

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 745**

51 Int. Cl.:

B29B 15/10 (2006.01)

B29B 15/12 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2012 E 12737805 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015 EP 2736691**

54 Título: **Hilado flexible de fibra de refuerzo, preimpregnado con resina**

30 Prioridad:

29.07.2011 EP 11175952

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

28.09.2015

73 Titular/es:

**TOHO TENAX EUROPE GMBH (100.0%)
Kasinostrasse 19-21
42103 Wuppertal, DE**

72 Inventor/es:

**SCHNEIDER, MARKUS;
STÜSGEN, SILKE;
WITZEL, SILKE y
WOHLMANN, BERND**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 546 745 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Hilado flexible de fibra de refuerzo, preimpregnado con resina

5 La invención se refiere a un hilado preimpregnado, consistente en un haz de filamentos de fibra de refuerzo con un interior del haz y una cara externa del haz, en donde los filamentos de fibra de refuerzo están impregnados con una primera composición de resina infiltrada en el hilado preimpregnado, que repetidamente se puede fundir y llevar al estado sólido por enfriamiento hasta la temperatura ambiente. La invención se refiere además a una estructura textil que comprende un hilado de este tipo.

10 Especialmente en el campo de la industria aeroespacial, pero también por ejemplo en el campo de la ingeniería mecánica, la industria de la energía eólica o la industria del automóvil, se emplean en creciente medida componentes hechos de materiales compuestos fibrosos. Comparados con el metal, los materiales compuestos fibrosos ofrecen a menudo la ventaja de un menor peso y/o mayor resistencia. Al mismo tiempo, constituye un aspecto esencial la producción rentable de tales componentes de material compuesto mecánicamente resistentes y, sin embargo, ligeros. Con vistas a la resistencia mecánica, es decir, con vistas a la rigidez y la solidez, la fracción de volumen ocupada por las fibras de refuerzo y especialmente también la orientación de las fibras de refuerzo tienen una influencia considerable en los componentes de material compuesto.

20 Un procedimiento de fabricación frecuentemente utilizado se basa actualmente en la llamada tecnología de preimpregnación. En ella se disponen, por ejemplo de manera mutuamente paralelas, las fibras de refuerzo como, por ejemplo, fibras de vidrio o fibras de carbono, se embeben en una resina de matriz y se elaboran para obtener productos semiacabados en forma de cinta. Para la fabricación de componentes se cortan estas cintas según el contorno del componente, y se estratifican capa por capa mecánicamente o a mano en un útil, teniendo en cuenta la orientación de las fibras de refuerzo requerida para las cargas del componente. A continuación se realiza el curado de la matriz bajo presión y temperatura en un autoclave. Por regla general, los "preimpregnados" (otro nombre para los materiales con fibras preimpregnadas, abreviadamente "prepegs" en inglés) tienen ya los dos componentes (fibra y resina de matriz) en la proporción final de mezcla y, por lo tanto, ya son rígidos aun en forma de producto semiacabado. Para evitar reacciones prematuras no deseadas, este material debe además almacenarse en frío, y aun así sólo admite un tiempo de almacenamiento limitado. Debido a su rigidez y a su producción como material en rollo ancho, las aplicaciones de los preimpregnados se limitan a componentes de gran superficie y casi planos. La resina de matriz ya presente no permite la elaboración textil ni la colocación sin arrugas de los preimpregnados siguiendo, por ejemplo, radios estrechos o sobre geometrías fuertemente curvadas.

30 Se describen ejemplos de consecución de productos de hilado impregnados dotados de facilidad de elaboración textil mejorada, por ejemplo, en los documentos US-A-5 275 883 y US-A-4 614 678, que describen hilados de fibra de refuerzo dotados de un revestimiento. Según estos documentos, primeramente se cargan los hilados de fibra de refuerzo con una mezcla de un polímero en polvo y, a continuación, se revisten preferiblemente con una envoltura de un polímero termoplástico, a fin de estabilizar en el interior el polímero en polvo. Aunque estos materiales de hilado tienen ciertamente un cierto grado de flexibilidad, debido a la envoltura termoplástica continua siguen siendo relativamente rígidos, y por lo tanto son adecuados sólo de manera limitada para, por ejemplo, procedimientos de elaboración ulterior de productos textiles.

40 Se describen productos similares en el documento EP-A 0 554 950 A1, que se refiere a un procedimiento en el cual primeramente se impregna con un polímero termoplástico en polvo un haz abierto de hilado de fibras de refuerzo y, a continuación, al haz de fibras impregnado se le dota de una envoltura continua de un polímero termoplástico. Se calandra el haz envuelto resultante, a una temperatura por encima de la temperatura de reblandecimiento del material termoplástico, tras de lo cual se corta finalmente el haz para proporcionar un granulado. El granulado sirve para preparar cuerpos de material compuesto, mediante procedimientos como, por ejemplo, la extrusión o el moldeo por inyección.

45 En el documento EP-A-0 814 916 B1 se describen los denominados "preimpregnados de hilado" ("towpregs" en inglés) que son adecuados para el uso en procesos de preformado textil, contándose entre tales procesos de preformado textil, entre otros, los procesos de tejeduría, trenzado o tricotado o bien procesos de devanado ("filament winding" en inglés), o bien se pueden elaborar para proporcionar corte de pequeña longitud. Los preimpregnados de hilado del documento EP-A-0 814 916 B1 comprenden una pluralidad de fibras y un revestimiento de resina de matriz, estando estructuradas las fibras en una disposición de fibras interiores, que esencialmente están libres de resina de matriz, y fibras exteriores, estando las fibras exteriores al menos parcialmente incrustadas en una envoltura no continua de la resina de matriz. La preparación de los preimpregnados de hilado se realiza mediante la aplicación de una partícula pulverulenta de la resina de matriz sobre las fibras exteriores y subsiguiente fusión parcial de las partículas de resina de matriz. La resina de matriz empleada puede ser un durómero o un material termoplástico.

También el documento US-A-6 228 474 se refiere a la producción de preimpregnados de hilado a partir de haces de fibra de refuerzo impregnados con una composición de resina epoxídica, situándose la proporción de resina en los preimpregnados de hilado en el intervalo de 20 a 50% en peso. En una realización, la composición de resina epoxídica puede comprender dos o más resinas epoxídicas y una mezcla de resinas epoxídicas mono- o

bifuncionales con trifuncionales o de mayor funcionalidad. Esta composición de resina epoxídica comprende además partículas finas de un material de caucho insoluble en las resinas epoxídicas, así como componentes endurecedores para las resinas epoxídicas.

- 5 Los preimpregnados de hilado deben tener una proporción suficientemente elevada de resina de matriz, típicamente más de 15% en volumen, a fin de permitir la consolidación para formar estructuras de componente esencialmente exentas de cavidades o poros, sin que haya que añadir más resina de matriz. Tales preimpregnados de hilado presentan ciertamente una mayor flexibilidad en comparación con preimpregnados en forma de cinta. Sin embargo, debido sobre todo a su alta proporción de resina de matriz, no son ulteriormente elaborables en procesos textiles más que de forma limitada. Por otra parte, la presencia de la resina de matriz origina en la mayoría de los casos una pegajosidad incrementada de los preimpregnados de hilado, lo que da lugar a un mayor coste en la manipulación de estos preimpregnados de hilado. Además, para evitar un curado incontrolado de la resina de matriz se requiere por lo general un enfriamiento prolongado del preimpregnado de hilado hasta el momento de su elaboración ulterior. Por último, los preimpregnados de hilado presentan inconvenientes en caso de la producción de estructuras tridimensionales y, por ejemplo, no se pueden remodelar repetidamente.
- 10
- 15 Además, el documento EP-A-855 704 describe un preimpregnado de fibra de carbono que tiene sobre su cara externa partículas termoplásticas, para dar al preimpregnado una cierta pegajosidad.

