

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 502**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2014 PCT/EP2014/051084**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14114617**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2014 E 14701948 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2948499**

54 Título: **Hilo de fibra de refuerzo impregnado y su uso para la producción de materiales compuestos**

30 Prioridad:

28.01.2013 EP 13152863

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

04.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KUMMER-DÖRNER, SABINE;
STÜSGEN, SILKE;
WITZEL, SILKE;
PUSCH, JENS;
SCHNEIDER, MARKUS y
WOHLMANN, BERND**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 635 502 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

Hilo de fibra de refuerzo impregnado y su uso para la producción de materiales compuestos

La invención se refiere a un hilo preimpregnado compuesto de un haz de filamentos de fibras de refuerzo con un interior de haz y un lado exterior de haz, estando impregnados los filamentos de fibras de refuerzo con una primera composición de resina infiltrada en el hilo preimpregnado, que puede fundirse reiteradamente y pasarse, mediante enfriamiento a temperatura ambiente, al estado sólido. Además, la invención se refiere a una estructura textil que comprende un hilo de este tipo.

En particular en el ámbito de la industria de la navegación aérea y aeroespacial, pero también por ejemplo en el ámbito de la ingeniería mecánica, la industria de energía eólica o automovilística se emplean cada vez más componentes de materiales compuestos de fibras. Los materiales compuestos de fibras ofrecen con respecto al metal frecuentemente la ventaja de un menor peso y/o mayores resistencias. Un aspecto esencial a este respecto es al mismo tiempo una producción económica de tales componentes de materiales compuestos que se pueden someter a carga y, a pesar de ello, ligeros. En relación con la capacidad de carga, es decir, en relación con la rigidez y la resistencia, tienen una influencia determinante en los componentes de materiales compuestos el porcentaje en volumen de las fibras de refuerzo y en particular también la orientación de las fibras de refuerzo.

Actualmente, un procedimiento de fabricación empleado con frecuencia se basa en la denominada tecnología de prepreg. Aquí, las fibras de refuerzo, tales como por ejemplo fibras de vidrio o fibras de carbono, se disponen por ejemplo paralelas unas con respecto a otras, se incluyen en una resina de matriz y se procesan hasta dar productos semielaborados en forma de banda. Para la fabricación de componentes, estas bandas se recortan de forma correspondiente al contorno del componente y se laminan a máquina o a mano capa por capa teniendo en cuenta la orientación, requerida para las cargas de los componentes, de las fibras de refuerzo en una herramienta. A continuación se produce el endurecimiento de la matriz con presión y temperatura en un autoclave. Los prepreg (abreviatura en inglés de fibras preimpregnadas) presentan por norma general ya ambos componentes (fibra y resina de matriz) en una relación definitiva de mezcla y, por tanto, presentan rigidez a la flexión ya como producto semielaborado. Para evitar reacciones prematuras indeseadas, este material además se tiene que almacenar en frío y, a pesar de esto, dispone solo de un tiempo limitado de almacenamiento. A causa de la rigidez a la flexión y la producción como artículo en rollo ancho, los casos de aplicación de prepregs están limitados a componentes de gran área y prácticamente planos. La resina de matriz ya existente no permite procesamiento textil alguno ni ninguna colocación exenta de pliegues de los prepregs, por ejemplo, a lo largo de radios estrechos o sobre geometrías de contorno marcado.

Se describen ejemplos para obtener productos de hilo impregnados con una procesabilidad textil mejorada, por ejemplo, en el documento US-A-5 275 883 y el documento US-A-4 614 678, que desvelan hilos de fibras de refuerzo provistos de un revestimiento. Los hilos de fibras de refuerzo se exponen, de acuerdo con esos documentos, en primer lugar a una mezcla de un polvo de polímero y a continuación se revisten con una envoltura, preferentemente de un polímero termoplástico, para estabilizar en el interior el polvo de polímero. Es cierto que estos materiales de hilo presentan cierta flexibilidad, sin embargo, como consecuencia de la envoltura termoplástica continua a pesar de esto son relativamente rígidos y, por ello, solo son adecuados de forma limitada para, por ejemplo, procesos de procesamiento posterior textil.

Se desvelan productos similares en el documento EP-A 0 554 950 A1, que se refiere a un procedimiento en el que en primer lugar se impregna un haz de hilos abierto de fibras de refuerzo con un polvo de polímero termoplástico y a continuación el haz de fibras impregnado se dota de una envoltura continua de un polímero termoplástico. El haz envuelto resultante se calandra a una temperatura por encima de la temperatura de reblandecimiento del termoplástico, después de lo cual el haz finalmente se corta hasta dar un granulado. El granulado sirve para la producción de cuerpos compuestos a través de procedimientos tales como, por ejemplo, extrusión o moldeo por inyección.

En el documento EP-A-0 814 916 B1 se describen los denominados prepregs de hilos ("towpregs", preimpregnados de estopa) que son adecuados para el uso en procesos de preconformación textil, perteneciendo a tales procesos de preconformación textil, entre otros, procesos de tejedura, trenzado o tricotado o procedimientos de bobinado ("filament winding", bobinado de filamento) o que se pueden procesar hasta un corte corto. Los prepregs de hilos del documento EP-A-0 814 916 B1 comprenden una pluralidad de fibras así como un revestimiento de resina de matriz, estando estructuradas las fibras en una disposición de fibras internas, que en esencia están exentas de resina de matriz, y fibras externas, estando incluidas las fibras externas al menos en parte en una envoltura no continua de la resina de matriz. La producción de los prepreg de hilos se realiza mediante la aplicación de una partícula en forma de polvo de la resina de matriz sobre las fibras externas y fusión parcial posterior de las partículas de resina de matriz. En el caso de la resina de matriz empleada se puede tratar de un material durmérico o termoplástico.

También el documento US-A-6 228 474 trata de la producción de prepregs de hilo a partir de haces de fibras de refuerzo impregnados con una composición de resina epoxídica, encontrándose el porcentaje de resina en los prepregs de hilo en el intervalo del 20 al 50 % en peso. La composición de resina epoxídica puede comprender, en una forma de realización, dos o más resinas epoxídicas y ser una mezcla de resinas epoxídicas mono- o

bifuncionales con resinas epoxídicas 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 de endurecedor para las resinas epoxídicas.

5 Los preregs de hilos deben presentar una proporción suficientemente alta de resina de matriz, típicamente más del 15 % en volumen, para permitir la consolidación hasta dar estructuras de componentes esencialmente libres de cavidades o de poros sin que se deba añadir resina de matriz adicional. Ciertamente, tales preregs de hilos presentan una mayor flexibilidad con respecto a los preregs en forma de banda. Sin embargo, sobre todo a causa de su elevado porcentaje de resina de matriz, solo se pueden continuar procesando de forma limitada en procesos textiles. Además, la presencia de la resina de matriz conduce, la mayoría de las veces, a una mayor pegajosidad de los preregs de hilo, de lo que resulta una mayor complejidad durante la manipulación de estos preregs de hilo. Además, por norma general se requiere un enfriamiento permanente de los preregs de hilo hasta el momento del procesamiento posterior para evitar un endurecimiento incontrolado de la resina de matriz. Finalmente, los preregs de hilo presentan desventajas durante la producción de estructuras tridimensionales y, por ejemplo, no se pueden conformar de forma reiterada.

