendiculares à espessura é de, no máximo, 1,5 mm.

O papel pode também incluir partículas inorgânicas e partículas representativas incluem mica, vermiculita e similares; a adição dessas partículas pode proporcionar propriedades tais como maior resistência ao fogo, condutividade térmica, estabilidade dimensional e similares ao papel e à
5 estrutura em forma de favo de mel final.

O papel utilizado na presente invenção pode ser formado sobre equipamento de qualquer escala, de peneiras de laboratório até maquinário de fabricação de papel com tamanho comercial, incluindo máquinas comumente utilizadas tais como máquinas de papel *Fourdrinier* ou de fio inclinado. Um
10 processo típico envolve a fabricação de uma dispersão de material fibroso com alto módulo tal como floco e/ou polpa e um material aglutinante em um líquido aquoso, drenagem do líquido da dispersão para gerar uma composição úmida e secagem da composição de papel úmido. A dispersão pode ser elaborada ~~por meio de dispersão das fibras e adição em seguida do material aglutinante~~
15 ou por meio de dispersão do material aglutinante e adição das fibras em seguida. A dispersão final pode também ser elaborada por meio de combinação de uma dispersão de fibras com uma dispersão do material aglutinante; a dispersão pode incluir opcionalmente outros aditivos tais como materiais inorgânicos. Caso o material aglutinante seja uma fibra, a fibra pode
20 ser adicionada à dispersão por meio da fabricação, em primeiro lugar, de uma mistura com fibras de alto módulo ou a fibra pode ser adicionada separadamente à dispersão. A concentração de fibras na dispersão pode variar de 0,01 a 1,0% em peso com base no peso total da dispersão. A concentração de um material aglutinante na dispersão pode ser de até 50% em peso com
25 base no peso total de sólidos. Em um processo típico, o líquido aquoso da dispersão geralmente é água, mas pode incluir diversos outros materiais tais como materiais de ajuste de pH, auxiliares de formação, tensoativos, desespumantes e similares. O líquido aquoso normalmente é drenado da

dispersão conduzindo-se a dispersão sobre uma peneira ou outro suporte perfurado, retendo os sólidos dispersos e passando em seguida o líquido para gerar uma composição de papel úmido. A composição úmida, uma vez formada sobre o suporte, normalmente é ainda desidratada a vácuo ou sob outras
5 forças de pressão e adicionalmente seca por meio de evaporação do líquido remanescente.

Em uma realização preferida, material fibroso com alto módulo e um aglutinante termoplástico, tal como uma mistura de fibras curtas ou fibras curtas e partículas aglutinantes, pode ser transformado em calda para formar
10 uma mistura que é convertida em papel sobre uma peneira de fios ou correia. Faz-se referência às Patentes US e Pedidos de Patente US 3.756.908 de Gross; US 4.698.267 e US 4.729.921 de Tokarsky; US 5.026.456 de Hesler *et al.*; US 5.223.094 de Kirayoglu *et al.*; US 5.314.742 de Kirayoglu *et al.*; US ~~6.458.244 e US 6.551.456 de Wang *et al.*, e US 6.929.848 e JP 2003-0082974~~
15 de Samuels *et al.*, para fins ilustrativos de formação de papéis a partir de vários tipos de materiais fibrosos e aglutinantes.

Após a formação do papel, ele é preferencialmente calandrado a quente. Isso pode aumentar a densidade e a resistência do papel. Geralmente, uma ou mais camadas do papel são calandradas no espaço entre rolos
20 metálicos, de metal e composto ou compostos. Alternativamente, uma ou mais camadas do papel podem ser comprimidas em uma prensa de placa sob pressão, temperatura e tempo que são ideais para uma composição específica e aplicação final. A calandragem de papel desta forma também reduz a porosidade do papel formado e, em algumas realizações preferidas, o papel
25 utilizado na estrutura em forma de favo de mel é papel calandrado. O tratamento a quente do papel, tal como de aquecedores irradiantes ou rolos sem espaços, como uma etapa independente antes, depois ou no lugar da calandragem ou compressão, pode ser conduzido caso se deseje aumento da

resistência ou alguma outra modificação de propriedade sem a densificação ou além dela.

Os papéis úteis na presente invenção possuem uma porosidade Gurley de dois segundos ou mais. Em algumas realizações, os papéis possuem porosidade Gurley de dois a cerca de vinte segundos e, em algumas realizações preferidas, os papéis possuem uma porosidade Gurley de cerca de cinco a dez segundos. Acredita-se que um papel que possui porosidade de menos de dois segundos permita impregnação descontrolada do papel pelos adesivos e resinas estruturais, enquanto papéis que possuem uma porosidade de mais de vinte segundos não são tão desejáveis porque se acredita que, em alguns casos, a baixa porosidade retardará a impregnação de resina estrutural do papel até o ponto em que a velocidade do processo de mergulhamento e impregnação da estrutura em forma de favo de mel não se torna muito prática.

A estrutura em forma de ~~favo de mel compreende~~ fibras de alto módulo; da forma utilizada na presente invenção, fibras de alto módulo são aquelas que possuem um módulo de tensão ou de Young de 600 gramas por denier (550 gramas por dtex) ou mais. O alto módulo da fibra fornece a rigidez necessária da estrutura final da estrutura em forma de favo de mel e do painel correspondente. Em uma realização preferida, o módulo de Young da fibra é de 900 gramas por denier (820 gramas por dtex) ou mais. Na realização preferida, a tenacidade da fibra é de pelo menos 21 gramas por denier (19 gramas por dtex) e o seu alongamento é de pelo menos 2%, de forma a fornecer um nível mais alto de propriedades mecânicas à estrutura da estrutura em forma de favo de mel final.

