

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 172**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

B29C 70/50 (2006.01)

B29B 15/12 (2006.01)

B29C 67/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2015 PCT/EP2015/067423**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016 WO16016328**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2015 E 15750285 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 3174922**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de estructuras fibrosas impregnadas**

30 Prioridad:

01.08.2014 EP 14179515

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

19.09.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
67056 Ludwigshafen, DE y
VOLKSWAGEN AKTIENGESELLSCHAFT (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DESBOIS, PHILIPPE;
WOLLNY, ANDREAS;
EHLEBEN, MAX;
BITTERLICH, MAURICE y
ZEUNER, KATJA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 682 172 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

Procedimiento para la fabricación de estructuras fibrosas impregnadas

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de estructuras fibrosas impregnadas, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) alimentación de una estructura fibrosa sobre una cinta transportadora,
- (b) aplicación de una masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador
- (c) paso de la estructura fibrosa con la masa fundida a través de al menos un par de cilindros, en el que se ejerce presión en la estructura fibrosa,
- (d) enfriamiento de la estructura fibrosa, de modo que el monómero se solidifica.

10 Las estructuras fibrosas impregnadas se utilizan en la fabricación de piezas constructivas de polímeros reforzados, por ejemplo polímeros termoplásticos. Mediante el desacoplamiento de la fabricación del producto semiacabado de la fabricación de pieza acabada es posible reducir los tiempos de trabajo de máquina individuales y por otro lado exigir capacidades de almacenamiento menores, dado que los productos semiacabados, en particular cuando estos se presentan en forma de estructuras planas, exigen claramente menos espacio que las piezas acabadas en forma

15 tridimensional. Para la fabricación de producto semiacabados planos, reforzados con fibra, por ejemplo, por el documento WO-A 2012/116947 se sabe cómo impregnar una estructura fibrosa con una mezcla de lactama fundida, catalizador y dado el caso activador, cómo enfriar la estructura en una siguiente etapa y confeccionar la estructura fibrosa enfriada hasta formar el producto semiacabado plano, reforzado con fibras. Para impregnar la estructura fibrosa se utilizan según el documento WO-A 2012/116947 por ejemplo toberas de ranura ancha. Un procedimiento

20 adicional para la fabricación de materiales compuestos con matriz termoplástica se conoce por el documento WO-A 03/053661. A este respecto una estructura fibrosa se impregna igualmente con una masa fundida de lactama, sin embargo la estructura fibrosa impregnada se calienta a continuación para polimerizar la lactama hasta formar poliamida.

25 Para la impregnación de las estructuras fibrosas se utilizan habitualmente toberas ranuradas. Como alternativa se sabe también cómo efectuar la impregnación en un tratamiento de inmersión o cómo impregnar o revestir la estructura fibrosa, mediante pulverización, goteo o con rasqueta. Sin embargo, la utilización de tratamientos de inmersión, en particular en la utilización de sistemas reactivos, por ejemplo para la impregnación con lactama para la fabricación de poliamida no es útil dado que la lactama ya se polimerizaría en el tratamiento de inmersión. La utilización de toberas ranuradas para la distribución de la lactama tiene la desventaja de que, debido a la geometría

30 de tobera, la mezcla que contiene lactama permanece relativamente durante más tiempo en la tobera, allí comienza a polimerizarse y de este modo obstruye la tobera.

Por lo tanto el objetivo de la presente invención es facilitar un procedimiento para la fabricación de estructuras fibrosas impregnadas que no presente las desventajas conocidas por el estado de la técnica. El objetivo se resuelve mediante un procedimiento para la fabricación de estructuras fibrosas impregnadas, que comprende las siguientes etapas:

35

- (a) alimentación de una estructura fibrosa sobre una cinta transportadora,
- (b) aplicación de una masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador
- (c) paso de la estructura fibrosa con la masa fundida a través de al menos un par de cilindros, en el que se ejerce presión en la estructura fibrosa,
- 40 (d) enfriamiento de la estructura fibrosa, de modo que el monómero se solidifica,

aplicándose la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador en al menos una línea en la estructura fibrosa. La aplicación en al menos una línea en la estructura fibrosa se realiza habitualmente con una tobera perforada con una abertura con un diámetro reducido. Mediante la configuración de la tobera, a diferencia de la utilización de toberas ranuradas, conocida por el estado de la técnica, puede evitarse que

45 se pegue monómero en la tobera y allí se polimerice, de modo que se produzcan obstrucciones en la tobera.