15 Cada vez con más frecuencia se producen componentes compuestos de fibras a partir de fibras de refuerzo a través de las denominadas preformas ("preforms") de fibras próximas al contorno final. En esencia, en el caso de estas preformas de fibras se trata de productos semielaborados textiles en forma de estructuras bi- o tridimensionales de fibras de refuerzo, en cuyo interior, en etapas adicionales para la producción del componente compuesto de fibra, se introduce un material de matriz adecuado a través de infusión o inyección, incluso aplicando vacío. Finalmente se realiza un endurecimiento del material de matriz a temperaturas y presiones por norma general elevadas hasta dar el componente terminado. Aquí son procedimientos conocidos para infusión o inyección del material de matriz el denominado Moldeo de Líquido (Liquid Molding) (procedimiento de LM) o procedimientos relacionados con el mismo, tales como por ejemplo el Moldeo de Transferencia de Resina (Resin Transfer Molding) (RTM), el Moldeo de Transferencia de Resina Asistido por Vacío (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) (VARTM), Infusión de Película de Resina (Resin Film Infusion) (RFI), Infusión de Resina Líquida (Liquid Resin Infusion) (LRI) o la Infusión de Resina para Utilaje Flexible (Resin Infusion Flexible Tooling) (RIFT). Para estas aplicaciones se emplean fibras de refuerzo que todavía no están provistas de resina de matriz en la cantidad necesaria para el posterior componente compuesto, ya que el material de matriz, como se ha indicado anteriormente, se introduce en una etapa posterior del proceso en la preforma de fibras terminada. Por otro lado, es ventajoso que el material de fibra usado para la producción de las preformas de fibras ya esté preimpregnado, por ejemplo, con cantidades reducidas de un material de plástico por ejemplo, que puede endurecer o que solidifica con reducción de la temperatura, es decir, un material aglutinante, para mejorar la fijación de las fibras de refuerzo en la preforma de fibras y otorgar a la preforma de fibras una suficiente estabilidad.

35 El documento WO 98/50211 se refiere a fibras de refuerzo revestidas con un material aglutinante, adecuadas para el empleo en la producción de preformas de fibras, en las que el material aglutinante se ha aplicado en forma de partículas o zonas discretas sobre la superficie de las fibras de refuerzo. El material aglutinante se compone del 40 al 90 % en peso de una resina duromérica y del 10 al 60 % en peso de un termoplástico que está ajustado al material de matriz empleado en el componente compuesto de fibras posterior producido a partir de la preforma de fibras. El material aglutinante aplicado sobre las fibras de refuerzo es sólido y no pegajoso a temperatura ambiente. De acuerdo con el documento WO 98/50211, las fibras de refuerzo revestidas de este modo o los tejidos producidos por ejemplo a partir de las mismas presentan una buena capacidad de amoldamiento. De acuerdo con el documento WO 98/50211, las hebras de hilo individuales se pueden dotar en primer lugar del material aglutinante y procesarse a continuación hasta dar tejidos. Para la producción de hebras de hilo planas con una anchura de hilo fijada, que serían adecuadas para un procesamiento directo automatizado hasta dar preformas de fibras, los hilos del documento WO 98/50211 no son adecuados. Además, las fibras de refuerzo revestidas de material aglutinante del documento WO 98/50211 pueden presentar en parte porcentajes relativamente elevados de material aglutinante de hasta el 20 % en peso, por lo que se puede producir un comportamiento significativamente empeorado de impregnación de las preformas de fibras producidas a partir de ello.

50 Los hilos preimpregnados para la producción de preformas de fibras se describen también en el documento WO 2005/095080. En el caso de los hilos del documento WO 2005/095080, los filamentos de los hilos preimpregnados están unidos al menos en parte a través de una composición de resina, pudiendo presentar los hilos, con respecto a su peso total, del 2,5 al 25 % en peso de la composición de resina, estando compuesta la composición de resina de una mezcla de al menos dos resinas epoxídicas y diferenciándose las resinas epoxídicas en relación con su valor epoxi y en relación con su peso molecular. La relación en cuanto al peso de las resinas epoxídicas en la mezcla se selecciona de tal modo que la composición de resina presenta un valor epoxi entre 550 y 2100 mmol/kg de resina. Como alternativa se propone una mezcla de tres resinas de bisfenol A epiclorhidrina con propiedades definidas de las resinas con respecto al valor epoxi, peso molecular y punto de fusión. Las composiciones de resina se seleccionan de tal manera que pueden fundirse reiteradamente y pasarse, mediante enfriamiento a temperatura ambiente, de nuevo al estado sólido y de tal manera que los hilos preimpregnados con las mismas a temperatura ambiente no son pegajosos, sin embargo a temperaturas elevadas presentan una pegajosidad. Sin embargo, se muestra que los hilos impregnados con las composiciones de resina del documento WO 2005/095080 no presentan una pegajosidad suficiente para todas las aplicaciones, por ejemplo para aplicaciones en las que los hilos se colocan unos sobre otros con un ángulo de, por ejemplo, 90°.

Por tanto, existe una necesidad de hilos preimpregnados mejorados para la producción de preformas de fibras. Por tanto, el objetivo de la presente invención es poner a disposición tales hilos de fibras de refuerzo preimpregnados mejorados en particular para el empleo en la producción de preformas de fibras.

5 El objetivo se resuelve mediante un hilo preimpregnado compuesto por un haz de filamentos de fibras de refuerzo con un interior de haz y un lado exterior de haz,

- estando impregnados los filamentos de fibras de refuerzo con una primera composición de resina infiltrada en el hilo preimpregnado y estando unidos los filamentos del hilo preimpregnado al menos en parte a través de la primera composición de resina y

10 - conteniendo la primera composición de resina al menos una resina de uretano H1, preparada a partir de una reacción de un compuesto epoxídico aromático bifuncional a base de bisfenol A, un poliisocianato aromático y un polialquilenglicol y una resina de bisfenol A oxialquilada H2,

- estando presentes las resinas H1 y H2 en una relación de peso H1:H2 de 1 a 15 y

- presentando la mezcla de las resinas H1 y H2 a temperatura ambiente una viscosidad de 10 a 10.000 Pa s,

15 estando caracterizado el hilo preimpregnado

- por que, con respecto a su peso total, presenta del 0,1 al 4 % en peso de la primera composición de resina y la primera composición de resina además contiene un polihidroxietéer aromático P1, que presenta un índice de acidez de 40 a 55 mg KOH/g y un peso molecular medio M_N de 4000 a 5000 g/mol y

20 - por que el hilo preimpregnado en el lado exterior del haz presenta una segunda composición de resina en forma de partículas o gotas adheridas a los filamentos de fibras de refuerzo,

- siendo la segunda composición de resina sólida a temperatura ambiente, presentando una temperatura de fusión en el intervalo de 80 a 150 °C y estando presente en el lado exterior del haz en una concentración del 0,5 al 14 % en peso, con respecto al peso total del hilo preimpregnado,

25 - estando al menos el 40 % de la superficie del lado exterior del haz libre de la segunda composición de resina y

- estando el interior del haz libre de la segunda composición de resina.

30 Se muestra que el hilo preimpregnado de este modo posee una excelente estabilidad dimensional y que puede fundirse reiteradamente y pasarse, mediante enfriamiento a temperatura ambiente, de nuevo a un estado sólido o prácticamente sólido. Además, en los hilos de acuerdo con la invención la resina se puede seleccionar de tal modo que el hilo revestido con la misma no sea pegajoso a temperatura ambiente.

35 En este sentido, por un estado no pegajoso se entiende un estado como existe por ejemplo también en fibras de carbono convencionales disponibles en el mercado y que posibilita un desenrollado sin problemas, por ejemplo de cuerpos de bobina. Por tanto, un hilo de este tipo entonces no solo se puede enrollar, sino que se puede almacenar en el estado enrollado conservando sus propiedades textiles y se puede volver a desenrollar incluso después de un largo tiempo de almacenamiento a temperatura ambiente. Por ejemplo, el hilo de acuerdo con la invención se puede desenrollar sin problemas después de 12 meses de tiempo de almacenamiento y muestra, como mucho, valores modificados de forma no sustancial de las propiedades medidas de acuerdo con la norma DIN 65 382 resistencia, módulo de elasticidad y alargamiento a la rotura. En una configuración preferente, la primera y/o la segunda

40 composición de resina están exentas de endurecedores.

45 En el caso del hilo de acuerdo con la invención se puede tratar de un hilo de filamento de fibras cortas o de un hilo de filamentos sin fin. En el caso de que el hilo se componga de filamentos sin fin, la cantidad de los filamentos se puede encontrar preferentemente en el intervalo de 6000 a 48000 filamentos y de forma particularmente preferente en el intervalo de 12000 a 24000 filamentos. Así mismo se prefieren hilos con un título en el intervalo de 400 a 32000 tex y se prefieren particularmente hilos con un título en el intervalo de 800 a 16000 tex.