Em uma realização preferida, a fibra de alto módulo é fibra resistente ao calor. Por "fibra resistente ao calor", indica-se que a fibra retém preferencialmente 90% do seu peso de fibra quando aquecida em ar a 500°C sob velocidade de 20°C por minuto. Essa fibra normalmente é resistente a

chamas, o que indica que a fibra ou um tecido fabricado a partir da fibra possui um Índice de Limitação de Oxigênio (LOI) tal que a fibra ou tecido não suportará uma chama no ar, em que a faixa de LOI preferida é de cerca de 26 e superior.

5 As fibras de alto módulo podem apresentar-se na forma de flocos ou polpa, ou uma de suas misturas. Por “floco”, indica-se fibras que possuem um comprimento de 2 a 25 milímetros, preferencialmente de 3 a 7 milímetros, e um diâmetro de 3 a 20 micrômetros, preferencialmente de 5 a 14 micrômetros. O floco geralmente é elaborado por meio de corte de filamentos fiados
10 contínuos em pedaços com tamanho específico. Caso o comprimento do floco seja de menos de dois milímetros, ele geralmente é curto demais para fornecer um papel com resistência suficiente; caso o comprimento de floco seja de mais de 25 milímetros, é muito difícil formar teias depositadas úmidas uniformes. Flocos que possuem um diâmetro de menos de cinco micrômetros,
15 especialmente menos de três micrômetros, são de difícil produção com uniformidade de seção cruzada e capacidade de reprodução apropriadas; caso o diâmetro dos flocos seja de mais de vinte micrômetros, é muito difícil formar papéis uniformes com peso base baixo a médio.

 O termo “polpa”, da forma utilizada na presente invenção, indica
20 partículas de material que possuem uma haste e fibrilas que se estendem de forma geral a partir dela, em que a haste geralmente possui forma de coluna e cerca de dez a cinquenta micrômetros de diâmetro e as fibrilas são membros finos similares a pêlos geralmente fixados à haste, medindo apenas uma fração de micrômetro ou alguns micrômetros de diâmetro e cerca de dez a cem
25 micrômetros de comprimento.

 Em algumas realizações, as fibras de alto módulo úteis na presente invenção incluem fibras fabricadas com para-aramida, polibenzazol, polímero de polipiridazol ou suas misturas. Em algumas realizações, as fibras

de alto módulo úteis na presente invenção incluem fibra de carbono. Em uma realização preferida, a fibra de alto módulo é fabricada com polímero de aramida, especialmente polímero de para-aramida. Em uma realização especialmente preferida, a fibra de alto módulo é poli(parafenileno tereftalamida).

Da forma empregada na presente invenção, o termo aramida indica uma poliamida em que pelo menos 85% das ligações amida (-CONH-) são ligadas diretamente a dois anéis aromáticos. "Para-aramida" indica que os dois anéis ou radicais possuem orientação para entre si ao longo da cadeia molecular. Podem ser utilizados aditivos com a aramida. De fato, revelou-se que até 10% em peso de outro material polimérico podem ser misturados com a aramida ou que podem ser utilizados copolímeros que contêm até 10% de outra diamina substituída pela diamina da aramida ou até 10% de outro cloreto ~~diácido substituído pelo cloreto diácido da aramida.~~ Em algumas realizações, a para-aramida preferida é poli(parafenileno tereftalamida). Métodos de fabricação de fibras de para-aramida úteis na presente invenção são geralmente descritos, por exemplo, nas Patentes US 3.869.430, US 3.869.429 e US 3.767.756. Essas fibras de poliamida aromática e várias formas dessas fibras são disponíveis por meio da E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, com a marca comercial fibras Kevlar®, e por meio da Teijin, Ltd., com a marca comercial Twaron®.

Fibras de polibenzazol disponíveis comercialmente úteis na presente invenção incluem fibra Zylon® PBO-AS (poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol)) e fibra Zylon® PBO-HM (poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol)), disponível por meio da Toyobo, Japão. Fibras de carbono disponíveis comercialmente úteis na presente invenção incluem fibras Tenax®, disponíveis por meio da Toho Tenax America, Inc.

A estrutura em forma de favo de mel contém de 5 a 50 partes em

peso de material termoplástico que possui um ponto de fusão de 120°C a 350°C. Termoplástico é compreendido como possuindo a sua definição de polímero tradicional; esses materiais fluem na forma de um líquido viscoso quando aquecidos e solidificam-se quando resfriados, fazendo-o de forma reversível por diversas vezes mediante etapas de aquecimento e resfriamento subsequentes. Em algumas outras realizações preferidas, o ponto de fusão do termoplástico é de 180°C a 300°C. Em algumas outras realizações preferidas, o ponto de fusão do termoplástico é de 220°C a 250°C. Embora possam ser fabricados papéis com material termoplástico que possui um ponto de fusão de menos de 120°C, esse papel pode ser suscetível a fluxo de fusão indesejável, adesão e outros problemas após a fabricação do papel. Durante a fabricação das estruturas em forma de favos de mel, por exemplo, após a aplicação de adesivo de linha de nó ao papel, geralmente aplica-se calor para remover o solvente do adesivo. Em uma outra etapa, ~~as folhas de papel são prensadas~~ juntas para adesão das folhas nas linhas de nós. Durante qualquer dessas etapas, caso o papel contenha um material termoplástico com baixo ponto de fusão, esse material pode fluir e aderir de forma indesejável as folhas de papel a equipamento de fabricação e/ou outras folhas. Preferencialmente, portanto, os materiais termoplásticos utilizados nos papéis podem fundir-se ou fluir durante a formação e calandragem do papel, mas não se fundem nem fluem de forma apreciável durante a fabricação da estrutura em forma de favo de mel. Materiais termoplásticos que possuem um ponto de fusão de mais de 350°C são indesejados, pois eles necessitam de temperaturas tão altas para amolecimento que outros componentes no papel podem começar a degradar-se durante a fabricação de papel. Nessas realizações em que está presente mais de um tipo de material termoplástico, pelo menos 30% do material termoplástico deverão possuir ponto de fusão de não mais de 350°C.