- Se producen en número creciente componentes de material compuesto fibroso a base de fibras de refuerzo a través de las denominadas "preformas" de fibra ("preforms" en inglés) cercanas al contorno final. Esencialmente, estas "preformas" de fibra son semiacabados textiles en forma de construcciones bi- o tridimensionales de fibras de refuerzo, en donde en etapas adicionales para preparar el componente de material compuesto fibroso, se introduce mediante infusión o inyección, también con aplicación de vacío, un material de matriz adecuado. A continuación se lleva a cabo un curado del material de matriz, por regla general a temperaturas y presiones elevadas, para proporcionar el componente terminado. Los procedimientos conocidos para la infusión o inyección del material de matriz son aquí el denominado procedimiento de moldeo líquido (LM, por sus siglas en inglés) o bien procedimientos relacionados con éste, como por ejemplo el moldeo por transferencia de resina (RTM), moldeo por transferencia de resina asistido con vacío (VARTM), infusión de película de resina (RFI), infusión de resina líquida (LRI) o maquinado flexible con infusión de resina (RIFT). Para estas aplicaciones se emplean fibras de refuerzo que aún no están dotadas de resina de matriz en la cantidad requerida para el componente de material compuesto posterior, ya que el material de matriz, como se ha indicado anteriormente, se introduce en un paso de procedimiento posterior en la preforma de fibra terminada. Por otro lado, resulta ventajoso que el material fibroso utilizado en la producción de las preformas de fibra ya esté preimpregnado, por ejemplo, con pequeñas cantidades de, por ejemplo, un material sintético curable o que se solidifique con la disminución de la temperatura, es decir, un material aglutinante, para mejorar la fijación de las fibras de refuerzo en la preforma de fibra y prestar a la preforma de fibra una estabilidad suficiente.
- 20
- 25
- 30

- 35 El documento WO 98/50211 se refiere a fibras de refuerzo adecuadas para el uso en la fabricación de preformas de fibra, revestidas con un material aglutinante, en donde se aplica el material aglutinante en forma de partículas o zonas discretas sobre la superficie de las fibras de refuerzo. El material aglutinante se compone en 40 a 90% en peso de una resina de durómero y en 10 a 60% en peso de un material termoplástico, que está adaptado al material de matriz que se utiliza en el componente de material compuesto fibroso posteriormente producido a partir de la preforma de fibra. El material aglutinante aplicado a las fibras de refuerzo es sólido y no pegajoso a temperatura ambiente. Según el documento WO 98/50211, las fibras de refuerzo así revestidas o, por ejemplo, tejidos producidos a partir de las mismas, presentan una buena aptitud para el drapeado. Según el documento WO 98/50211, se puede dotar primeramente de material aglutinante a las hebras de hilado individuales, y elaborarlas después para formar tejidos. Para la producción de hebras de hilado planas con una anchura de hilado fija, que podrían acceder a una elaboración directa automatizada para preparar preformas de fibra, los hilados del documento WO 98/50211 no son adecuados. Por otra parte, las fibras de refuerzo revestidas con material aglutinante del documento WO 98/50211 pueden tener proporciones relativamente altas de material aglutinante de hasta 20% en peso, con lo que se puede llegar a un comportamiento de impregnación significativamente empeorado de preformas de fibra producidas a partir de las mismas.
- 40
- 45

- 50 También en el documento WO 2005/095080 se describen hilados preimpregnados para la producción de preformas de fibra. En el caso de los hilados del documento WO 2005/095080 los filamentos de los hilados preimpregnados están unidos al menos parcialmente por medio de una composición de resina, teniendo los hilados, referido a su peso total, de 2,5 a 25% en peso de la composición de resina, estando compuesta dicha composición de resina por una mezcla de al menos dos resinas epoxídicas, y difiriendo las resinas epoxídicas en cuanto a su índice de epóxido y su peso molecular. La proporción en peso de las resinas epoxídicas en la mezcla se elige de manera que la composición de resina tenga un índice de epóxido entre 550 y 2.100 mmol/kg de resina. Se propone como alternativa una mezcla de tres resinas de bisfenol A-epiclorhidrina con propiedades definidas de las resinas en cuanto a índice de epóxido, peso molecular y punto de fusión. Las composiciones de resina se eligen de manera que sean repetidamente fusibles y por enfriamiento hasta la temperatura ambiente puedan convertirse de nuevo al estado sólido, y que los hilados preimpregnados con las mismas no sean pegajosos a temperatura ambiente, pero sin embargo presenten una pegajosidad a temperaturas elevadas. Se evidencia, sin embargo, que hilados impregnados con las composiciones de resina del documento WO 2005/095080 no presentan pegajosidad suficiente
- 55
- 60

para todas las aplicaciones, por ejemplo para aplicaciones en las que se colocan hilados unos sobre otros en un ángulo de, por ejemplo, 90°.

Existe, por tanto, una necesidad de hilados preimpregnados mejorados para la producción de preformas de fibra. Por tanto, es misión de la presente invención poner a disposición tales hilados de fibra de refuerzo preimpregnados mejorados, en especial para uso en la producción de preformas de fibra.

La misión se logra mediante un hilado preimpregnado, consistente en un haz de filamentos de fibra de refuerzo con un interior del haz y una cara externa del haz,

- en donde los filamentos de fibra de refuerzo están impregnados con una primera composición de resina infiltrada en el hilado preimpregnado y los filamentos del hilado preimpregnado están al menos parcialmente unidos por medio de la primera composición de resina y

- en donde la primera composición de resina contiene al menos dos resinas H1 y H2 de bisfenol A-epiclorhidrina en una proporción en peso H1:H2 de 1,1 a 1,4,

- en donde H1 tiene un índice de epóxido de 1.850 a 2.400 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 800 a 1.000 g/mol y es sólida a temperatura ambiente, y

- H2 tiene un índice de epóxido de 5.000 a 5.600 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de <700 g/mol y es líquida a temperatura ambiente,

en donde el hilado preimpregnado está caracterizado por que

- tiene, referido a su peso total, de 0,1 a 2% en peso de la primera composición de resina y la primera composición de resina contiene además un polihidroxiéter aromático P1, que tiene un índice de acidez de 40 a 55 mg de KOH/g y un peso molecular medio M_N de 4.000 a 5.000 g/mol, y por que

- el hilado preimpregnado tiene en la cara externa del haz una segunda composición de resina en forma de partículas o gotas adheridas a los filamentos de fibra de refuerzo,

- en donde la segunda composición de resina es sólida a temperatura ambiente, tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 80 a 150°C y está presente sobre la cara externa del haz en una concentración de 0,5 a 10% en peso, referida al peso total del hilado preimpregnado,

- en donde al menos 50% de la superficie de la cara externa del haz está libre de la segunda composición de resina y

- en donde el interior del haz está libre de la segunda composición de resina.

Se ha evidenciado que el hilado así preimpregnado posee una excelente estabilidad dimensional y repetidamente se puede fundir y por enfriamiento hasta la temperatura ambiente se puede llevar de nuevo a un estado sólido o cuasisólido. Por otra parte, para los hilados según la invención se puede seleccionar la resina de manera que el hilado revestido con la misma no sea pegajoso a temperatura ambiente.

En la presente memoria se entiende por un estado no pegajoso un estado como el que también está presente, por ejemplo, en fibras de carbono estándar comercialmente disponibles y que permite un fácil desenrollado de, por ejemplo, cuerpos de bobinas. Por lo tanto, un hilado semejante no sólo es desenrollable, sino que se puede almacenar en estado arrollado, manteniendo sus propiedades textiles y se puede desenrollar de nuevo incluso después de un tiempo de almacenamiento prolongado a temperatura ambiente. Por ejemplo, el hilado según la invención se puede desenrollar sin problemas después de un tiempo de almacenamiento de 12 meses, y presenta como mucho valores sustancialmente inalterados de las propiedades de resistencia, módulo elástico y alargamiento en la rotura medidos conforme a la norma DIN 65 382. En una realización preferida, la primera y/o la segunda composición de resina están exentas de endurecedores.