50 En otra forma de realización preferente, en el caso del hilo de acuerdo con la invención se trata de un hilo de fibra de carbono que se ha obtenido de productos precursores de brea, poliacrilonitrilo, lignina o viscosa o de un hilo de fibra de aramida, vidrio, cerámica o boro, un hilo de fibra sintética o un hilo de fibra natural o una combinación de una o varias de estas fibras. De forma particularmente preferente, en el caso del hilo de acuerdo con la invención se trata de un hilo de fibra de carbono.

Los hilos de acuerdo con la invención presentan una primera composición de resina, uno de cuyos componentes es

una resina de uretano H1. Los hilos preimpregnados de este modo de filamentos de fibras de refuerzo presentan una buena durabilidad al igual que en particular también una buena compatibilidad con matrices de resina de uretano empleadas frecuentemente en la producción de materiales compuestos.

5 La resina de uretano H1 empleada de acuerdo con la invención se prepara a partir de una reacción de un compuesto epoxídico aromático bifuncional a base de bisfenol A, un poliisocianato aromático y un polialquilenglicol. Como compuesto epoxídico aromático bifuncional a base de bisfenol A se emplea preferentemente una resina de bisfenol-A-epiclorhidrina con un peso molecular de 600-1200 g/mol. Como poliisocianato aromático se pueden emplear preferentemente diisocianatos, tales como en particular toluilendiisocianato, y como polialquilenglicol se pueden emplear polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol o compuestos similares. Son resinas de uretano
10 preferentes aquellas con un valor epoxi de 250-1000 mmol/kg y de forma particularmente preferente de 400-900 mmol/kg, que se pueden obtener a través del control de la reacción durante la preparación de la resina de uretano.

La resina de bisfenol A oxialquilada H2 puede ser preferentemente un producto de reacción de bisfenol A y un óxido de alquileo tal como por ejemplo óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos.

15 Para obtener, por un lado, una cohesión estable de los filamentos del hilo preimpregnado, pero, por otro lado, también una buena flexibilidad y capacidad de amoldamiento del hilo, la mezcla de las resinas H1 y H2 a temperatura ambiente presenta una viscosidad de 10 a 10.000 Pa s. Preferentemente, la viscosidad se encuentra en el intervalo de 100 a 5.000 Pa s. La viscosidad de la mezcla de las resinas H1 y H2 se puede ajustar a través de los reactantes en los que se basa la resina de uretano, tales como en particular el compuesto epoxídico aromático
20 empleado a base de bisfenol A o a través de la relación de peso H1:H2 de las resinas H1 y H2. En una forma de realización preferente, las resinas H1 y H2 se encuentran en una relación de peso H1:H2 en el intervalo de 3 a 12.

Como se ha indicado, el hilo de acuerdo con invención dispone de una gran estabilidad dimensional, habiéndose de entender por esto que el hilo presenta una anchura de hilo fijada estable o una relación estable de anchura de hilo a espesor de hilo, que también se conserva cuando el hilo de acuerdo con la invención se sujeta de manera libre a lo largo de mayores distancias a tensión o se continúa procesando en procesos textiles. A causa de esta excelente
25 estabilidad dimensional se posibilita un procesamiento automatizado, por ejemplo una colocación automatizada para la configuración de preformas de fibras. Además, la anchura de hilo fijada y estable de los hilos de acuerdo con la invención conduce a adhesiones más estables de los hilos superpuestos durante la producción de preformas de fibras. Se ha comprobado que la estabilidad dimensional del hilo de acuerdo con la invención de forma decisiva es una consecuencia de la primera composición de resina, con la que está infiltrado el hilo preimpregnado,
30 desempeñando la proporción del polihidroxiéter aromático P1 un papel decisivo.

En una forma de realización preferente, la primera composición de resina en este caso contiene la resina de uretano H1 y la resina de bisfenol A oxialquilada H2 en una relación de peso (H1+H2):P1 de 0,05 a 20 con respecto al polihidroxiéter aromático P1 y de forma particularmente preferente en una relación de peso de 0,25 a 10. En
35 investigaciones se observó que en el caso de las relaciones de peso inferiores a 0,05 se puede producir un mayor desgaste por abrasión del hilo. Las relaciones de peso superiores a 20 conducen por el contrario a hilos con una estabilidad de forma demasiado baja. En relación con la estabilidad dimensional por un lado y la capacidad de amoldamiento por otro lado también es ventajoso que la primera composición de resina esté presente en una concentración del 0,4 al 3 % en peso con respecto al peso total del hilo preimpregnado.

40 En una forma de realización preferente, la primera composición de resina contiene además un éster H3 de un ácido carboxílico monofuncional saturado de cadena larga y un alcohol monofuncional alifático. Los ácidos carboxílicos monofuncionales saturados de cadena larga son preferentemente ácidos n-carboxílicos con en total 5 a 20 y de forma particularmente preferente con en total 15 a 20 átomos de C, pudiendo estar presentes los ácidos carboxílicos monofuncionales saturados de cadena larga también como mezcla de distintos ácidos carboxílicos de este tipo. Son
45 ejemplos preferentes por ejemplo ácido n-hexadecanoico o ácido n-octadecanoico o compuestos similares. El alcohol monofuncional alifático puede ser preferentemente un alcohol alifático lineal o ramificado, preferentemente con en total de 2 a 15 y de forma particularmente preferente con de 3 a 10 átomos de C. Lo más adecuado son alcoholes alifáticos ramificados, tales como isopropanol o isoocanol. Los ésteres H3 ventajosos son, por ejemplo, estearato de isopropilo, estearato de isobutilo o estearato de isoocitilo, etc. o los correspondientes ésteres del ácido
50 n-pentadecanoico, del ácido n-hexadecanoico, del ácido heptadecanoico, etc. Gracias a la adición de un éster H3 se puede conseguir una mejora del comportamiento de desgaste por abrasión de hilo del hilo preimpregnado. A este respecto es ventajoso que la concentración del éster H3 se encuentre en intervalo del 0,001 al 0,5 % en peso, en relación con el peso total del hilo preimpregnado. Así mismo se prefiere que los componentes H1, H2 y H3 de la primera composición de resina con respecto al polihidroxiéter aromático P1 se encuentren en una relación
55 (H1+H2+H3):P1 en el intervalo de 0,05 a 20, preferentemente en el intervalo de 0,25 a 10.

Así mismo se prefiere que la primera composición de resina contenga además una resina de bisfenol A epiclorhidrina H4 y una resina de resina de bisfenol A epiclorhidrina H5 en una relación de peso H4:H5:de 1,1 a 1,4, presentando H4 un valor epoxi de 1850 a 2400 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 800 a 1000 g/mol y siendo sólida a temperatura ambiente y presentando H5 un valor epoxi de 5000 a 5600 mmol/kg y un peso molecular
60 medio M_N de <700 g/mol y siendo líquida a temperatura ambiente. En este caso, la relación (H1+H2) de los

componentes H1 y H2 o, con presencia de un éster H3, la relación (H1+H2+H3) de los componentes H1, H2 y H3 de la primera composición de resina a (H4+H5+P1) de los demás componentes de la primera composición de resina se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,05 a 20, preferentemente de 0,25 a 10.

5 El hilo de acuerdo con la invención se puede llevar ya durante su producción de forma sencilla a la forma de una cinta plana, al conducirse el hilo en primer lugar no impregnado, ligeramente expansible, a través de órganos de expansión adecuados al interior y a través de un baño e impregnándose con la primera composición de resina. A este respecto, la primera composición de resina une los filamentos del hilo al menos en parte y sirve para una cohesión muy buena. Además, la primera composición de resina a causa de su composición otorga al hilo expandido y ahora impregnado su gran estabilidad dimensional, por lo que se conserva la forma de pequeña cinta y el hilo en esta forma después de la aplicación de la segunda composición de resina se puede enrollar por ejemplo sobre bobinas. Posteriormente, entonces, el hilo preimpregnado de acuerdo con la invención se puede procesar sin medidas adicionales, tales como por ejemplo la conducción sobre órganos de expansión adecuados, mediante procedimientos habituales de colocación para la producción de estructuras textiles, tales como por ejemplo de preformas de fibras bi- o tridimensionales o de estructuras bidimensionales, por ejemplo en forma de tejidos unidireccionales o mallas multiaxiales. La gran estabilidad dimensional posibilita que, en una realización ventajosa del hilo preimpregnado, el mismo esté presente como cinta plana que presenta una relación de anchura de hilo a espesor de hilo de al menos 10. En una forma de realización particularmente preferente, la cinta plana presenta una relación de anchura de hilo a espesor de hilo en el intervalo de 12 a 60.