O material termoplástico une a fibra de alto módulo no papel

utilizado na estrutura em forma de favo de mel. O material termoplástico útil pode apresentar-se na forma de flocos, partículas, fibrilas, flocos ou suas misturas. Quando incorporados em papéis, esses materiais podem formar partículas similares a filme discretas que possuem espessura de filme de cerca
5 de 0,1 a 5 micrômetros e uma dimensão mínima perpendicular àquela espessura de pelo menos trinta micrômetros. Em uma realização preferida, a dimensão máxima da partícula perpendicular à espessura é de, no máximo, 1,5 mm. Os papéis utilizados nas estruturas em forma de favos de mel e os próprias estruturas em forma de favos de mel possuem pelo menos 30% em
10 peso do material termoplástico presente na forma dessas partículas similares a filme discretas. Por “discreto”, indica-se que as partículas formam ilhas de partículas similares a filme em um mar de fibras de alto módulo e, embora possa haver alguma sobreposição de partículas similares a filme, elas não formam um filme contínuo do material termoplástico no plano do papel. Isso
15 permite movimento relativamente pleno de qualquer resina matriz que seja utilizada para impregnar as paredes celulares da estrutura em forma de favo de mel fabricadas com o papel. A presença e a quantidade dessas partículas no papel e na estrutura em forma de favo de mel podem ser determinadas por meio de métodos óticos, tais como inspeção de uma amostra de papel ou
20 estrutura em forma de favo de mel adequadamente preparada e observada sob potência adequada para medir o tamanho das partículas e contar o número médio de partículas em uma amostra unitária.

O material termoplástico útil na presente invenção inclui material termoplástico selecionado a partir do grupo que consiste de poliéster,
25 poliolefina, poliamida, poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliamida-imida, poliéter-imida, sulfeto de polifenileno e suas misturas.

Em algumas realizações preferidas, o material termoplástico inclui polímeros e/ou copolímeros de poliéster ou polipropileno. Em algumas

realizações, flocos e fibrilas de polímero de poliéster são o aglutinante preferido; pretende-se, entretanto, que qualquer material que forme partículas similares a filme discretas conforme descrito anteriormente possam ser utilizadas. Caso seja utilizado um pó aglutinante, o pó aglutinante preferido é um pó aglutinante termoplástico tal como pó adesivo de copoliéster Griltex EMS 6E.

O termo “fibrilas”, da forma utilizada na presente invenção, indica um produto de polímero muito finamente dividido com partículas essencialmente bidimensionais pequenas e em forma de filme que possuem um comprimento e largura da ordem de 100 a 1000 micrômetros e espessura apenas da ordem de 0,1 a 1 micrômetro. As fibrilas são tipicamente fabricadas por meio de fluxo de uma solução de polímero em um banho de coagulação de líquido que é imiscível com o solvente da solução. O fluxo de solução de polímero é submetido a turbulência e forças de corte vigorosas à medida que o polímero é coagulado.

Em algumas realizações, o poliéster termoplástico preferido utilizado no papel de acordo com a presente invenção são polímeros de tereftalato de polietileno (PET) ou naftalato de polietileno (PEN). Estes polímeros podem incluir uma série de comonômeros, que incluem dietileno glicol, ciclo-hexanodimetanol, poli(etileno glicol), ácido glutárico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isoftálico e similares. Além desses comonômeros, podem ser utilizados agentes ramificadores tais como ácido trimésico, ácido piromelítico, trimetilolpropano, trimetiloletano e pentaeritritol. O PET pode ser obtido por meio de métodos de polimerização conhecidos a partir de ácido tereftálico ou seus ésteres alquila inferiores (tais como tereftalato de dimetila) e etileno glicol ou suas misturas ou combinações. PEN pode ser obtido por meio de métodos conhecidos de polimerização a partir de ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico e etileno glicol.

Em outras realizações, os poliésteres termoplásticos preferidos utilizados são poliésteres cristalinos líquidos. Por “poliéster cristalino líquido” (LCP) na presente invenção, indica-se um polímero de poliéster que seja anisotrópico quando testado utilizando o teste TOT ou qualquer de suas variações razoáveis, conforme descrito na Patente US 4.118.372, que é incluída na presente invenção como referência. Uma forma de LCP preferida é “toda aromática”, ou seja, todos os grupos da cadeia principal de polímero são aromáticos (exceto pelos grupos de ligação, tais como grupos éster), mas grupos laterais que não são aromáticos podem estar presentes. LCP útil como material termoplástico de acordo com a presente invenção possui ponto de fusão de até 350°C. Os pontos de fusão são medidos por meio do Método ASTM D3418. Os pontos de fusão são tomados como sendo o endoterma de fusão máximo e são medidos sobre o segundo calor em uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. ~~Caso mais de um ponto de fusão esteja presente, o~~ ponto de fusão do polímero é considerado o mais alto dos pontos de fusão. Um LCP preferido para a presente invenção inclui graus correspondentes de Zenite® disponíveis por meio da E. I. Du Pont de Nemours and Company e Vectra® LCP disponível por meio da Ticona Co.