El hilado según la invención puede ser un hilado a base de filamentos de fibra corta o bien un hilado a base de filamentos continuos. En el caso de que el hilado se componga de filamentos continuos, el número de filamentos puede situarse preferiblemente en el intervalo de 6.000 a 48.000 filamentos, y de manera especialmente preferible en el intervalo de 12.000 a 24.000 filamentos. Son asimismo preferidos hilados con un título en el intervalo de 400 a 32.000 tex, y especialmente preferidos los hilados con un título en el intervalo de 800 a 16.000 tex.

En otra realización preferida, el hilado según la invención es un hilado de fibra de carbono que se ha obtenido de productos de brea, poliacrilonitrilo, lignina o viscosa, o un hilado de fibra de aramida, vidrio, cerámica o boro, un hilado de fibra sintética o un hilado de fibra natural, o una combinación de una o más de estas fibras. De manera especialmente preferible, el hilado según la invención es un hilado de fibra de carbono.

Como se ha indicado, el hilado según la invención posee una elevada estabilidad dimensional, entendiéndose por ello en lo sucesivo que el hilado tiene una anchura de hilado estable y fija o bien una relación estable de anchura de

hilado a grosor de hilado, que se conserva incluso si se mantiene libre el hilado según la invención a través de largas distancias bajo tensión o bien se elabora ulteriormente en procesos textiles. Debido a esta excelente estabilidad dimensional es posible una elaboración automatizada, por ejemplo una colocación automatizada para formar preformas de fibra. Además, la anchura de hilado fija y constante de los hilados según la invención conduce a adhesiones más estables de hilados superpuestos en la producción de preformas de fibra. Se ha comprobado que la estabilidad dimensional del hilado según la invención es en gran medida una consecuencia de la primera composición de resina con la que está infiltrado el hilado preimpregnado, desempeñando un papel crucial la proporción del polihidroxiéter aromático P1. En una realización preferida, la primera composición de resina contiene en este caso las resinas H1 y H2 de bisfenol A-epiclorhidrina en una proporción en peso (H1+H2):P1 de 0,05 a 0,8 con respecto al polihidroxiéter aromático P1. Se ha observado en estudios que con relaciones en peso inferiores a 0,05 se puede producir un desgaste acrecentado del hilado. Por el contrario, relaciones en peso superiores a 0,8 conducen a hilados con una estabilidad de forma demasiado baja. Con vistas a la estabilidad dimensional por un lado, y a la aptitud para el drapeado por otro, también resulta ventajoso que la primera composición de resina esté presente en una concentración de 0,4 a 1,2% en peso, referida al peso total del hilado preimpregnado.

El hilado según la invención puede llevarse de manera simple, ya durante su producción, a la forma de una cinta plana haciendo pasar el hilado primeramente no impregnado, fácilmente extensible, a través de instrumentos extensores adecuados en y a través de un baño, e impregnándolo con la primera composición de resina. La primera composición de resina une así los filamentos del hilado, al menos parcialmente, y asegura una muy buena consolidación. Además, gracias a su composición, la primera composición de resina confiere al hilado extendido, y ahora impregnado, su elevada estabilidad dimensional, con lo que se conserva la forma de pequeña cinta, y se puede arrollar el hilado con esta forma, por ejemplo sobre carretes, después de la aplicación de la segunda composición de resina. Posteriormente se puede elaborar por medio de métodos de colocación convencionales el hilado preimpregnado según la invención sin medidas adicionales como, por ejemplo, el paso a través de instrumentos extensores adecuados, para preparar estructuras textiles como, por ejemplo, preformas de fibra bi- o tridimensionales o bien estructuras bidimensionales, por ejemplo en forma de tejidos unidireccionales o dispuestos multiaxialmente. La elevada estabilidad dimensional permite que en una forma de realización ventajosa del hilado preimpregnado éste se presente como una cinta plana que tiene una relación de anchura de hilado a grosor de hilado de al menos 20. En una realización especialmente preferida, la cinta plana tiene una relación de anchura de hilado a grosor de hilado en el intervalo de 25 a 60.

Mediante la segunda composición de resina aplicada en la cara externa del haz se consigue en el caso de los hilados preimpregnados según la invención que estos no sean pegajosos a temperatura ambiente y, como se ha descrito, sean por ejemplo desenrollables. Sin embargo, mediante la segunda composición de resina se consigue a temperatura elevada una alta pegajosidad, que incluso en estructuras en las que se colocan los hilados según la invención uno encima de otro en un ángulo, conduce tras el enfriamiento a una elevada estabilidad de la estructura de la preforma de fibra. Por tanto, con ayuda del hilado según la invención se pueden preparar preformas sin que haya que añadir adicionalmente material aglutinante, de forma costosa, para fijar los hilados, obteniéndose no obstante una mejor unión entre los hilados que en el caso de una preforma del estado de la técnica.

Simultáneamente se ha hallado que con la concentración indicada de la segunda composición de resina, especialmente el tipo de aplicación de la segunda composición de resina en forma partículas o gotas adheridas a los filamentos de fibra de refuerzo, en donde al menos 50% de la superficie de la cara externa del haz está libre de la segunda composición de resina y el interior del haz está libre de la segunda composición de resina, conduce a hilados preimpregnados con alta flexibilidad y buena aptitud para el drapeado. Se ha evidenciado, además, que resulta ventajoso que las partículas o gotas de la segunda composición de resina adheridas a los filamentos de fibra de refuerzo tengan un tamaño inferior a 300 μm , y especialmente ventajoso que tengan un tamaño medio en el intervalo de 20 a 150 μm .

Para conseguir en especial las propiedades del presente hilado en cuanto a su pegajosidad y su adherencia, en una realización preferida la segunda composición de resina contiene en al menos 50% en peso una resina H3 de bisfenol A-epiclorhidrina con un índice de epóxido de 480 a 645 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 2.700 a 4.000 g/mol, un polihidroxiéter aromático P2, una poliamida, un polietileno, un copolímero de etileno como, por ejemplo, un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), o una resina de poliuretano termoplástica o mezclas de estos compuestos, teniendo estos compuestos una temperatura de fusión en el intervalo de 80 a 150°C. Aquí están incluidas también realizaciones en las que, por ejemplo, la resina H3 de bisfenol A-epiclorhidrina es una mezcla de dos o más resinas de bisfenol A-epiclorhidrina en tanto que la mezcla tenga un índice de epóxido de 480 a 645 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 2.700 a 4.000 g/mol y una temperatura de fusión en el intervalo de 80 a 150°C.

De manera especialmente preferible la segunda composición de resina contiene los compuestos antes mencionados en al menos 80% en peso, y de manera muy especialmente preferible en al menos 90% en peso. En una realización especialmente adecuada, la segunda composición de resina se compone de los compuestos mencionados o de mezclas de los compuestos mencionados.

El polihidroxiéter aromático P2 empleado en la segunda composición de resina y el polihidroxiéter aromático P1 contenido en la primera composición de resina pueden ser el mismo o diferentes. Sin embargo, se debe cumplir

igualmente para el polihidroxiéter aromático P2 la condición de tener una temperatura de fusión en el intervalo de 80 a 150°C.