20 Gracias a la segunda composición de resina aplicada sobre el lado exterior del haz, en los hilos preimpregnados de acuerdo con la invención se consigue que los mismos a temperatura ambiente no sean pegajosos y, tal como se ha descrito, por ejemplo se puedan enrollar. Sin embargo, a temperatura elevada gracias a la segunda composición de resina se consigue una elevada pegajosidad que conduce, incluso en estructuras en las que los hilos de acuerdo con la invención se colocan con un ángulo unos sobre otros, a una elevada estabilidad de la estructura de la preforma de fibras después del enfriamiento. Con ayuda del hilo de acuerdo con la invención se pueden producir por tanto preformas sin que de forma compleja se deba añadir adicionalmente material aglutinante para la fijación de los hilos, resultando a pesar de esto una mejor unión entre los hilos que en el caso de una preforma del estado de la técnica.

30 Al mismo tiempo se halló que con la concentración indicada de la segunda composición de resina en particular el tipo de la aplicación de la segunda composición de resina en forma de partículas o gotas adheridas a los filamentos de fibras de refuerzo, estando al menos el 40 % de la superficie del lado exterior del haz libre de la segunda composición de resina y estando el interior del haz libre de la segunda composición de resina, conduce a hilos preimpregnados con alta flexibilidad y buena capacidad de amoldamiento. A este respecto se muestra que es ventajoso que las partículas o gotas adheridas a los filamentos de fibras de refuerzo de la segunda composición de resina presenten un tamaño de menos de 300 μm , y que es particularmente ventajoso que presenten un tamaño medio en el intervalo de 20 a 150 μm . En particular en vista de la capacidad de amoldamiento también ha resultado ventajoso que la concentración de la segunda composición de resina en el lado exterior del haz se encuentre en el intervalo del 1 al 10 % en peso con respecto al peso total del hilo preimpregnado y particularmente ventajoso que se encuentre en el intervalo del 1,5 al 7 % en peso.

40 Para conseguir en particular las propiedades del presente hilo en relación con su pegajosidad o poder de adherencia, en una forma de realización preferente la segunda composición de resina contiene en al menos el 50 % en peso una resina de bisfenol A epiclorhidrina H6 con un valor epoxi de 480 a 645 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 2700 a 4000 g/mol, un polihidroxiéter aromático P2, una poliamida, un polietileno, un copolímero de etileno tal como por ejemplo un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), o una resina de poliuretano termoplástico o mezclas de estos compuestos, presentando estos compuestos una temperatura de fusión en el intervalo de 80 a 150 °C. A este respecto quedan comprendidas también formas de realización en las que, por ejemplo, la resina de bisfenol A epiclorhidrina H6 es una mezcla de dos o más resinas de bisfenol A epiclorhidrina, siempre que la mezcla presente un valor epoxi de 480 a 645 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 2700 a 4000 g/mol y una temperatura de fusión en el intervalo de 80 a 150 °C.

50 De forma particularmente preferente, la segunda composición de resina contiene los compuestos que se han mencionados anteriormente en al menos el 80 % en peso y de forma muy particularmente preferente en al menos el 90 % en peso. En una forma de realización particularmente adecuada, la segunda composición de resina se compone de los compuestos mencionados o de mezclas de los compuestos mencionados.

55 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 iguales o diferentes. Sin embargo, para el polihidroxiéter aromático P2 tiene que cumplirse al mismo tiempo la condición de que presente una temperatura de fusión en el intervalo de 80 a 150 °C.

60 Para conseguir un poder de adherencia suficientemente elevado de los hilos preimpregnados durante la producción de preformas de fibras, la segunda composición de resina posee por encima de su punto de fusión un buen poder adhesivo o poder de adhesión. En una forma de realización preferente, la segunda composición de resina a una temperatura de 20 °C por encima de la temperatura de fusión presenta un poder de adhesión o poder adhesivo de al

menos 5 N, con respecto a una superficie de adhesión con un diámetro de 25 mm. La determinación del poder adhesivo o de la fuerza de adhesión se realiza basándose en la norma ASTM D 2979. En este caso se considera como el poder adhesivo o la fuerza de adhesión la fuerza que es necesaria para separar una muestra de la segunda composición de resina de una superficie de adhesión justo después de la puesta en contacto de la segunda composición de resina y la superficie de adhesión con una carga y temperatura definidas y durante un tiempo definido. Las particularidades de la determinación se indicarán más adelante.

En vista de las propiedades globales de los hilos preimpregnado de acuerdo con la invención y en particular para conseguir buenas propiedades de impregnación de preformas de fibras producidas a partir de los hilos en la posterior infusión o inyección con resina de matriz es ventajoso que la concentración de la segunda composición de resina sea mayor que la de la primera composición de resina. Así mismo es ventajoso que la concentración total de la primera composición de resina y la segunda composición de resina, con respecto al peso total del hilo preimpregnado, se encuentre en el intervalo del 1,5 al 13 % en peso.

Para la infiltración de la primera composición de resina en el hilo o la impregnación del hilo con la primera composición de resina en principio es adecuada cualquier técnica que respalde una humectación rápida y completa de los filamentos de fibras de refuerzo del hilo con la primera composición de resina. Tales procedimientos están descritos, por ejemplo, en el documento EP 1 281 498 A. Por ejemplo, se puede pulverizar el hilo 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 cilindro liso o en las acanaladuras de un cilindro y pasarse el hilo sobre el cilindro liso o a través de las acanaladuras del cilindro. Preferentemente, el hilo se conduce a través de un baño que contiene una dispersión o emulsión de la primera composición de resina. Así mismo es posible impregnar el hilo sucesivamente con los componentes individuales de la primera composición de resina, por ejemplo al conducir el hilo sucesivamente a través de distintos baños de dispersión que contienen los componentes individuales de la primera composición de resina. A este respecto, el hilo dispuesto en la etapa de impregnación se expande en primer lugar mediante órganos de expansión adecuados hasta la anchura deseada, de tal manera que las fibras individuales o los filamentos individuales quedan bastante accesibles para una impregnación. Preferentemente, el haz del hilo que se va a impregnar se lleva ya a la forma de una cinta plana con la relación, pretendida finalmente para el hilo preimpregnado de acuerdo con la invención terminado, de anchura de hilo a espesor de hilo.

Para la dispersión o emulsión de resina que se ha mencionado anteriormente, como fase líquida en principio es adecuada cualquier mezcla de líquidos que forme con las resinas empleadas de acuerdo con la invención una dispersión o emulsión estable. Entre estas mezclas de líquidos, por motivos de protección contra las emisiones, son adecuadas en particular aquellas que son acuosas y presentan un VOC (Contenido en Orgánicos Volátiles) reducido. A este respecto, los componentes de la primera composición de resina se encuentran ventajosamente como partículas en el intervalo micrométrico, de forma particularmente preferente en un tamaño de menos de 0,1 μm .