De acuerdo con la invención la estructura fibrosa con la masa fundida que contiene monómero aplicado sobre la misma, dado el caso activador y dado el caso catalizador se conduce a través del par de cilindros antes de que la estructura fibrosa con la masa fundida se haya enfriado hasta que la viscosidad de la masa fundida suba o el monómero esté seco. Mediante la reducida viscosidad de la masa se alcanza de este modo que al ejercer la presión en la estructura fibrosa la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador se distribuya uniformemente en la estructura fibrosa.

El transporte de la estructura fibrosa puede realizarse libremente o con ayuda de una cinta transportadora.

Preferentemente el transporte se realiza con ayuda de una cinta transportadora. A este respecto la estructura fibrosa se coloca inicialmente sobre una cinta transportadora y se transporta con esta a través de la colocación. No es necesaria la utilización de una cinta transportadora, cuando la estructura fibrosa debe forrarse con una lámina. En este caso la lámina puede utilizarse para forrado como cinta transportadora. También en la utilización de estructuras
 5 fibrosas, que están configuradas de modo que la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador tras la aplicación y antes de alcanzar el par de cilindros no gotea, puede renunciarse a una cinta transportadora. En el caso de estructuras fibrosas que no hacen posible lo anterior sin embargo es necesaria la utilización de una cinta transportadora con el fin de mantener la cantidad necesaria de masa fundida en la estructura fibrosa.

10 La distribución de la masa fundida en la estructura fibrosa puede ajustarse por ejemplo mediante el ajuste de la distancia de los cilindros del par de cilindros y con ello mediante el ajuste de la presión ejercida en la estructura fibrosa con la solución.

15 Para que la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador al pasar la estructura fibrosa a través del par de cilindros se distribuya uniformemente en la estructura fibrosa, los cilindros del par de cilindros en una forma de realización de la invención no se calientan. Por ello se evita que debido a la elevada temperatura de los cilindros el monómero comience a polimerizarse, de modo que este presenta una viscosidad demasiado grande para distribuirse uniformemente en la estructura fibrosa. Con el fin de evitar una obstrucción de la tobera mediante condiciones del flujo irregulares, la sección de abertura de la tobera está configurada preferiblemente circular. El diámetro de abertura de la tobera para la aplicación de la masa fundida que contiene
 20 monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador presenta preferiblemente como máximo 5 mm. Adicionalmente preferente el diámetro de abertura de la tobera es como máximo 2 mm, de manera particularmente preferente el diámetro de abertura de la tobera es como máximo 1 mm y en particular como máximo 0,5 mm.

25 En el caso de una velocidad de flujo suficientemente alta de la masa fundida el diámetro pequeño de la tobera es suficiente para introducir masa fundida suficiente en la estructura fibrosa. Cuando el ancho de la estructura fibrosa es tan grande que no es posible aplicar con una tobera suficiente masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador es posible además prever más que una tobera.

La aplicación de la línea en la estructura fibrosa puede realizarse en este sentido de modo que la línea discorra en línea recta, en forma ondulada o en zigzag.

30 En una forma de realización preferida la línea está situada en el centro de la estructura fibrosa. En la aplicación de varias líneas la distancia entre las líneas individuales es preferiblemente equidistante y la distancia de las líneas externas hacia el borde de la estructura fibrosa es la mitad de la distancia entre dos líneas. Mediante una correspondiente aplicación de la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador se obtiene una distribución uniforme de la masa fundida en la estructura fibrosa. La masa fundida puede distribuirse uniformemente en la estructura fibrosa y al pasar a través del par de cilindros se sigue distribuyendo
 35 uniformemente de modo que en toda la estructura fibrosas se encuentra una cantidad de masa fundida distribuida uniformemente.

40 Cuando la línea se aplica en forma ondulada o en zigzag, es posible además diseñar la aplicación de modo que las líneas se intersequen. A este respecto es particularmente preferente, cuando los puntos de inflexión respectivos en los que varía la dirección de la aplicación para todas las líneas que se intersecan están situados en una línea que discurre en la dirección de transporte de la estructura fibrosa. Si se aplica un número par de líneas que discurren en forma ondulada o en zigzag, se prefiere adicionalmente que las líneas se apliquen en simetría axial a un eje que discurre en la dirección de transporte de la estructura fibrosa. Las líneas pueden intersecarse a este respecto pueden discurrir en cada caso en un lado del eje de simetría. La aplicación puede realizarse en este sentido también de tal modo que se aplican yuxtapuestos varios sistemas de líneas que se intersecan en cada caso en la estructura
 45 fibrosa. Los sistemas de líneas individuales pueden ser en este sentido axialmente simétricas o presentar líneas que discurren en paralelo o que se intersecan. Es preferible a este respecto que los sistemas de líneas individuales no se toquen o se intersequen.