5 Para conseguir una adherencia suficiente elevada de los hilados preimpregnados en la producción de preformas de fibra, la segunda composición de resina posee una buena fuerza adhesiva o firmeza de adhesión por encima de su punto de fusión. En una realización preferida, la segunda composición de resina presenta a una temperatura de 20°C por encima de la temperatura de fusión una firmeza de adhesión o fuerza adhesiva de al menos 5 N, referida a una superficie de pegadura con un diámetro de 25 mm. La determinación de la fuerza adhesiva o firmeza de adhesión se realiza con arreglo a la norma ASTM D 2979. En ésta se considera fuerza adhesiva o de adhesión la fuerza requerida para separar una muestra de la segunda composición de resina de una superficie de pegadura poco tiempo después de la puesta en contacto de la segunda composición de resina y la superficie de pegadura bajo una carga y temperatura definidas y durante un tiempo definido. Los detalles de la determinación se ofrecen más adelante.

10 Con vistas a las propiedades globales de los hilados preimpregnados según la invención y, en especial, para lograr buenas propiedades de impregnación de preformas de fibra producidas a partir de los hilados durante la posterior infusión o inyección con resina de matriz, resulta ventajoso que la concentración de la segunda composición de resina sea mayor que la de la primera composición de resina. También resulta ventajoso que la concentración total de primera composición de resina y segunda composición de resina, referida al peso total del hilado preimpregnado, se sitúe en el intervalo de 2 a 7% en peso.

15 Para la infiltración de la primera composición de resina en el hilado o, respectivamente, la impregnación del hilado con la primera composición de resina, es adecuada en principio cualquier técnica que favorezca una humectación rápida y completa de los filamentos de fibra de refuerzo del hilado con la primera composición de resina. Tales procedimientos están descritos, por ejemplo, en el documento EP 1 281 498 A. Por ejemplo, se puede rociar el hilado con una dispersión o una emulsión de la primera composición de resina. También se puede aplicar una película de la dispersión o emulsión de resina sobre un rodillo liso o en las ranuras de un rodillo, y tirar del hilado sobre el rodillo liso o a través de las ranuras del rodillo. Preferiblemente, se hace pasar el hilado a través de un baño que contiene una dispersión o emulsión de la primera composición de resina. Es igualmente posible impregnar el hilado sucesivamente con los componentes individuales de la primera composición de resina, por ejemplo haciendo pasar el hilado sucesivamente a través de distintos baños de dispersión que contengan los componentes individuales de la primera composición de resina. Después de esto, primeramente se extiende a la anchura deseada, mediante instrumentos extensores adecuados, el hilado sometido al paso de impregnación, de modo que las fibras individuales o respectivamente los filamentos individuales queden fácilmente accesibles para una impregnación. Preferiblemente, el haz del hilado a impregnar ya se lleva a la forma de una cinta plana con la relación de anchura de hilado a grosor de hilado pretendida en último término para el hilado preimpregnado según la invención, terminado.

20 Para la dispersión o emulsión de resina antes mencionada es adecuada como fase líquida, en principio, cualquier mezcla líquida que forme con las resinas empleadas según la invención una dispersión, o respectivamente emulsión, estable. Entre estas mezclas líquidas son adecuadas, por razones de protección contra emisiones, especialmente las que son las acuosas y presenten un bajo VOC (contenido de compuestos orgánicos volátiles, por sus siglas en inglés). Los componentes de la primera composición de resina se presentan ventajosamente en este caso como partículas en el rango micrométrico, de manera especialmente preferible con un tamaño inferior a 0,1 µm.

25 Por supuesto, la cantidad aplicada de la primera composición de resina, referida al peso total del hilado, se puede ajustar por medio de la velocidad a la que se hace pasar el hilado, por ejemplo, a través de un baño que contiene la dispersión de la primera composición de resina, por medio de la longitud de inmersión y por medio de la concentración de resina en el baño. En este caso, la velocidad a la que se hace pasar el hilado a través del baño se sitúa preferiblemente en el intervalo de 120 a 550 m/hora, de manera especialmente preferible en el intervalo de 150 a 250 m/hora. La longitud de inmersión se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 1 m. La concentración de resina en la dispersión, referida a su peso, se sitúa preferiblemente en el intervalo de 2 a 35% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 2 a 7% en peso.

30 Después de la impregnación del hilado con la primera composición de resina, al hilado o haz de hilado se le aplica en su cara externa la segunda composición de resina. Para ello, después de la impregnación, se aplica la segunda composición de resina en forma de un polvo sobre la cara externa del haz de hilado, preferiblemente aún húmedo. La aplicación de la segunda composición de resina se puede realizar, por ejemplo, mediante procedimientos de aspersión de polvo, mediante una dispersión acuosa o mediante procedimientos en lecho fluidizado, como se describen, por ejemplo, en los documentos US-A-5 275 883 o US-A-5 094 883, pudiendo también estar preferiblemente cargadas electrostáticamente las partículas, como ocurre también en el caso de la aspersión electrostática de polvo.

35 La segunda composición de resina que se presenta en forma de partículas tiene una distribución de tamaños de partícula en donde, en una forma de realización preferida, la distribución de tamaños de partícula determinada por difracción láser tiene un valor D50, que indica el tamaño medio de partícula, en el intervalo de aproximadamente 20 a 120 µm y un valor D90 en el intervalo de 70 a 160 µm. Se prefiere especialmente una distribución de tamaños

de partícula con un valor D50 en el intervalo de 30 a 100 µm y un valor D90 en el intervalo de 85 a 155 µm.

Para secar el hilado dotado de la primera y la segunda composición de resina, se ha demostrado especialmente adecuada una temperatura de secado en el intervalo de 100 a 160°C. Con esta se funde simultáneamente la segunda composición de resina y se llega a la formación de partículas o gotas que se adhieren en forma de islas a la cara externa del haz.

5 La preparación del hilado preimpregnado según la invención se puede integrar en el proceso de preparación del hilado de partida, es decir, la impregnación del hilado con la primera composición de resina y la aplicación de la segunda composición de resina al hilado se pueden acoplar directamente al hilado que se somete al proceso de fabricación. Sin embargo, también puede ser, en un proceso separado, dotar de la primera y, a continuación, de la segunda composición de resina a un hilado de partida que se presenta, por ejemplo, arrollado sobre un carrete. También es posible que un hilado de partida, que está impregnado con la primera composición de resina, se presente arrollado sobre un carrete y se le dote después, en un paso de procedimiento separado, de la segunda composición de resina.

15 El hilado preimpregnado según la invención se puede utilizar ventajosamente para preparar estructuras textiles tales como, por ejemplo, preformas de fibra.

Por tanto, otro objetivo en el que se basa la presente invención se consigue mediante una estructura textil que comprende los hilados según la invención descritos en lo que antecede, en donde los hilados están unidos entre sí por medio de la segunda composición de resina, preferiblemente en puntos de contacto mutuo. En una realización preferida, la estructura textil es una preforma de fibra.

20 Aunque a partir de los hilados según la invención también se pueden preparar tejidos que, tras fusión y resolidificación de las composiciones de resina produzcan, por ejemplo, una preforma de fibra resistente en un grado especialmente elevado al desplazamiento, resulta ventajoso construir una preforma de fibra semejante directamente a partir de los hilados según la invención, porque en ese caso se pueden colocar los hilados en la dirección en la que, durante el empleo de un componente fabricado con la preforma de fibra según la invención, sean de esperar las cargas mecánicas más elevadas.

25 Así, en una realización preferida de la preforma de fibra según la invención, los hilados están dispuestos unidireccionalmente, por lo que se puede elaborar ulteriormente dicha preforma para proporcionar un componente de material compuesto, en cuyo uso sea de esperar la carga mecánica máxima precisamente en esta dirección de los hilados.

30 En otra realización preferida de la preforma de fibra según la invención, se disponen los hilados de manera bi-, tri- o multidireccional, con lo que la preforma de fibra se puede elaborar ulteriormente para proporcionar un componente de material compuesto, en cuyo uso sea de esperar la carga mecánica máxima precisamente en estas dos o más direcciones de los hilados.