Evidentemente, a través de la velocidad con la que se conduce el hilo por ejemplo a través de un baño, que contiene la dispersión de la primera composición de resina, a través de la longitud de inmersión y a través de la concentración de resina en el baño se puede ajustar la cantidad de aplicación de la primera composición de resina, en relación con el peso total del hilo. A este respecto, la velocidad con la que se conduce el hilo a través del baño se encuentra preferentemente en el intervalo de 120 a 750 m/h y de forma particularmente preferente en el intervalo de 150 a 550 m/h. Se consignan resultados particularmente buenos con velocidades en el intervalo de 150 a 350 m/h. La longitud de inmersión se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,2 a 1 m. La concentración de los componentes de la primera composición de resina en la dispersión, con respecto a su peso, se encuentra preferentemente en el intervalo del 2 al 35 % en peso, de forma particularmente preferente en el intervalo del 2 al 7 % en peso. A este respecto, la primera composición de resina se puede introducir también en varias subetapas en el hilo de partida, al conducirse el mismo por ejemplo en primer lugar a través de un primer baño con una dispersión de los componentes de resina H1 y H2 y a continuación a través de un segundo baño con una dispersión del polihidroxietéer P1 así como, dado el caso, los componentes de resina H4 y H5.

Después de la impregnación del hilo con la primera composición de resina se expone el hilo o el haz de hilo en su lado exterior a la segunda composición de resina. Para esto, después de la impregnación se aplica la segunda composición de resina en forma de un polvo sobre el lado exterior del haz de hilo preferentemente todavía húmedo. La aplicación de la segunda composición de resina se puede realizar por ejemplo a través de procedimientos de espolvoreo de polvo, a través de una dispersión acuosa o a través de procedimientos de lecho fluidizado, tal como se describen por ejemplo en el documento US-A-5 275 883 o el documento US-A-5-094-883, pudiéndose cargar las partículas preferentemente también electrostáticamente, tal como también en el caso de la pulverización de polvo electrostático.

La segunda composición de resina presente en forma de partículas presenta una distribución de tamaño de partícula, teniendo en una forma de realización preferente la distribución del tamaño de partícula determinada mediante difracción de luz con láser un valor D50 que caracteriza el tamaño de partícula para el tamaño de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 20 a 120 μm y un valor D90 en el intervalo de 70 a 160 μm . Se prefiere en particular una distribución de tamaño 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 el secado del hilo provisto de la primera y la segunda composición de resina ha resultado particularmente adecuada una temperatura de secado en el intervalo de 100 a 160 °C. A este respecto se comienza a fundir al mismo tiempo la segunda composición de resina y se produce la configuración de partículas o gotas adheridas en forma de isla al lado exterior del haz.

5 La producción del hilo preimpregnado de acuerdo con la invención se puede integrar en el proceso de producción del hilo de partida, es decir, la impregnación del hilo con la primera composición de resina y la aplicación de la segunda composición de resina sobre el hilo puede seguir directamente al proceso de producción del hilo dispuesto. Sin embargo, también se puede dotar un hilo de partida que está presente por ejemplo enrollado en una bobina en un proceso independiente de la primera y a continuación de la segunda composición de resina. Así mismo es posible
10 que un hilo de partida que esté impregnado con la primera composición de resina esté presente enrollado sobre una bobina y que entonces se dote, en una etapa independiente del proceso, de la segunda composición de resina. En estos procesos, tal como se ha indicado, la impregnación o infiltración del hilo con la primera composición de resina se puede realizar en dos o incluso en varias subetapas.

15 El hilo preimpregnado de acuerdo con la invención se puede usar ventajosamente para la producción de estructuras textiles, tales como por ejemplo de preformas de fibras.

Otro objetivo en el que se basa la presente invención se resuelve por tanto mediante una estructura textil que comprende los hilos de acuerdo con la invención que se han descrito anteriormente, estando unidos los hilos unos con otros preferentemente en puntos de contacto mutuo a través de la segunda composición de resina. En una forma de realización preferente, en el caso de la estructura textil se trata de una preforma de fibras.

20 A pesar de que a partir de los hilos de acuerdo con la invención se pueden producir también tejidos, que después de la fusión y nueva solidificación de las composiciones de resina dan por ejemplo una preforma de fibras antideslizante en un grado particularmente elevado, es ventajoso estructurar una preforma de fibras de este tipo directamente a partir de los hilos de acuerdo con la invención, ya que a este respecto los hilos se pueden colocar en la dirección en la que durante el uso de un componente compuesto producido con la preforma de fibras de acuerdo con la invención
25 cabe esperar las máximas cargas mecánicas.

Así, en una forma de realización preferente de la preforma de fibras de acuerdo con la invención, los hilos están dispuestos unidireccionalmente, por lo que la preforma se puede continuar procesando hasta dar un componente compuesto, durante cuyo empleo cabe esperar la máxima carga mecánica precisamente en esta dirección de los hilos.

30 En otra forma de realización preferente de la preforma de fibras de acuerdo con la invención, los hilos están dispuestos de forma bi-, tri- o multidireccional, por lo que se puede continuar procesando la preforma de fibras hasta dar un componente compuesto, durante cuyo empleo cabe esperar la máxima carga mecánica precisamente en estas dos o varias direcciones de los hilos.

35 Adicionalmente a las formas de realización planas que se han mencionadas anteriormente de la preforma de fibras de acuerdo con la invención, los hilos dispuestos de forma uni-, bi-, tri- o multidireccional se pueden enrollar alrededor de un cuerpo que tiene por ejemplo forma de cilindro, de tal manera que resulte una preforma de fibras tridimensional.

40 Además se prefiere una forma de realización de la preforma de fibras de acuerdo con la invención, en la que hilos de acuerdo con la invención se trituran en trozos cortos (corte corto) y los trozos pueden estar orientados en todas las direcciones del espacio. Con ello, esta preforma de fibras es particularmente adecuada para la producción de un componente compuesto, durante cuyo empleo pueden aparecer cargas mecánicas en todas las direcciones del espacio.

Otro objetivo en el que se basa la presente invención se resuelve mediante un procedimiento para la producción de una preforma de fibras que comprende las etapas

- 45 a) disposición de al menos uno de los hilos de acuerdo con la invención,
b) disposición del al menos un hilo en una configuración que se corresponde con la configuración de la preforma de fibras deseada,
c) calentamiento de la configuración resultante en la etapa b) a una temperatura por encima del punto de fusión de la segunda composición de resina y
50 d) enfriamiento de la configuración resultante en la etapa c) al menos por debajo del punto de fusión de la segunda composición de resina.

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa c) se prensa la configuración resultante en la etapa b) al mismo tiempo que el calentamiento.

La preforma de fibras de acuerdo con la invención o la preforma de fibras producida según el procedimiento de acuerdo con la invención muestra una elevada capacidad antideslizante, ya que los hilos de la preforma de fibras de acuerdo con la invención están unidos unos con otros al menos a través de la segunda composición de resina. Por tanto, la preforma de fibras de acuerdo con la invención se puede manejar bien, lo que es ventajoso en particular durante su procesamiento posterior hasta dar un componente compuesto.

Cuando la preforma de fibras de acuerdo con la invención o la preforma de fibras producida según el procedimiento de acuerdo con la invención debe presentar pasos, los mismos se pueden realizar mediante una disposición correspondiente de los hilos y por tanto sin ningún tipo de pérdida por corte. Así se prescinde de un recorte caro y laborioso y no se produce ningún tipo de desecho. Por ello se facilita y abarata la producción de componentes compuestos con pasos.

Además, durante la producción de la preforma de fibras de acuerdo con la invención o la preforma de fibras producida según el procedimiento de acuerdo con la invención mediante el empleo de uno de los hilos de acuerdo con la invención en lugar de una formación plana textil el hilo se puede colocar en las direcciones en las que cabe esperar, durante el empleo del componente compuesto producido a continuación, las máximas cargas mecánicas.

Por ejemplo, en una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de una preforma de fibras en la etapa b) los hilos de acuerdo con la invención se disponen unidireccionalmente, de tal manera que después de la etapa d) resulta una preforma de fibras de acuerdo con la invención en la que los hilos están dispuestos de manera unidireccional.

En otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de la preforma de acuerdo con la invención, en la etapa b) se pueden colocar los hilos de acuerdo con la invención en estratos bi-, tri- o multidireccionales en una configuración que se corresponde con la configuración de la preforma de fibras deseada. A este respecto se pueden usar en exclusiva hilos de acuerdo con la invención. Así mismo, dentro de un estrato de hilos solo una parte puede consistir en hilos de acuerdo con la invención y el resto en hilos, cuyos filamentos no presentan ningún tipo de revestimiento de resina o preparaciones de hilos habituales empleadas para mejorar la procesabilidad de fibras de carbono. Los hilos configurados de la forma mencionada se calientan en la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención a una temperatura por encima del punto de fusión de la segunda composición de resina, prensándose dado el caso los hilos. Por ello, los hilos se convierten en pegajosos. Después del enfriamiento al menos por debajo del punto de fusión de la segunda composición de resina en la etapa d) se produce una preforma de fibras de acuerdo con la invención, en la que los hilos están dispuestos de forma bi-, tri- o multidireccional.

En otra forma de realización del procedimiento para la producción de la preforma de fibras de acuerdo con la invención se cortan los hilos de acuerdo con la invención en trozos cortos que tienen, por ejemplo, una longitud de 1 a 1000 mm, preferentemente de 1 a 40 mm, y se colocan en la etapa a) los trozos de hilos cortos en un molde. Después, en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, los trozos de hilo cortos se calientan a una temperatura por encima del punto de fusión de la segunda composición de resina, por lo que los trozos de hilo cortos se hacen pegajosos y a este respecto dado el caso se prensan. Después del enfriamiento al menos por debajo del punto de fusión de la segunda composición de resina en la etapa d) se produce una preforma de fibras de acuerdo con la invención en la que los hilos de acuerdo con la invención están presentes como hilos cortos con orientación isotrópica.

La preforma de fibras de acuerdo con la invención o la preforma de fibras producida según el procedimiento de acuerdo con la invención o la preforma de fibras resultante del uso de acuerdo con la invención se puede usar, por los motivos que ya se han mencionado, ventajosamente para la producción de un componente compuesto que comprende una matriz que está seleccionada de uno de los grupos de los polímeros, metales, cerámicas, materiales que fraguan hidráulicamente y carbono, siendo adecuados como matriz de polímero termoplásticos tales como por ejemplo poliamidas, copoliamidas, poliuretanos y similares o duroméricos, tales como por ejemplo epóxidos, como matriz de metal, por ejemplo, (aleaciones de) acero o titanio, como matriz de cerámica, por ejemplo carburo de silicio y nitruro de boro, como materiales que fraguan hidráulicamente mortero u hormigón y como matriz de carbono por ejemplo grafito.

En los componentes compuestos que resultan de los usos de acuerdo con la invención, los hilos de acuerdo con la invención están dispuestos en la dirección en la que cabe esperar, durante el empleo de los componentes compuestos, las máximas cargas mecánicas. Por ello, el uso de acuerdo con la invención de los hilos de acuerdo con la invención y de la preforma de fibras producida a partir de los mismos conduce a componentes compuestos en los que la orientación de los hilos está adaptada a medida a las cargas mecánicas esperables.

La invención se explica con más detalle a continuación mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. A este respecto se emplean los siguientes métodos de análisis:

El valor epoxi de las resinas epoxídicas empleadas se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3001:1999.

El peso molecular se establece mediante análisis de GPC según la norma DIN 55672 después de la calibración con poliestireno (eluyente tetrahidrofurano).

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

5 La distribución del tamaño de partícula se establece mediante difracción de luz con láser según la norma ISO 13320. A partir de la distribución del tamaño de partícula se determinan a continuación los parámetros característicos D50 y D90 para los tamaños de partícula.

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

10 El poder adhesivo o la fuerza de adhesión de la segunda composición de resina se establece a una temperatura de 20 °C por encima de la temperatura de fusión basándose en la norma ASTM D2979. El poder adhesivo o la fuerza de adhesión se mide como la fuerza que es necesaria para separar una muestra de la segunda composición de resina de una superficie de adhesión justo después de la puesta en contacto de la segunda composición de resina y la superficie de adhesión con una carga y temperatura definidas y durante un tiempo definido. Para esto se emplea un aparato de medición adecuado para ensayos de tracción y equipado con transductores de fuerza correspondientes, tal como por ejemplo el reómetro MCR 301 (empresa Anton Paar GmbH). La determinación del poder adhesivo o de la fuerza de adhesión se realiza este respecto con una geometría de medición de placa-placa con placas de aluminio (AlCuMgPb, n.º de m. 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 que se va a ensayar (preferentemente en forma de polvo) a temperatura ambiente sobre la placa inferior del sistema de medición de placa-placa. Entonces, las placas del sistema de medición se acercan hasta justo antes del contacto con el material de la muestra por la placa superior a una distancia de aproximadamente 2,025 mm. A continuación, la muestra se calienta mediante un dispositivo adecuado de atemperado (por ejemplo, sistema de atemperado de Peltier) a la temperatura de medición requerida de 20 °C por encima de la temperatura de fusión de la segunda composición de resina que se va a examinar. Después de alcanzar la temperatura de medición, las placas del sistema de medición se acercan hasta el contacto del material de la muestra a 2 mm y el material de la muestra se comprime con una fuerza constante de 10 N durante 5 s.

25 A continuación, la placa superior se lleva hacia arriba a una velocidad constante de retirada de 2 mm/s y temperatura constante y se registra de forma continua la fuerza necesaria a este respecto. El valor máximo de la fuerza necesaria para separar las placas se toma como medida del poder adhesivo o la fuerza de adhesión de la muestra examinada.

30 La concentración de la composición de resina con respecto al peso total de hilo y composición de resina se determina a través de extracción mediante ácido sulfúrico/peróxido de hidrógeno de acuerdo con la norma EN ISO 10548, Procedimiento B.

Ejemplo 1:

35 Un hilo de filamento de fibra de carbono con un título de hilo de 1600 tex y 24000 filamentos se condujo en seco a una velocidad de aproximadamente 480 m/h con una tensión de hilo de 2000 cN través de un baño con una primera dispersión acuosa, que contenía componentes de una primera composición de resina. El baño estaba atemperado a una temperatura de 20 °C. La primera dispersión acuosa contenía como componentes de la primera composición de resina en una concentración total del 15 % en peso una resina de uretano H1 a base de una resina de bisfenol A epíclorhidrina con dos unidades de repetición, un toluilendiisocianato y un poli(óxido de etileno) con diez unidades de repetición así como una resina de bisfenol A oxialquilada H2 basada en bisfenol A con diez unidades de repetición de óxido de etileno y un éster H3 del ácido palmítico y del alcohol isopropílico. La relación de peso (H1:H2) de las resinas H1 y H2 entre sí ascendió a 8. La relación de peso (H1+H2):H3 ascendió a 9. La mezcla de los componentes H1 a H3 en la primera dispersión acuosa tenía una concentración total del 15 % en peso. La mezcla de las resinas H1 y H2 tenía un valor epoxi de 640 mmol/kg y a temperatura ambiente tenía alta viscosidad con una viscosidad de 990 Pa s.

45 Después de atravesar el primer baño que contenía la primera dispersión acuosa de la primera composición de resina, el hilo infiltrado con los componentes anteriormente mencionados de la primera composición de resina se secó a una temperatura de 200 °C. Después del secado, el hilo de filamento de carbono presentaba los componentes H1, H2 y H3 en una concentración total de aproximadamente el 1,0 % con respecto al peso del hilo impregnado de este modo.

50 El hilo de filamento de fibra de carbono pretratado de este modo a continuación se condujo en seco a una velocidad de aproximadamente 100 m/h con una tensión del hilo de 2500 cN por un segundo baño que contenía una segunda dispersión acuosa compuesta de otros componentes de la primera composición de resina. El segundo baño estaba atemperado a una temperatura de 20 °C. La segunda dispersión acuosa contenía como componentes adicionales de la primera composición de resina una resina epoxídica H4 y una resina epoxídica H5 en una concentración total del 0,2 % en peso, ascendiendo la relación de peso H4:H5 de las resinas H4 y H5 a 1,2. La resina epoxídica H4 tenía un valor epoxi de aproximadamente 2000 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 900 g/mol y era sólida a temperatura ambiente. La resina epoxídica H5 tenía un valor epoxi de aproximadamente 5400 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de <700 g/mol y era líquida a temperatura ambiente. Además, la segunda dispersión acuosa

contenía en una concentración del 2,3 % en peso un polihidroxiéter aromático lineal P1 con un índice de acidez de 50 mg KOH/g y un peso molecular medio M_N de 4600 g/mol, que era sólido a temperatura ambiente.