Outros materiais, particularmente os frequentemente encontrados ou fabricados para uso em composições termoplásticas, podem também estar presentes no material termoplástico. Esses materiais deverão preferencialmente ser quimicamente inertes e razoavelmente estáveis termicamente sob o ambiente de operação da estrutura em forma de favo de mel. Esses materiais podem incluir, por exemplo, um ou mais dentre cargas, agentes de reforço, pigmentos e agentes nucleantes. Outros polímeros podem também estar presentes, de maneira a formar misturas de polímeros. Em algumas realizações, outros polímeros estão presentes e prefere-se que eles representem menos de 25% em peso da composição. Em uma outra realização

preferida, outros polímeros não estão presentes no material termoplástico, exceto por uma pequena quantidade total (menos de 5% em peso) de polímeros tais como os que funcionam como lubrificantes e auxiliares de processamento.

5 Uma realização da presente invenção é um artigo que compreende uma estrutura em forma de favo de mel fabricado com um papel que compreende fibra de alto módulo e material termoplástico, em que o material termoplástico encontra-se ao menos parcialmente presente no papel na forma de partículas similares a filme discretas. Quando utilizado em artigos,
10 a estrutura em forma de favo de mel pode funcionar, se desejado, como um componente estrutural. Em algumas realizações preferidas, a estrutura em forma de favo de mel é utilizada, ao menos em parte, em uma estrutura aerodinâmica. Em algumas realizações, a estrutura em forma de favo de mel ~~possui utilização como um componente estrutural em artigos tais como cestos~~
15 de armazenagem superiores e asas para carenagens em aeronaves comerciais. Devido às propriedades estruturais de baixo peso da estrutura em forma de favo de mel, um uso preferido encontra-se em estruturas aerodinâmicas em que pesos mais baixos permitem economia de combustível ou da potência necessária para propulsão de um objeto através do ar.

20 Uma outra realização da presente invenção é um painel que compreende uma estrutura em forma de favo de mel fabricado com um papel que compreende fibra de alto módulo e material termoplástico, em que o material termoplástico é ao menos parcialmente presente no papel na forma de partículas similares a filme discretas. Uma ou mais folhas podem ser
25 conectadas à face da estrutura em forma de favo de mel para formar um painel. As folhas fornecem integridade à estrutura e ajudam a realizar as propriedades mecânicas do núcleo da estrutura em forma de favo de mel. Além disso, as folhas podem vedar as células da estrutura em forma de favo de mel para

evitar material das células ou as folhas podem ajudar a reter material nas células. A Figura 3 exibe uma estrutura em forma de favo de mel (5) que possui uma folha (6) fixada a uma face utilizando um adesivo. Uma segunda folha (7) é fixada à face oposta da estrutura em forma de favo de mel e a estrutura em forma de favo de mel com as duas faces opostas fixadas forma um painel. Camadas adicionais de material (8) podem ser fixadas a qualquer um dos lados do painel, conforme desejado. Em algumas realizações preferidas, as folhas aplicadas aos dois lados da estrutura em forma de favo de mel contêm duas camadas de material. Em algumas realizações preferidas, a folha compreende um material tecido ou um tecido unidirecional pregueado. Em algumas realizações, o tecido unidirecional pregueado é uma prega 0/90. Se desejado, a folha pode possuir uma superfície decorativa, tal como gravação ou outro tratamento para formar uma superfície externa que seja agradável para os olhos. ~~Tecidos que contêm fibra de vidro e/ou carbono e/ou outras fibras com~~ alta resistência e alto módulo são úteis como material de folha.

Em algumas realizações, a estrutura em forma de favo de mel pode ser fabricada por meio de métodos tais como os descritos nas Patentes US 5.137.768, US 5.789.059, US 6.544.622, US 3.519.510 e US 5.514.444. Estes métodos de fabricação da estrutura em forma de favo de mel geralmente necessitam da aplicação ou impressão de uma série de linhas de adesivo (linhas de nós) em uma certa largura e grau sobre uma superfície do papel com alto módulo, seguida pela secagem do adesivo. Tipicamente, a resina adesiva é selecionada a partir de resinas epóxi, resinas fenólicas, resinas acrílicas, resinas de poli-imida e outras resinas, mas prefere-se o uso de uma resina termorretrátil.

Após a aplicação de linhas de nós, o papel com alto módulo é cortado em um intervalo previamente determinado para formar uma série de folhas. As folhas cortadas são empilhadas umas sobre as outras, de tal forma

que cada uma das folhas seja alternada para a outra por meio lance ou metade do intervalo do adesivo aplicado. Cada uma das folhas de papel que contém fibras de alto módulo empilhadas é unida em seguida à outra ao longo das linhas de nós por meio de aplicação de pressão e calor. As folhas unidas são

5 puxadas em seguida ou expandidas em direções perpendiculares ao plano das folhas para formar uma estrutura em forma de favo de mel que contém células. Consequentemente, as células da estrutura em forma de favo de mel formadas são compostas de um conjunto plano de células de colunas ocas separadas por paredes celulares feitas de folhas de papel que foram unidas entre si ao

10 longo de uma série de linhas e que foram expandidas.

Em algumas realizações, a estrutura em forma de favo de mel é tipicamente impregnada em seguida com uma resina estrutural após a sua expansão. Tipicamente, isso é conseguido mergulhando-se a estrutura em ~~forma de favo de mel expandida em um banho de resina termorretrátil, mas~~

15 outras resinas ou meios, tais como pulverizações, poderão ser empregados para revestir e impregnar completamente e/ou saturar a estrutura em forma de favo de mel expandido. Após a impregnação completa da estrutura em forma de favo de mel com resina, a resina é curada em seguida por meio de aquecimento da estrutura em forma de favo de mel saturada para reticular a

20 resina. Geralmente, esta temperatura encontra-se na faixa de 150°C a 180°C para várias resinas termorretráteis.