35 Además de las realizaciones planas mencionadas en lo que antecede de la preforma de fibra según la invención, se pueden arrollar hilados dispuestos uni-, bi-, tri- o multidireccionalmente alrededor de un cuerpo que tenga, por ejemplo, forma cilíndrica, de modo que resulte una preforma de fibra tridimensional.

40 Se prefiere además una realización de la preforma de fibra según la invención, en la que se desmenuzan en trozos cortos (corte corto) los hilados según la invención y los trozos pueden estar orientados en todas las direcciones espaciales. Por lo tanto, esta preforma de fibra es especialmente adecuada para la producción de un componente de material compuesto durante cuyo uso puedan aparecer tensiones mecánicas en todas las direcciones del espacio.

Otro objetivo en el que se basa la presente invención se consigue mediante un procedimiento para preparar una preforma de fibra, que comprende los pasos de

a) presentar al menos uno de los hilados según la invención,

45 b) disponer el al menos un hilado en una configuración que corresponde a la configuración de la preforma de fibra deseada,

c) calentar la configuración resultante en el paso b) a una temperatura por encima del punto de fusión de la segunda composición de resina y

d) enfriar la configuración resultante en el paso c) al menos por debajo del punto de fusión de la segunda composición de resina.

50 En una realización preferida del procedimiento según la invención, en el paso c) se prensa de manera simultánea con el calentamiento la configuración resultante en el paso b).

La preforma de fibra según la invención, o respectivamente la preforma de fibra preparada por el procedimiento según la invención, exhiben una elevada resistencia al desplazamiento, porque los hilados de la preforma de fibra

según la invención están unidos entre sí al menos mediante la segunda composición de resina. Por lo tanto, la preforma de fibra según la invención se puede manipular adecuadamente, lo que es especialmente ventajoso en su elaboración ulterior para proporcionar un componente de material compuesto.

5 Si la preforma de fibra según la invención, o respectivamente la preforma de fibra preparada por el procedimiento según la invención, deben presentar aberturas, éstas se pueden realizar mediante la disposición correspondiente de los hilados y por lo tanto sin ninguna pérdida por corte. Con ello se eliminan un corte costoso e intensivo en mano de obra, y no se originan residuos de ninguna clase. Así se facilita y se abarata la fabricación de componentes de material compuesto provistos de aberturas.

10 Además, en la preparación de la preforma de fibra según la invención, o de la preforma de fibra preparada por el procedimiento según la invención, mediante el uso de uno de los hilados según la invención en lugar de un tejido plano textil, se puede colocar el hilado en las direcciones en las que durante el empleo del componente de material compuesto subsiguientemente preparado, sean de esperar las cargas mecánicas más altas.

15 Por ejemplo, en una realización preferida del procedimiento según la invención para preparar una preforma de fibra, en el paso b) se disponen unidireccionalmente hilados según la invención de modo que, después del paso d), den lugar a una preforma de fibra según la invención en la que los hilados estén dispuestos unidireccionalmente.

20 En otra realización preferida del procedimiento según la invención para preparar la preforma de hilados según la invención se pueden colocar en el paso b) los hilados según la invención en capas bi-, tri- o multidireccionales en una configuración que corresponda a la configuración de la preforma de fibra deseada. En este caso se pueden utilizar exclusivamente hilados según la invención. Del mismo modo, dentro de una capa de hilados puede consistir en hilados según la invención sólo una parte, y el resto consistir en hilados cuyos filamentos no tienen revestimiento de resina de ninguna clase, o bien presentan preparaciones de hilado convencionales, empleadas para mejorar la aptitud para la elaboración de fibras de carbono. Los hilados configurados de la manera indicada se calientan en el paso c) del procedimiento según la invención a una temperatura por encima del punto de fusión de la segunda composición de resina, prensándose eventualmente los hilados. De este modo, los hilados se vuelven pegajosos. Después de enfriar al menos por debajo del punto de fusión de la segunda composición de resina en el paso d) se origina una preforma de fibra según la invención, en la que los hilados están dispuestos bi-, tri- o multidireccionalmente.

30 En otra realización del procedimiento para preparar la preforma de fibra según la invención se cortan los hilados según la invención en trozos cortos, que tienen, por ejemplo, una longitud de 1 a 1.000 mm, preferiblemente de 1 a 40 mm, y en el paso a) se colocan los trozos cortos de hilado en un molde. Después, en el paso b) del procedimiento según la invención, se calientan los trozos cortos de hilado a una temperatura por encima del punto de fusión de la segunda composición de resina, con lo que los trozos cortos de hilado se vuelven pegajosos, y eventualmente también se prensan. Después de enfriar al menos por debajo del punto de fusión de la segunda composición de resina, en el paso d) se origina una preforma de fibra según la invención, en donde los hilados según la invención están presentes como hilados cortos con orientación isótropa.

35 La preforma de fibra según la invención, o respectivamente la preforma de fibra fabricada por el procedimiento según la invención o la preforma de fibra resultante del uso según la invención, se pueden utilizar ventajosamente, por las razones ya mencionadas, para preparar un componente de material compuesto que comprende una matriz que está seleccionada de uno de los grupos de los polímeros, metales, cerámicas, materiales de fraguado hidráulico y carbono, siendo adecuados como matriz de polímero termoplásticos tales como, por ejemplo, poliamidas, copoliamidas, poliuretanos y similares, o bien durómeros tales como, por ejemplo, epóxidos, como matriz metálica, por ejemplo (aleaciones de) acero o titanio, como matriz cerámica, por ejemplo carburo de silicio y nitruro de boro, como materiales de fraguado hidráulico mortero u hormigón, y como matriz de carbono por ejemplo grafito.

45 En los componentes de material compuesto resultantes de los usos según la invención, los hilados según la invención están dispuestos en la dirección en la que durante el empleo de los componentes de material compuesto son de esperar las mayores cargas mecánicas. Por lo tanto, el uso inventivo de los hilados según la invención y de la preforma de fibra preparada a partir de los mismos conduce a componentes de material compuesto en los que la orientación de los hilados está adaptada a la medida de las cargas mecánicas esperadas.

50 La invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Se utilizan aquí los siguientes métodos de análisis:

El índice de epóxido de las resinas epoxídicas utilizadas se determina conforme a la norma DIN EN ISO 3001:1999.

El peso molecular se determina por análisis GPC según la norma DIN 55672 tras calibración con poliestireno (eluyente tetrahidrofurano).

55 El índice de acidez en mg de KOH/g se determina mediante valoración con hidróxido de potasio según la norma DIN 53240-2.

La distribución de tamaños de partícula se determina mediante difracción láser según la norma ISO 13320.

A partir de la distribución de tamaños de partícula se determinan después los parámetros D50 y D90 de los tamaños de partícula.

La temperatura de fusión se determina por DSC según la norma DIN 65467.

5 La fuerza adhesiva o de adhesión de la segunda composición de resina se determina a una temperatura de 20°C por encima de la temperatura de fusión con arreglo a la norma ASTM D2979. La fuerza adhesiva o de adhesión se mide como la fuerza requerida para separar una muestra de la segunda composición de resina de una superficie de pegadura poco tiempo después de la puesta en contacto de la segunda composición de resina y la superficie de pegadura bajo una carga y temperatura definidas y durante un tiempo definido. Para ello se emplea un aparato de medida adecuado para ensayos de tracción y equipado con sensores de carga correspondientes, tal como, por ejemplo, el reómetro MCR 301 (razón social Anton Paar GmbH). La determinación de la fuerza de unión o fuerza de adhesión se realiza en este caso con una geometría de medida placa-placa, con placas de aluminio (AlCuMgPb, nº de pieza 3.1645, EN AW 2007) y un diámetro de las placas de 25 mm.