5 Después de atravesar el segundo baño de impregnación, el hilo expuesto en una concentración total de alrededor del 1,7% en peso a la primera composición de resina compuesta por los componentes H1 a H5 y P1 se condujo en húmedo a través de una cámara de revestimiento de polvo habitual, en la que se aplicó la segunda composición de resina a través de revestimiento de polvo sobre el hilo infiltrado con la primera composición de resina. La segunda
10 composición de resina se componía de una resina epoxídica H6 que presentaba un valor epoxi de 500 a 645 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 2900 g/mol y que era sólida a temperatura ambiente. La magnitud del poder adhesivo o de la fuerza de adhesión de la segunda composición de resina se determinó en 10 N. La resina epoxídica H6 estaba presente en forma de un polvo con un tamaño de partícula medio D50 de 70 μm y un D90 de 125 μm . La concentración de la segunda composición de resina en la superficie del hilo se ajustó a través de medidas habituales, tal como a través del flujo volumétrico de las partículas de la segunda composición de resina y/o la corriente de aire de escape.

15 Después de la salida de la cámara de revestimiento de polvo, el hilo de filamento de fibra de carbono dotado de la primera y la segunda composición de resina se secó a una temperatura de 120 °C. Después del secado, el hilo preimpregnado obtenida presentaba una concentración de H1-H5 y P1 (primera composición de resina) del 1,7 % en peso y de H6 (segunda composición de resina) del 5,1 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del hilo preimpregnado.

20 El hilo preimpregnado terminado mostró en su lado exterior adherencias en forma de isla o gotas de la segunda composición de resina, mientras que el interior del hilo estaba exento de la segunda composición de resina. El hilo preimpregnado presentaba una forma estable con una relación de anchura de hilo a espesor de hilo de 15,9. En su interior, el hilo provisto de la primera y segunda composición de resina presentó un buen cierre de hilo, es decir, los filamentos del hilo de filamento de fibra de carbono ahí estaban unidos unos con otros al menos en parte a través de la primera composición de resina. El poder de adherencia del hilo preimpregnado era bueno.

25 **Ejemplo 2:**

Usando la primera dispersión acuosa del Ejemplo 1 se condujo así mismo un hilo de filamento de fibra de carbono dispuesto en seco con un título de hilo de 1600 tex y 24000 filamentos a una velocidad de aproximadamente 100 m/h y con una tensión de hilo de 2500 cN a través de un primer baño con la primera dispersión acuosa y se impregnó con los componentes H1, H2 y H3 de la primera composición de resina.

30 A continuación, el hilo infiltrado con los componentes que se han mencionado anteriormente de la primera composición de resina se secó a una temperatura de 150 °C. Después del secado, el hilo de filamento de fibras de carbono presentaba los componentes H1, H2 y H3 en una concentración total de aproximadamente el 0,9 % en peso con respecto al peso del hilo preimpregnado de este modo.

35 A continuación, el hilo de filamento de fibra de carbono pretratado de este modo se condujo en seco a una velocidad de aproximadamente 100 m/h y con una tensión de hilo de 1800 cN en un segundo baño que contenía una segunda dispersión acuosa con otros componentes de la primera composición de resina. El baño estaba atemperado a una temperatura de 20 °C. La segunda dispersión acuosa contenía como componente adicional de la primera composición de resina en una concentración del 2 % en peso un polihidroxiéter aromático lineal P1 con un índice de acidez de 50 mg KOH/g y un peso molecular medio M_N de 4600 g/mol, que era sólido a temperatura ambiente.

40 Después de atravesar el segundo baño de impregnación, el hilo expuesto en una concentración total de alrededor del 1,7% en peso a la primera composición de resina compuesta por los componentes H1 a H3 y P1 se condujo en húmedo, como en el Ejemplo 1, a través de una cámara de revestimiento de polvo habitual, en la que se aplicó la segunda composición de resina a través de revestimiento de polvo sobre el hilo infiltrado con la primera composición de resina. Como segunda composición de resina se empleó la resina epoxídica H6 usada en el Ejemplo 1.

45 Después de salir de la cámara de revestimiento de polvo, el hilo de filamento de fibra de carbono dotado de la primera y de la segunda composición de resina se secó a una temperatura de 120 °C. Después del secado, el hilo preimpregnado obtenida presentaba una concentración de H1-H3 y P1 (primera composición de resina) del 1,7 % en peso y de H6 (segunda composición de resina) del 4,5 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del hilo preimpregnado.

50 El hilo preimpregnado terminado mostró en su lado exterior adherencias en forma de isla o gotas de la segunda composición de resina, mientras que el interior del hilo estaba exento de la segunda composición de resina. El hilo preimpregnado presentaba una forma estable con una relación de anchura de hilo a espesor de hilo de 23,4. En su interior, el hilo provisto de la primera y segunda composición de resina presentó un buen cierre de hilo, es decir, los filamentos del hilo de filamento de fibra de carbono ahí estaban unidos unos con otros al menos en parte a través de
55 la primera composición de resina. El poder de adherencia del hilo preimpregnado era bueno.

Ejemplo Comparativo 1:

Un hilo de filamento de fibra de carbono con un título de hilo de 1600 tex y 24000 filamentos se condujo en seco a una velocidad de aproximadamente 240 m/h con una tensión de hilo de 340 cN través de un baño con la primera dispersión usada en el Ejemplo 1 de los componentes H1, H2 y H3 de la primera composición de resina.

5 Después atravesar el baño (tiempo de permanencia = 12 s), el hilo infiltrado con los componentes H1, H2 y H3 se secó a temperaturas que disminuían de 250 °C a 140 °C. Después del secado, el hilo de filamento de fibra de carbono presentaba las partes compuestas de los componentes H1, H2 y H3 de la primera composición de resina en una concentración del 0,9 % en peso. La mezcla de las resinas H1 y H2 tenía un valor epoxi de 493 mmol/kg.

10 El hilo preimpregnado de este modo presentaba una flexibilidad demasiado elevada y una estabilidad de forma demasiado reducida, que es una condición para una buena procesabilidad de los hilos. El poder de adherencia de los hilos del Ejemplo Comparativo era insuficiente, no fue posible una adhesión de trozos del hilo preimpregnado del Ejemplo Comparativo entre sí.

Ejemplo 3:

15 El hilo de filamento de fibra de carbono obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1, preimpregnado con la primera y segunda composición de resina, se enrolló sobre una placa de metal, cuyas dos superficies de base estaban cubiertas con, en cada caso, una lámina de separación, mediante una instalación de bobinado de laboratorio a una velocidad de hilo de 23,1 mm/s y con una fuerza de tracción de hilo de 400 cN en cada caso hasta el borde de la placa de metal. Las superficies de base de la placa de metal tenían una dimensión de 280 x 300 mm² y presentaban en cada caso en el centro entre los cantos laterales opuestos en cada caso un primer o un segundo eje de bobinado.

20 En primer lugar, sobre los dos lados de la placa de metal se creó un primer estrato de bobinado con un gramaje de fibra de 267 g/m² con una orientación 90° con respecto al primer eje de bobinado. Después, la placa de metal se giró 90° de tal modo que el estrato de bobinado ya presente quedó orientado en paralelo con respecto al segundo eje de bobinado. En la siguiente etapa se aplicó, en condiciones de bobinado idénticas, sobre el estrato de bobinado ya existente otro estrato de bobinado con una orientación de 90° con respecto al primer estrato de bobinado. De este modo resultó a ambos lados de la placa de metal en cada caso una estructura estratificada con un estrato de hilo de 0° y un estrato de hilo de 90°. Se repitió el proceso de bobinado que se ha descrito anteriormente hasta que en ambos lados de base de la placa de metal se encontraban en cada caso cuatro estratos de bobinado que presentaban de forma alterna una orientación de hilo de 0° y de 90°.