A estrutura em forma de favo de mel, antes ou depois da impregnação e cura da resina, pode ser cortada em fatias. Desta forma, podem ser obtidas diversas seções finas ou fatias da estrutura em forma de favo de

25 mel a partir de um bloco grande da estrutura em forma de favo de mel. A estrutura em forma de favo de mel geralmente é fatiada perpendicularmente ao plano das extremidades das células, de forma a preservar a natureza celular da estrutura em forma de favo de mel.

A estrutura em forma de favo de mel pode compreender ainda partículas inorgânicas e, dependendo do formato das partículas, da composição de papel específica e/ou outras razões, essas partículas podem ser incorporadas ao papel durante a fabricação de papel (tais como flocos de mica, vermiculita e similares) ou podem ser incorporadas à resina estrutural ou matriz (tais como pó de sílica, óxidos metálicos e similares).

MÉTODOS DE TESTE

A porosidade Gurley para papéis é determinada medindo-se a resistência a ar em segundos por cem mililitros de deslocamento de cilindro por área circular de cerca de 6,4 centímetros quadrados de um papel utilizando um diferencial de pressão de 1,22 kPa de acordo com TAPPI T460.

O denier da fibra é medido utilizando ASTM D1907. O módulo da fibra, a tenacidade e o alongamento são medidos utilizando ASTM D885. A ~~densidade do papel é calculada utilizando a espessura de papel medida por~~ meio de ASTM D374 e o peso base medido de acordo com ASTM D646.

EXEMPLOS

Os exemplos abaixo demonstram que as partículas similares a filme discretas de material termoplástico podem ser incorporadas à estrutura de papel final selecionando-se matérias primas adequadamente moldadas (Exemplo 1) ou transformando-se a forma original do material termoplástico na forma similar a filme desejada por meio de etapas ideais no processo de fabricação de papel (Exemplo 2). Os Exemplos Comparativos 1 e 2 ilustram que, caso as partículas similares a filme discretas não sejam incorporadas inicialmente à composição de papel nem criadas no papel durante o processo de fabricação de papel, os números de porosidade Gurley serão baixos demais e o adesivo de linha de nós facilmente penetrará através da espessura do papel, tornando difícil ou impossível a preparação da estrutura em forma de favo de mel de boa qualidade.

EXEMPLO 1

Um papel de aramida e termoplástico que possui uma composição de 52% em peso de floco de para-aramida, 18% em peso de polpa de para-aramida, 10% em peso de flocos de poliéster e 20% em peso de fibrilas de poliéster é formado sobre equipamento convencional de formação de papel com uma seção de secagem que consiste de cilindros aquecidos (latas) que possuem uma temperatura de cerca de 150°C. O papel contém, portanto, 70% em peso de fibra de alto módulo e 30% em peso de material termoplástico.

O floco de para-aramida é fibra de poli(parafenileno tereftalamida) vendida pela E. I. Du Pont de Nemours and Company de Wilmington DE (DuPont) com a marca comercial KEVLAR® 49 e possui uma densidade linear de filamento nominal de 1,5 denier por filamento (1,7 dtex por filamento) e um ~~comprimento de corte nominal de 6,7 mm. Esta fibra possui um módulo de~~ tensão de cerca de 930 gramas/denier (850 gramas/dtex), resistência à tensão de cerca de 24 gramas/denier (22 gramas/dtex) e alongamento de cerca de 2,5%. A polpa de para-aramida é polpa de poli(parafenileno tereftalamida) tipo 1F361, também vendida pela DuPont com o nome comercial KEVLAR®. O floco de poliéster é floco de tereftalato de (poli)etileno 106A75 vendido pela Invista Company, Wichita KS, que possui uma densidade linear de filamento nominal de 2,1 dpf (2,4 dtex) e um comprimento de corte nominal de 6 mm. As fibrilas de poliéster podem ser obtidas por meio do processo descrito na Patente US 2.999.788, Exemplo 176, utilizando um copolímero que contém 80% de tereftalato de polietileno e 20% de isoftalato de polietileno. A espessura média de uma fibrila é de cerca de um micron, a dimensão mínima no plano em forma de filme da fibrila é de cerca de quarenta micrômetros e a dimensão máxima no plano é de cerca de 1,3 mm.

Após a formação, o papel é calandrado no espaço entre dois rolos

de calandragem metálicos em operação sob temperatura de 260°C com pressão linear no espaço de 1200 N/cm. O papel final possui um peso base de 31 g/m², espessura de 38 micrômetros e porosidade Gurley medida de cinco segundos.

5 É formada em seguida uma estrutura em forma de favo de mel com o papel calandrado da seguinte forma. Linhas de nós de resina adesiva são aplicadas à superfície do papel, em que a largura das linhas de adesivo é de 1,78 mm. O grau, ou a distância linear entre o início de uma linha e a linha seguinte, é de 5,33 mm. A resina adesiva é uma solução de sólidos a 50% que
10 compreende 70 partes em peso de uma resina epoxi identificada como Epon 826, vendida pela Shell Chemical Co.; 30 partes em peso de uma resina epoxi modificada por elastômero identificada como Heloxy WC 8006, vendida pela Wilmington Chemical Corp., Wilmington DE, Estados Unidos; 54 partes em
~~peso de um agente de cura de resina de bisfenol A e formaldeído identificado~~
15 como UCAR BRWE 5400 vendido pela Union Carbide Corp.; 0,6 partes em peso de 2-metilimidazol como um catalisador de cura, em um solvente glicol éter identificado como Dowanol PM vendido pela The Dow Chemical Company; 7 partes em peso de uma resina de poliéter identificada como Eponol 55-B-40 vendida pela Miller-Stephenson Chemical Co.; e 1,5 partes em peso de sílica
20 defumada identificada como Cab-O-Sil vendida pela Cabot Corp. O adesivo é parcialmente seco sobre o papel em um forno a 130°C por 6,5 minutos. Não é observado impulso visível através do adesivo sobre o papel.