15 Se aplican aproximadamente 5 g de la composición de resina (preferiblemente en polvo) a ensayar, a temperatura ambiente, sobre la placa inferior del sistema de medida placa-placa. Después se aproximan las placas del sistema de medida hasta poco antes de que la placa superior toque el material de muestra, a una distancia de aproximadamente 2,025 mm. Se calienta entonces la muestra a la temperatura de ensayo requerida de 20°C por encima de la temperatura de fusión de la segunda composición de resina a ensayar, por medio de un dispositivo de atemperación adecuado (por ejemplo, un sistema de atemperación Peltier). Tras alcanzar la temperatura de ensayo, se aproximan a 2 mm las placas del sistema de medida hasta tocar el material de muestra, y se presiona el material de muestra con una fuerza constante de 10 N durante 5 segundos.

20 Posteriormente, se levanta la placa superior, con una velocidad de retirada constante de 2 mm/s y temperatura constante, y registra continuamente la fuerza necesaria para ello. El valor máximo de la fuerza requerida para separar mutuamente las placas se toma como una medida de la fuerza adhesiva o de adhesión de la muestra en estudio.

25 La determinación de la adherencia de los hilados preimpregnados se lleva a cabo con arreglo a la norma DIN EN 1465:2009. Para ello se colocan en un molde de plantilla uno sobre otro cinco trozos de hilado y alternativamente escalonados con una orientación de 0°, de forma que están colocados uno sobre otro con uno de sus extremos en el centro del molde, con una longitud de solape de 2 cm. De la longitud de solape y la anchura de los hilados utilizados, se deduce la superficie de pegadura A. La pila de trozos de hilado se trata durante 5 minutos en una estufa a una temperatura de estufa situada 20°C por encima de la temperatura de fusión de la segunda composición de resina, aplicando a la pila en su región central una pesa con una masa de 2 kg. De este modo se consigue una activación, es decir, una fusión de la segunda composición de resina. Tras enfriar se somete la probeta así preparada a un ensayo de cizallamiento por tracción, separando los extremos de la probeta a una velocidad de ensayo de 10 mm/minuto. La resistencia al cizallamiento por tracción, que indica la adherencia de los hilados, se calcula a partir de la máxima fuerza resultante F_{max} [N] y la superficie de pegadura A [mm²] de acuerdo con la fórmula

$$\text{Resistencia al cizallamiento por tracción} = \frac{F_{max} \text{ [N]}}{A \text{ [mm}^2\text{]}}$$

40 La concentración de la composición de resina, referida al peso total de hilado y composición de resina, se determina por extracción mediante ácido sulfúrico/peróxido de hidrógeno de acuerdo con la norma EN ISO 10548, método B.

Ejemplo 1:

45 Se hizo pasar seco un hilado de filamentos de fibra de carbono con un título de hilado de 800 tex y 12.000 filamentos, a una velocidad de aproximadamente 100 m/hora y bajo una tensión de hilo de 1.800 cN, a través de un baño que contenía una dispersión acuosa de una primera composición de resina. El baño estaba atemperado a una temperatura de 20°C. La dispersión acuosa contenía como primera composición de resina una primera resina epoxídica H1 y una segunda resina epoxídica H2 en una concentración de 1,6% en peso, siendo 1,2 la proporción en peso de las resinas H1 y H2. La primera resina epoxídica H1 tenía un índice de epóxido de aproximadamente 2.000 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 900 g/mol, y era sólida a temperatura ambiente; la segunda resina epoxídica H2 tenía un índice de epóxido de aproximadamente 5.400 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de <700 g/mol, y era líquida a temperatura ambiente. La dispersión acuosa contenía adicionalmente, en una concentración de 14,4% en peso, un polihidroxiéter aromático lineal P1 con un índice de acidez de 50 mg de KOH/g y un peso molecular medio M_N de 4.600 g/mol, que era sólido a temperatura ambiente.

55 Después de atravesar el baño que contenía la dispersión acuosa de la primera composición de resina, se secó a una temperatura de 150°C el hilado infiltrado con la primera composición de resina. Después del secado, el hilado de filamentos de fibra de carbono contenía la primera composición de resina, consistente en los componentes H1, H2 y P1, en una concentración en el intervalo de 0,6 a 0,8% en peso, referida al peso del hilado impregnado con la

primera composición de resina, y mostraba un buen cerramiento del hilado, es decir los filamentos del hilado de filamentos de fibra de carbono estaban unidos al menos parcialmente entre sí por medio de la primera composición de resina.

5 Inmediatamente después del secado se hizo pasar el hilado impregnado con la primera composición de resina a través de un segundo baño que contenía una segunda dispersión acuosa. Por un lado, la segunda dispersión acuosa contenía asimismo la primera composición de resina, pero a una concentración de 0,5% en peso. Por otro lado, la dispersión contenía, en una concentración de 6,75% en peso, una segunda composición de resina que, de acuerdo con este ejemplo, se componía de una resina epoxídica H3. La resina epoxídica H3 tenía un índice de epóxido de 500 a 645 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 2.900 g/mol, y era sólida a temperatura ambiente.
10 Se determinó que el valor de la fuerza adhesiva o de adhesión de la segunda composición de resina era 10 N. La resina epoxídica H3 se encontraba en la dispersión en forma de un polvo con un tamaño medio de partícula D50 de 70 μm y un D90 de 125 μm .

Después de salir del segundo baño se secó el hilado, ahora cargado con la primera y la segunda composiciones de resina, haciéndolo pasar a través de dos secaderos horizontales dispuestos sucesivamente, y se secó allí a una temperatura de 200°C y 220°C, respectivamente. El hilado preimpregnado resultante tenía la primera y la segunda composiciones de resina en una concentración total de 4,8% en peso, referida al peso total del hilado preimpregnado. Además, el hilado preimpregnado terminado mostraba en su cara externa adherencias en forma de islas o de gotas de la segunda composición de resina, mientras que el interior del hilado estaba libre de la segunda composición de resina. El hilado preimpregnado presentaba una forma estable, con una relación de 38 entre anchura de hilado y grosor de hilado. La adherencia del hilado impregnado era buena. Para separar los hilados unidireccionalmente adheridos se requería una fuerza de 553 N, con lo que se calculó la resistencia al cizallamiento por tracción en 4,03 N/mm².
15
20

Ejemplo 2:

Se procedió como en el Ejemplo 1. A diferencia del Ejemplo 1, la concentración de la primera y segunda resinas epoxídicas H1 y H2 ascendía a 1,65% en peso, y la concentración del polihidroxiéter aromático lineal P1 a 14,85% en peso.
25

Como segunda composición de resina se utilizó igualmente la resina epoxídica H3 utilizada en el Ejemplo 1. A diferencia del Ejemplo 1, se hizo pasar sin secar el hilado de filamentos de fibra de carbono cargado con la primera composición de resina, todavía húmedo después de salir del baño que contenía la dispersión de la primera composición de resina, por una cámara convencional de revestimiento con polvo, en la que se aplicó la segunda composición de resina, mediante revestimiento con polvo, sobre el hilado infiltrado con la primera composición de resina. En este caso, la concentración de segunda composición de resina sobre la superficie del hilado se reguló mediante medidas convencionales, tales como el flujo volumétrico de las partículas de la segunda composición de resina y el flujo de aire de escape.
30