30 A continuación, los estratos de bobinado en ambos lados de base de la placa de metal se cubrieron con, en cada caso, una lámina de separación. La placa de metal después se atemperó por completo con las dos estructuras de bobinado en cada caso de cuatro estratos y las láminas de separación en una prensa durante 5 min con una presión por superficie de 2 bar y una temperatura de 125 °C. La pieza prensada resultante se enfrió por debajo del punto de fusión de la segunda composición de resina (resina epoxídica H6). Después, los dos paquetes de bobinado se cortaron en las superficies frontales de la placa de metal y se retiraron las cuatro láminas de separación. De este modo resultaron dos preformas con, en cada caso, una estructura de cuatro estratos alterna de 0° y 90°, es decir, con una disposición bidireccional de los hilos. El espesor nominal por estrato de hilo ascendió a 0,25 mm.

35 Las preformas, a causa del elevado poder de adherencia de los hilos preimpregnados empleados, tenían una gran estabilidad de forma y se podían manipular sin problemas para el procesamiento posterior. Además, después de la colocación de las preformas en un molde durante la inyección de una resina de matriz se constató una buena capacidad de impregnación de las preformas.

Ejemplo Comparativo 2:

Se procedió como en el Ejemplo 3. Sin embargo, como hilos preimpregnados se emplearon los hilos obtenidos de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1.

45 Las preformas del ejemplo comparativo no tenían estabilidad de forma a causa del menor poder de adherencia de los hilos preimpregnados empleados. La manipulación durante el procesamiento posterior resultó problemática a causa de la inestabilidad.

Ejemplo 4:

50 A partir de una preforma producida de forma análoga al Ejemplo 3, que, sin embargo, presentaba una estructura de 8 estratos con estratos de hilo únicamente en orientación de 0°, se recortó un trozo cuadrado con una longitud de cantos de 200 mm que se colocó en un molde con la misma longitud de cantos y una altura de 2 mm. En el molde se inyectó una resina epoxídica (tipo RTM6, empresa Hexcel) calentada previamente a 80 °C en una cantidad tal que resultó un material compuesto con una porcentaje en volumen de fibras del 60 % en volumen. La preforma impregnada con resina se endureció a 180 °C. Resultó un laminado compuesto con una estructura de ocho estratos con una orientación de los hilos en dirección 0°.

5 Del laminado compuesto se tomaron probetas para establecer la resistencia a cizalla interlaminar (ILSS) según la norma DIN EN 2563 y la resistencia a compresión así como el módulo de presión según la norma DIN EN 2850. Se mostró que los parámetros mecánicos del laminado compuesto producido con los hilos preimpregnados de la presente invención se encontraban al mismo nivel que los parámetros correspondientes de un laminado a base de hilos convencionales de fibra de carbono (Tenax STS40 F13 24 K 1600 tex, empresa Toho Tenax Europe GmbH), aunque la concentración y la composición de la aplicación de resina de los hilos de acuerdo con la invención difiere claramente de la concentración y de la composición de los hilos convencionales de fibra de carbono.

REIVINDICACIONES

1. Hilo preimpregnado compuesto por un haz de filamentos de fibras de refuerzo con un interior de haz y un lado exterior de haz,
- 5 - estando impregnados los filamentos de fibras de refuerzo con una primera composición de resina infiltrada en el hilo preimpregnado y estando unidos los filamentos del hilo preimpregnado al menos en parte a través de la primera composición de resina y
- conteniendo la primera composición de resina al menos una resina de uretano H1, preparada a partir de una reacción de un compuesto epoxídico aromático bifuncional a base de bisfenol A, un poliisocianato aromático y un polialquilenglicol y una resina de bisfenol A oxialquilada H2,
- 10 - estando presentes las resinas H1 y H2 en una relación de peso H1:H2 de 1 a 15 y
- presentando la mezcla de las resinas H1 y H2 a temperatura ambiente una viscosidad de 10 a 10.000 Pa s, caracterizado por que
- el hilo preimpregnado, con respecto a su peso total, presenta del 0,1 al 4 % en peso de la primera composición de resina y
- 15 - la primera composición de resina además contiene un polihidroxiéter aromático P1, que presenta un índice de acidez de 40 a 55 mg KOH/g y un peso molecular medio M_N de 4000 a 5000 g/mol y por que
- el hilo preimpregnado en el lado exterior del haz presenta una segunda composición de resina en forma de partículas o gotas adheridas a los filamentos de fibras de refuerzo,
- 20 - siendo la segunda composición de resina sólida a temperatura ambiente, presentando una temperatura de fusión en el intervalo de 80 a 150 °C y estando presente en el lado exterior del haz en una concentración del 0,5 al 14 % en peso, con respecto al peso total del hilo preimpregnado,
- estando al menos el 40 % de la superficie del lado exterior del haz libre de la segunda composición de resina y
- estando el interior del haz libre de la segunda composición de resina.
- 25
2. Hilo preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la primera composición de resina contiene la resina de uretano H1 y la resina de bisfenol A oxialquilada H2 con respecto al polihidroxiéter aromático P1 en una relación de peso (H1+H2):P1 de 0,05 a 20.
- 30
3. Hilo preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la primera composición de resina contiene además un éster H3 de un ácido carboxílico monofuncional saturado de cadena larga y de un alcohol monofuncional alifático.
- 35
4. Hilo preimpregnado de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la primera composición de resina contiene además una resina de bisfenol A epíclorhidrina H4 y una resina de bisfenol A epíclorhidrina H5 en una relación de peso H4:H5 de 1,1 a 1,4, presentando H4 un valor epoxi de 1850 a 2400 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 800 a 1000 g/mol y siendo sólida a temperatura ambiente y presentando H5 un valor epoxi de 5000 a 5600 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de <700 g/mol y siendo líquida a temperatura ambiente.
- 40
5. Hilo preimpregnado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la primera composición de resina está presente en una concentración del 0,4 al 3 % en peso con respecto al peso total del hilo preimpregnado.
- 45
6. Hilo preimpregnado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la segunda composición de resina contiene en al menos el 50 % en peso una resina de bisfenol A epíclorhidrina H6 con un valor epoxi de 480 a 645 mmol/kg y un peso molecular medio M_N de 2700 a 4000 g/mol, un polihidroxiéter aromático P2, una poliamida, un polietileno, un copolímero de etileno o una resina de poliuretano termoplástico o mezclas de estos compuestos.
7. Hilo preimpregnado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la segunda composición de resina a una temperatura de 20 °C por encima de la temperatura de fusión presenta un poder de adhesión de al menos 5 N con respecto a una superficie de adhesión con un diámetro de 25 mm.

8. Hilo preimpregnado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** las partículas o gotas adheridas a los filamentos de fibras de refuerzo de la segunda composición de resina presentan un tamaño de menos de 300 μm .
- 5 9. Hilo preimpregnado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la concentración de la segunda composición de resina es mayor que la de la primera composición de resina.
- 10 10. Hilo preimpregnado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** la concentración total de la primera composición de resina y la segunda composición de resina, con respecto al peso total del hilo preimpregnado, se encuentra en el intervalo del 1,5 al 13 % en peso.
- 10 11. Hilo preimpregnado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la primera composición de resina y/o la segunda composición de resina están exentas de endurecedores.
12. Hilo preimpregnado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** en el caso del hilo se trata de un hilo de fibra de carbono que se ha obtenido de productos precursores de brea, poliacrilonitrilo, lignina o viscosa o de un hilo de fibra de aramida, vidrio, cerámica o boro, un hilo de fibra sintética o un hilo de fibra natural o de una combinación de una o varias de estas fibras.
- 15 13. Hilo preimpregnado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** está presente como cinta plana que presenta una relación de anchura de hilo a espesor de hilo de al menos 10.
14. Estructura textil que comprende hilos preimpregnados de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13.
- 20 15. Estructura textil de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizada por que** los hilos preimpregnados están unidos unos con otros en puntos de contacto mutuo al menos a través de la segunda composición de resina.