 A folha com as linhas de nós adesivos é cortada paralelamente às linhas de nós para formar cinquenta folhas menores. As folhas cortadas são
25 empilhadas umas sobre as outras, de tal forma que cada uma das folhas seja espaçada da outra por meio grau ou metade do intervalo das linhas de nós adesivos aplicadas. O grau ocorre alternadamente para um lado ou para o outro, de tal forma que a pilha final seja uniformemente vertical. A pilha de

folhas é prensada a quente em seguida a 345 kPa em uma primeira temperatura de 140°C por trinta minutos e, em seguida, 177°C por quarenta minutos, causando a fusão das linhas de nós adesivos; após remover-se o calor, o adesivo endurece para unir as folhas entre si. Utilizando um quadro de expansão, as folhas de aramida unidas são expandidas em seguida na direção contrária à direção de empilhamento para formar células que possuem uma seção cruzada equilátera. Cada uma das folhas é estendida entre si, de tal forma que as folhas sejam dobradas ao longo das extremidades das linhas de nós unidas e as partes não unidas sejam estendidas na direção da força de tensão para separar as folhas entre si.

A estrutura em forma de favo de mel expandida é colocada em seguida em um banho de impregnação que contém uma solução de resina fenólica PLYOPHEN 23900 da Durez Corporation. Após impregnação com resina, a estrutura em forma de favo de mel é retirada do banho e seca em uma fornalha de secagem utilizando ar quente. A estrutura em forma de favo de mel é aquecida da temperatura ambiente para 82°C desta forma e esta temperatura é mantida em seguida por quinze minutos. A temperatura é então aumentada para 121°C e esta temperatura é mantida por mais por quinze minutos, seguida por aumento da temperatura para 182°C e manutenção dessa temperatura por sessenta minutos. Os processos de impregnação e secagem são repetidos mais uma vez em seguida. A estrutura em forma de favo de mel final possui uma densidade de volume de cerca de 40 kg/m³.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

É fabricado um papel por meio de deposição úmida e calandragem como no Exemplo 1, exceto pelo fato de que o material termoplástico com 30% em peso é inteiramente o floco de poliéster mencionado no Exemplo 1. O papel final possui um peso base de 31 g/m², espessura de 41 micrômetros e porosidade Gurley de cerca de 0,3 segundos.

A porosidade deste papel é tal que o adesivo de linha de nó do Exemplo 1 penetrará através do papel e evitará a expansão de uma pilha de folhas para elaborar uma estrutura em forma de favo de mel uniforme.

EXEMPLO 2

5 Um papel de aramida e termoplástico que possui uma composição de 50% em peso de floco de para-aramida e 50% em peso de floco de tereftalato de polietileno é formado sobre equipamento de formação de papel depositado úmido convencional com uma seção de secagem que consiste de um secador a ar em operação a uma temperatura de ar de cerca
10 de 260°C. O papel contém, portanto, 50% em peso de fibra de alto módulo e 50% em peso de material termoplástico. O floco de para-aramida e o floco de poliéster são idênticos ao Exemplo 1. Após a formação, o papel é calandrado como no Exemplo 1.

~~O papel final possui um peso base de 85 g/m², espessura de 102-~~
15 micrômetros e porosidade Gurley de quatro segundos. O uso de alto calor na seção de secagem amolece parcialmente ou liquefaz cerca de 40% do floco de poliéster termoplástico em papel e, após a calandragem, o material termoplástico encontra-se na forma de partículas similares a filme discretas que possuem uma espessura de filme de cerca de 0,5 a cerca de cinco
20 micrômetros e uma dimensão mínima perpendicular àquela espessura de pelo menos trinta micrômetros.

Linhas de nós do mesmo adesivo do Exemplo 1 são aplicadas à superfície de papel como naquele exemplo, exceto pelo fato de que as linhas são aplicadas em uma largura de 2,67 mm e grau de 8,0 mm. Não é observado
25 nenhum impulso visível através do adesivo. As etapas do Exemplo 1 são repetidas para expandir a estrutura em forma de favo de mel, impregnar em seguida a estrutura em forma de favo de mel com a mesma resina termorretrátil do Exemplo 1 e, em seguida, secar e curar a resina; neste exemplo, entretanto,

o ciclo de impregnação e secagem foi repetido por um total de doze vezes. A estrutura em forma de favo de mel final possui uma densidade de volume de cerca de 130 kg/m^3 .

EXEMPLO COMPARATIVO 2

- 5 É fabricado um papel por meio de deposição úmida e calandragem como no Exemplo 1, exceto pelo fato de que as seções de secagem consistem de um secador a ar em operação a 150°C contra os 260°C mencionados no Exemplo 1. O papel final possui peso base de 85 g/m^2 , espessura de 102 micrômetros e porosidade Gurley de um segundo. Mediante
- 10 inspeção, apenas cerca de 5% do material termoplástico no papel final encontram-se na forma de partículas similares a filme discretas que possuem uma espessura de filme de cerca de 0,5 a cerca de 5 micrômetros e uma dimensão mínima perpendicular àquela espessura de pelo menos trinta micrômetros.
- 15 São aplicadas linhas de nós de adesivo à superfície de papel do Exemplo 2, mas observa-se impulso visível através do adesivo. O processo de fabricação das estruturas em forma de favos de mel do Exemplo 2 é repetido, mas nenhuma estrutura em forma de favo de mel útil é obtida devido a dificuldades na expansão da pilha de folhas e à quantidade significativa
- 20 resultante de células fechadas e danificadas.