Después de salir de la cámara de revestimiento con polvo, se secó a una temperatura de 120°C el hilado de filamentos de fibra de carbono dotado de la primera y la segunda composiciones de resina. Después del secado, el hilado preimpregnado obtenido tenía una concentración de H1, H2 y P1 (primera composición de resina) de 0,7 a 0,9% en peso, y de H3 (segunda composición de resina) de 2,4 a 2,6% en peso, en cada caso referidas al peso total del hilado preimpregnado. El hilado preimpregnado terminado presentaba en su cara externa adherencias en forma de isla o de gotas de la segunda composición de resina, mientras que el interior del hilado estaba libre de la segunda composición de resina. El hilado preimpregnado tenía una forma estable, con una relación de 48 entre anchura de hilado y grosor de hilado. Para separar los hilados mutuamente pegados se requería una fuerza de 429 N, de lo que se dedujo una resistencia al cizallamiento por tracción de 3,68 N/mm². Por lo tanto, los hilados de este ejemplo tenían una buena adherencia.
35
40

Ejemplo 3:

Se procedió como en el Ejemplo 2. A diferencia del Ejemplo 2, se utilizó como segunda composición de resina, que se aplicó mediante revestimiento con polvo sobre el hilado infiltrado con la primera composición de resina, una mezcla de la resina epoxídica H3 y una copoliámida. La resina epoxídica H3 tenía un índice de epóxido de 500 a 645 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 2.900 g/mol, y era sólida a temperatura ambiente. La copoliámida era un copolímero alifático a base de caprolactama y lauro lactama. La copoliámida tenía una distribución de tamaños de partícula con un tamaño medio de partícula D50 de 50 μm y un D90 de 100 μm , así como un peso molecular de 10.000 g/mol. Era sólida a temperatura ambiente y tenía un punto de fusión de aproximadamente 135°C. Ambos componentes de la segunda composición de resina estaban juntos en una proporción de mezcla 1:1, con un tamaño medio de partícula D50 de 45 μm y un D90 de 125 μm , y se aplicaron con esta composición en la cámara de revestimiento con polvo sobre el hilado infiltrado con la primera composición de resina. Se determinó que el valor de la fuerza adhesiva o de adhesión de la segunda composición de resina alcanzaba 16 N.
45
50
55

Después de abandonar la cámara de revestimiento con polvo, se secó el hilado cargado con la primera y la segunda composiciones de resina, a una temperatura de 140°C. Después del secado, el hilado preimpregnado obtenido tenía

una concentración de H1, H2 y P (primera composición de resina) de 0,7 a 0,9% en peso, y de H3 y la copoliámida (segunda composición de resina) de 4,3 a 4,5% en peso, en cada caso referidas al peso total del hilado preimpregnado. El hilado preimpregnado terminado mostraba en su cara externa adherencias en forma de islas o de gotas de la segunda composición de resina, mientras que el interior del hilado estaba libre de la segunda composición de resina. El hilado preimpregnado tenía una forma estable, con una relación de 27 entre anchura de hilado y grosor de hilado. La adherencia del hilado impregnado era buena. Se determinó que la adherencia era 678 N y la resistencia al cizallamiento por tracción $4,44 \text{ N/mm}^2$.

Ejemplo Comparativo 1:

Se hizo pasar seco un hilado de filamentos de fibra de carbono con un título de hilado de 400 tex y 6.000 filamentos, a una velocidad de aproximadamente 240 m/hora y bajo una tensión de hilo de 340 cN, a través de un baño que contenía una dispersión acuosa, atemperada a una temperatura de 20°C , de una composición de resina consistente en dos resinas H1* y H2* de bisfenol A-epiclorhidrina. La dispersión acuosa contenía la primera resina epoxídica H1* en una concentración de 8,4% en peso y la segunda resina epoxídica H2* en una concentración de 6,9% en peso; la proporción en peso de las resinas H1* y H2* era 1,2. La primera resina epoxídica H1* tenía un índice de epóxido de aproximadamente 2.000 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 900 g/mol, y era sólida a temperatura ambiente; la segunda resina epoxídica H2* tenía un índice de epóxido de aproximadamente 5.400 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de $<700 \text{ g/mol}$, y era líquida a temperatura ambiente.

Después de atravesar el baño que contenía la dispersión acuosa de la composición de resina a base de H1* y H2* (tiempo de permanencia = 12 s), se secó a una temperatura decreciente de 250°C a 140°C el hilado infiltrado con las resinas epoxídicas H1* y H2*. Después del secado, el hilado de filamentos de fibra de carbono contenía la composición de resina consistente en los componentes H1* y H2* en una concentración en el intervalo de 1,2 a 1,4% en peso, referida al peso del hilado impregnado con la primera composición de resina.

Inmediatamente después del secado, se hizo pasar el hilado infiltrado con la composición de resina a base de H1* y H2* a través de un segundo baño que contenía una dispersión acuosa de una tercera resina H3* de bisfenol A-epiclorhidrina. La resina epoxídica H3* tenía un índice de epóxido de 515 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 2.870 g/mol, y un intervalo de fusión de $120\text{-}130^\circ\text{C}$. La segunda dispersión acuosa contenía la resina epoxídica H3* a una concentración de 3,8% en peso, presentando la resina epoxídica H3* en la dispersión un tamaño de partícula en el intervalo de 0,35 a 0,8 μm . El medio de dispersión consistía en una mezcla de 76% en peso de agua y 24% en peso de 2-propoxietanol.

El tiempo de residencia del hilado en el segundo baño fue de 15 segundos. Después de salir del segundo baño se secó el hilado, ahora cargado con las resinas H1*, H2* y H3*, primeramente a 300°C en un secadero dispuesto verticalmente y después a 330°C en un secadero dispuesto horizontalmente. Esto produjo hilado impregnado con las resinas H1*, H2* y H3*, con una concentración total de las resinas de 3,6% en peso, referida al peso total del hilado preimpregnado. Se encontró además que la resina H3* estaba distribuida uniformemente a través de toda la sección transversal del hilado.

Al mismo tiempo, el hilado del Ejemplo Comparativo no presentaba en su cara externa ninguna partícula o gota adherida de la resina epoxídica H3*. En lugar de eso, la resina epoxídica H3* también estaba distribuida uniformemente sobre la superficie en forma de una película.

El hilado preimpregnado tenía una elevada rigidez y una forma relativamente redonda, con una relación de 3,75 entre anchura de hilado y grosor de hilado. La adherencia de los hilados del Ejemplo Comparativo era insuficiente. Para separar los hilados mutuamente pegados se requería una fuerza de 99 N, de lo que se dedujo una resistencia al cizallamiento por tracción de $2,32 \text{ N/mm}^2$.

Ejemplo 4:

Se arrolló el hilado preimpregnado obtenido en el Ejemplo 1 sobre una placa metálica, cuyas dos superficies de base estaban ambas cubiertas con una lámina separadora, por medio de un dispositivo devanador de laboratorio con una velocidad del hilo de 23,1 mm/s y bajo una tensión del hilo de 400 cN, en cada caso hasta el borde de la placa metálica. Las superficies de base de la placa metálica tenían una dimensión de $280 \times 300 \text{ mm}^2$ y se encontraban cada una en el centro entre los bordes laterales opuestos de un primer o un segundo eje, respectivamente, de devanado.

Primeramente se creó en ambas caras de la placa metálica una primera capa de devanado, con un peso de fibra por unidad de superficie de 267 g/m^2 , con una orientación de 90° con respecto al primer eje de devanado. Después de esto se giró 90° la placa metálica, de manera que la capa de devanado ya existente quedó orientada paralelamente al segundo eje de devanado. En el siguiente paso se depositó sobre la capa de devanado ya existente, en condiciones de devanado idénticas, una capa de devanado adicional con una orientación de 90° con respecto a la primera capa de devanado. De esta manera se obtuvo respectivamente en ambas caras de la placa metálica una estructura en capas con una capa de hilos a 0° y una capa de hilos a 90° . Se repitió el proceso de devanado antes descrito, hasta depositar en ambas caras de base de la placa metálica respectivamente cuatro capas de devanado una sobre otra, alternadamente con una orientación de hilo de 0° y una orientación de hilo de 90° .

5 A continuación se cubrieron respectivamente las capas de devanado de ambas caras de base de la placa metálica con una lámina separadora. Después de esto se atemperó la placa metálica completa en una prensa, con ambas estructuras respectivas de cuatro capas de devanado y las láminas separadoras, durante 5 minutos a una presión superficial de 2 bar y una temperatura de 125°C. La forma prensada resultante se enfrió por debajo del punto de fusión de la segunda composición de resina (resina epoxídica H3). Después se separaron los dos paquetes de devanado de las caras frontales de la placa metálica, y se quitaron las cuatro láminas separadoras. De esta manera se obtuvieron dos preformas, cada una con una estructura de cuatro capas, alternadamente a 0° y a 90°, es decir, con una disposición bidireccional de los hilados. El grosor nominal por capa de hilo era 0,25 mm.

10 Debido a la elevada adherencia de los hilados preimpregnados utilizados, las preformas eran muy estables y se podían manipular sin problemas para su elaboración ulterior. Además, tras introducir las preformas en un molde, durante la inyección de una resina de matriz, se comprobó una buena impregnabilidad de las preformas.

Ejemplo Comparativo 2:

Se procedió como en el Ejemplo 4. Como hilados preimpregnados se utilizaron, sin embargo, los hilados obtenidos conforme al Ejemplo Comparativo 1.

15 A causa de de la menor adherencia de los hilados preimpregnados utilizados, las preformas del Ejemplo Comparativo tenían una menor estabilidad de forma. La manipulación durante la elaboración ulterior resultó problemática, a causa de la inestabilidad. Además, durante la inyección de resina de matriz se constató una impregnabilidad disminuida de estas preformas.

Ejemplo 5:

20 De una preforma preparada de manera análoga a la del Ejemplo 4, pero que tenía una construcción de 8 capas con capas de hilo sólo en orientación a 0°, se cortó una pieza cuadrada con una longitud de arista de 200 mm, que se introdujo en un molde con la misma longitud de arista y una altura de 2 mm. En el molde se inyectó una resina epoxídica (tipo RTM6, razón social Hexcel), previamente calentada a 80°C, en una cantidad que dio lugar a un material compuesto con una fracción de volumen de fibra de 60% en volumen. Se curó a 180°C la preforma
25 impregnada con resina. Esto dio lugar a un estratificado de material compuesto con una construcción de ocho capas con una orientación de los hilos en la dirección de 0°.

30 Del estratificado de material compuesto se extrajeron probetas para determinar la resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS, por sus siglas en inglés) según la norma DIN EN 2563 y el módulo de compresión según la norma DIN EN 2850. Se halló que los parámetros mecánicos del estratificado de material compuesto preparado con los hilados preimpregnados de la presente invención estaban al mismo nivel que parámetros correspondientes de un estratificado a base de hilados de fibra de carbono convencionales (Tenax HTS40 F13 12 K 800 tex, razón social Toho Tenax Europe GmbH), aunque la concentración y la composición de la carga de resina de los hilados según la invención difieren significativamente de la concentración y la composición de los hilados de fibra de carbono convencionales.

35

REIVINDICACIONES

1. Hilado preimpregnado consistente en un haz de filamentos de fibra de refuerzo con un interior del haz y una cara externa del haz,
- 5 - en donde los filamentos de fibra de refuerzo están impregnados con una primera composición de resina infiltrada en el hilado preimpregnado y los filamentos del hilado preimpregnado están al menos parcialmente unidos por medio de la primera composición de resina y
- en donde la primera composición de resina contiene al menos dos resinas H1 y H2 de bisfenol A-epiclorhidrina en una proporción en peso H1:H2 de 1,1 a 1,4,
- 10 - en donde H1 tiene un índice de epóxido de 1.850 a 2.400 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 800 a 1.000 g/mol y es sólida a temperatura ambiente, y
- H2 tiene un índice de epóxido de 5.000 a 5.600 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de <700 g/mol y es líquida a temperatura ambiente,
- caracterizado por que
- el hilado preimpregnado tiene, referido a su peso total, de 0,1 a 2% en peso de la primera composición de resina y
- 15 - la primera composición de resina contiene además un polihidroxiéter aromático P1, que tiene un índice de acidez de 40 a 55 mg de KOH/g y un peso molecular medio M_N de 4.000 a 5.000 g/mol, y por que
- el hilado preimpregnado tiene en la cara externa del haz una segunda composición de resina en forma de partículas o gotas adheridas a los filamentos de fibra de refuerzo,
- 20 - en donde la segunda composición de resina es sólida a temperatura ambiente, tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 80 a 150°C y está presente sobre la cara externa del haz en una concentración de 0,5 a 10% en peso, referida al peso total del hilado preimpregnado,
- en donde al menos 50% de la superficie de la cara externa del haz está libre de la segunda composición de resina y
- en donde el interior del haz está libre de la segunda composición de resina.
- 25 2. Hilado preimpregnado según la reivindicación 1, caracterizado por que la primera composición de resina contiene las resinas H1 y H2 de bisfenol A-epiclorhidrina con respecto al polihidroxiéter aromático P1 en una proporción en peso (H1+H2):P1 de 0,05 a 0,8.
3. Hilado preimpregnado según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la primera composición de resina está presente en una concentración de 0,4 a 1,2% en peso, referida al peso total del hilado preimpregnado.
- 30 4. Hilado preimpregnado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la segunda composición de resina contiene en al menos 50% en peso una resina H3 de bisfenol A-epiclorhidrina con un índice de epóxido de 480 a 645 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 2.700 a 4.000 g/mol, un polihidroxiéter aromático P2, una poliamida, un polietileno, un copolímero de etileno o una resina de poliuretano termoplástica o mezclas de estos compuestos.
- 35 5. Hilado preimpregnado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la segunda composición de resina presenta a una temperatura de 20°C por encima de la temperatura de fusión una firmeza de adhesión de al menos 5 N, referida a una superficie de pegadura con un diámetro de 25 mm.
- 40 6. Hilado preimpregnado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las partículas o gotas de la segunda composición de resina adheridas a los filamentos de fibra de refuerzo tienen un tamaño inferior a 300 μm .
7. Hilado preimpregnado según la reivindicación 6, caracterizado por que las partículas o gotas de la segunda composición de resina adheridas a los filamentos de fibra de refuerzo tienen un tamaño medio en el intervalo de 20 a 150 μm .
- 45 8. Hilado preimpregnado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la concentración de la segunda composición de resina es mayor que la de la primera composición de resina.
9. Hilado preimpregnado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la concentración total de primera composición de resina y segunda composición de resina, referida al peso total del hilado preimpregnado, se sitúa en el intervalo de 2 a 7% en peso.
10. Hilado preimpregnado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la primera

ES 2 546 745 T3

composición de resina y/o la segunda composición de resina están exentas de endurecedores.

- 5 11. Hilado preimpregnado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el hilado es un hilado de fibra de carbono que se ha obtenido de productos de brea, poliacrilonitrilo, lignina o viscosa, o un hilado de fibra de aramida, vidrio, cerámica o boro, un hilado de fibra sintética o un hilado de fibra natural, o una combinación de una o más de estas fibras.
12. Hilado preimpregnado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que se presenta como una cinta plana que tiene una relación de anchura de hilado a grosor de hilado de al menos 20.
13. Hilado preimpregnado según la reivindicación 12, caracterizado por que la cinta plana tiene una relación de anchura de hilado a grosor de hilado en el intervalo de 25 a 60.
- 10 14. Estructura textil que comprende hilados preimpregnados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Estructura textil según la reivindicación 14, caracterizada por que los hilados preimpregnados están unidos entre sí en puntos de contacto mutuo al menos por medio de la segunda composición de resina.