REIVINDICAÇÕES

1. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, caracterizada pelo fato de que contém células que compreendem papel, em que o papel compreende:

5 (a) 5 a 50 partes em peso de material termoplástico que possui ponto de fusão de 120°C a 350°C; e

(b) 50 a 95 partes em peso de fibra de alto módulo que possui módulo de 600 gramas por denier (550 gramas por dtex) ou mais, com base na quantidade total de material termoplástico e fibra de alto módulo no papel,

10 em que pelo menos 30% em peso da quantidade total de material termoplástico encontra-se na forma de partículas similares a filme discretas no papel, as partículas possuindo uma espessura de filme de cerca de 0,1 a 5 micrômetros e uma dimensão mínima perpendicular àquela espessura de pelo menos 30 micrômetros, em que as partículas similares a filme unem a fibra de

15 alto módulo no papel; e

em que o papel possui uma porosidade Gurley de 2 segundos ou mais.

2. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o papel possui uma
20 porosidade Gurley de 2 a 20 segundos.

3. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o papel possui uma porosidade Gurley de 5 a 10 segundos.

4. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo
25 com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a fibra de alto módulo encontra-se presente em uma quantidade de cerca de 60 a 80 partes em peso.

5. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o material termoplástico

encontra-se presente em uma quantidade de 20 a 40 partes em peso.

6. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o material termoplástico possui ponto de fusão de 180°C a 300°C.

5 7. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dimensão máxima da partícula perpendicular à espessura é de, no máximo, 1,5 mm.

8. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende
10 adicionalmente uma resina matriz termooestável.

9. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente partículas inorgânicas.

10. ~~ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo~~
15 com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a fibra de alto módulo compreende fibra de para-aramida.

11. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a fibra de para-aramida é fibra de poli(parafenileno tereftalamida).

20 12. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a fibra de alto módulo é selecionada a partir do grupo que consiste em fibra de polibenzazol, fibra de polipiridazol, fibra de carbono, e suas misturas.

13. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo
25 com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o material termoplástico compreende poliéster.

14. ESTRUTURA EM FORMA DE FAVO DE MEL, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o material termoplástico é

selecionado a partir do grupo que consiste em poliolefina, poliamida, poliéter cetona, poliéter éter-cetona, poliamida-imida, poliéter-imida, sulfeto de polifenileno, e suas misturas.

15. ARTIGO, caracterizado pelo fato de que compreende a
5 estrutura em forma de favo de mel conforme descrita na reivindicação 1.

16. ESTRUTURA AERODINÂMICA, caracterizada pelo fato de que compreende a estrutura em forma de favo de mel conforme descrita na reivindicação 1.

17. PAINEL, caracterizado pelo fato de que compreende a
10 estrutura em forma de favo de mel conforme descrita na reivindicação 1, e uma folha ligada a uma face da estrutura em forma de favo de mel.

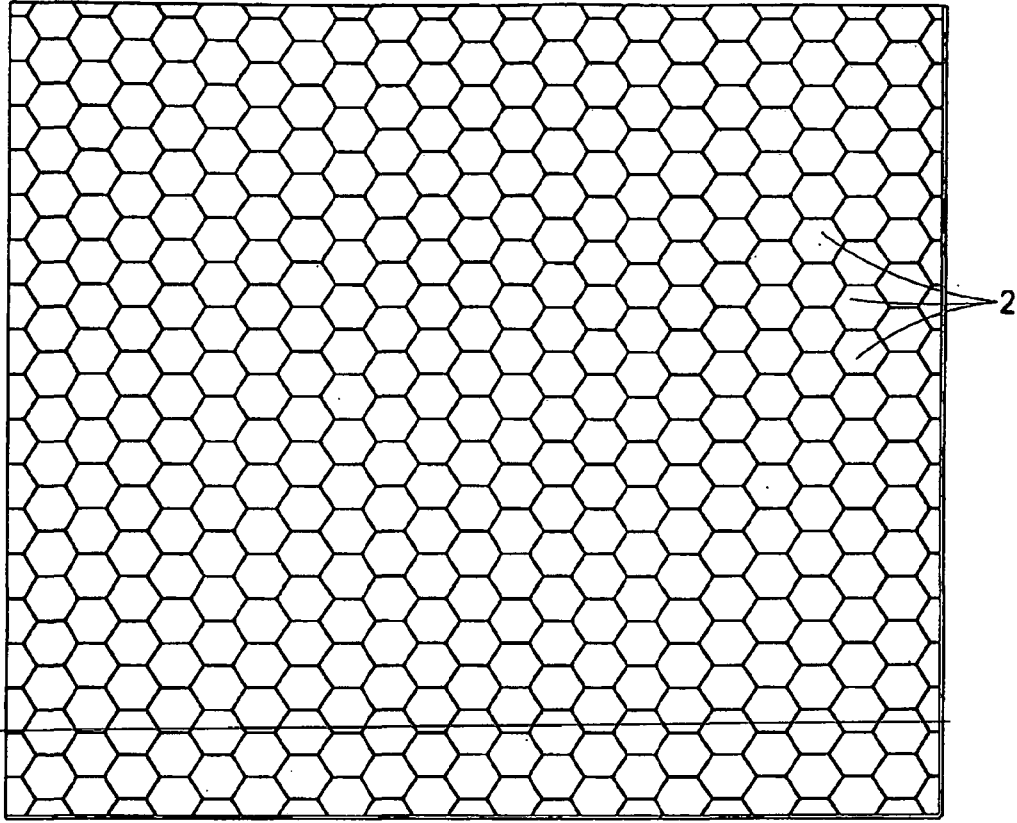


Fig. 1A

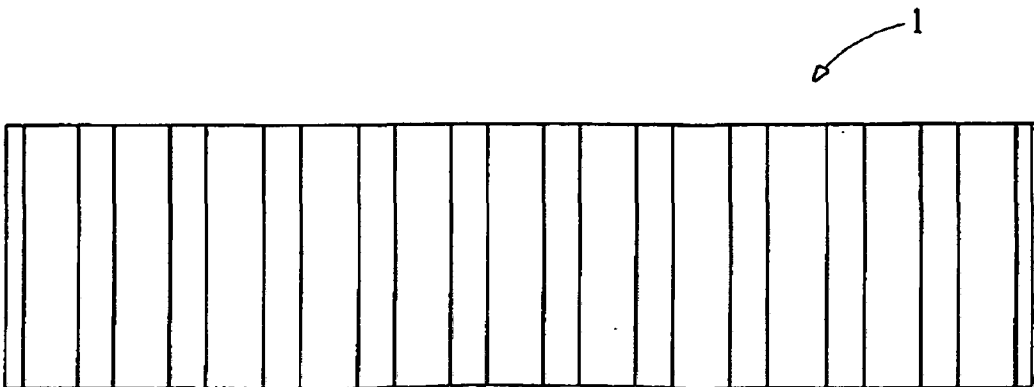


Fig. 1B

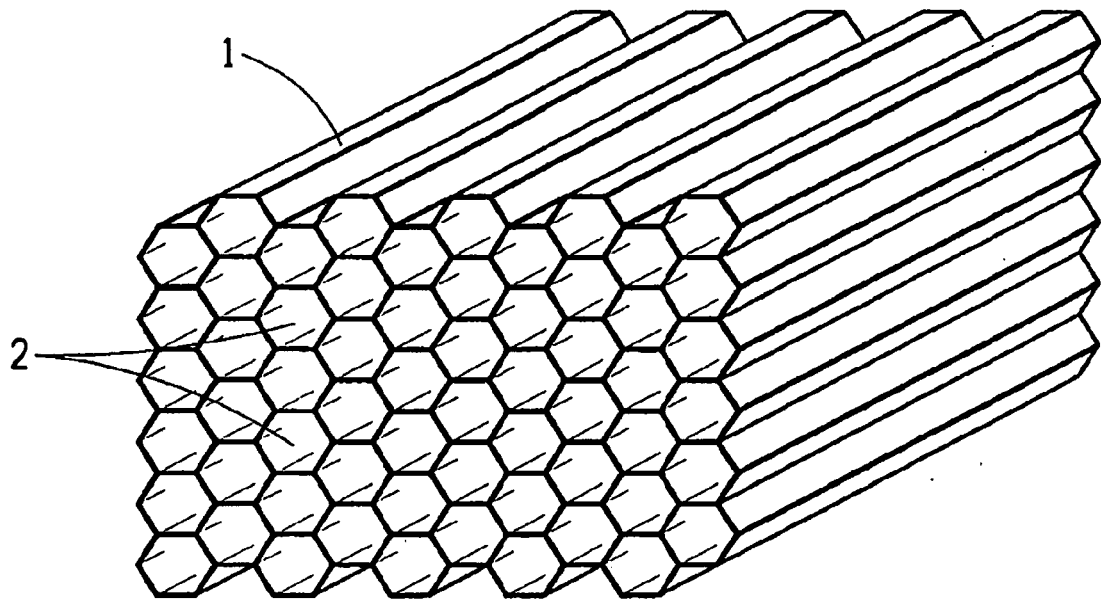


Fig. 2

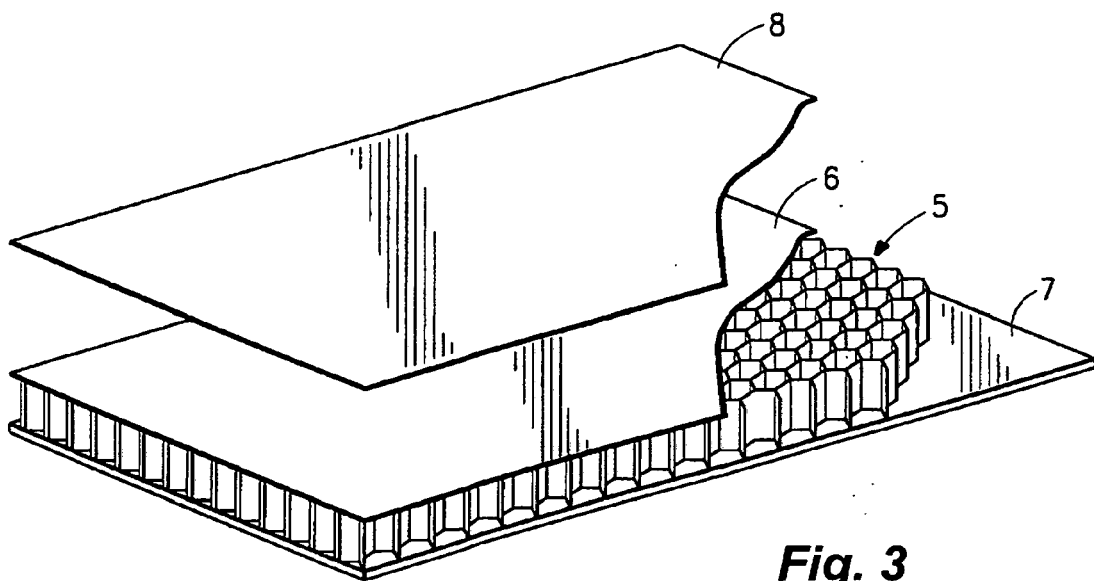


Fig. 3