50 Para una distribución uniforme de la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador es además ventajoso cuando la distancia entre tobera y estructura fibrosas asciende como máximo a 500 mm. Particularmente preferente es una distancia entre tobera y estructura fibrosas en el intervalo de 5 a 10 mm. Mediante una distancia correspondientemente pequeña se evita que la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador se rocíe durante la aplicación de modo que se aplica una línea limpia de la solución en la estructura fibrosa.

55 En una forma de realización preferida la distancia entre la aplicación de la masa fundida en la etapa (b) y el par de cilindros, a través del cual la estructura fibrosa en la etapa (c) se hace pasar, asciende como máximo 3 m. Adicionalmente preferente una distancia entre aplicación de la masa fundida y el par de cilindros es de como máximo 2 m. De manera particularmente preferente la distancia entre la posición en la que la masa fundida se aplica y el par de cilindros está situada en el intervalo de 0,2 a 1 m. La distancia es en este sentido la distancia entre el punto en el que la solución incide en la estructura fibrosa, y el punto de corte de la línea de unión de los puntos
 60 centrales de los cilindros del par de cilindros con la estructura fibrosa.

En una aplicación de la masa fundida según el procedimiento de acuerdo con la invención una distribución uniforme de la masa fundida en la estructura fibrosa se alcanza solo cuando la viscosidad de la masa fundida es suficientemente baja. Es preferente por lo tanto cuando la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador presenta una viscosidad en el intervalo de 5 a 500 mPas. Particularmente preferente una viscosidad de la masa fundida está en el intervalo de 10 a 100 mPas y en particular en el intervalo de 15 a 40 mPas.

Un ajuste adicional de la viscosidad es posible cuando en la zona del punto de entrega de la solución se prevé debajo de la estructura fibrosa un cilindro portador de temperatura regulable. Si está prevista una cinta transportadora la cinta transportadora se conduce sobre el cilindro portador de temperatura regulable. Sin cinta transportadora la estructura fibrosa entra en contacto directo con el cilindro portador de temperatura regulable. La temperatura del cilindro portador de temperatura regulable se ajusta de acuerdo con la viscosidad deseada para ejercer la presión en la etapa (c) viscosidad y se sitúa en el intervalo de -30 a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 0 a 90 °C y en particular en el intervalo de temperatura ambiente a 80 °C. La temperatura en este sentido se selecciona más alta cuanto menor sea la viscosidad de la solución. Para evitar que se cristalice lactama es posible además calentar la estructura fibrosa antes de la aplicación de la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador, preferentemente a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de la lactama.

La distancia de los cilindros del par de cilindros para ejercer presión en la estructura fibrosa se selecciona dependiendo del grosor de la estructura fibrosa y de la cantidad de la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador. Cuanto mayor sea la cantidad de solución y más baja puede seleccionarse la presión necesaria para una distribución uniforme de la solución, mayor puede seleccionarse la distancia entre los cilindros. La distancia de los cilindros se selecciona preferiblemente de modo que la distancia de los cilindros del par de cilindros se corresponde con 1 a 1,5 veces el grosor de la estructura fibrosa.

Si está prevista una cinta transportadora para el transporte de la estructura fibrosa el par de cilindros para ejercer la presión en la etapa (c) se coloca preferiblemente de modo que la estructura fibrosa se conduce junto con la cinta transportadora a través del par de cilindros. A este respecto la distancia entre los cilindros del par de cilindros debe seleccionarse tan grande que el grosor de la cinta transportadora también se considera, de modo que la distancia de los cilindros se corresponde con de 1 a 1,5 veces el grosor de la estructura fibrosa más el grosor de la cinta transportadora. De este modo, también en el empleo de una cinta transportadora se alcanza la presión deseada en la estructura fibrosa que se requiere para una distribución uniforme de la solución.

La velocidad de flujo de la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador y la velocidad de transporte de la estructura fibrosa se selecciona preferiblemente de modo que tras el paso de la estructura fibrosa impregnada a través del par de cilindros en la etapa (c) el porcentaje de fibras en la estructura fibrosa impregnada asciende de 20 a 70 % en volumen. Particularmente preferente es, cuando el porcentaje de fibras en la estructura fibrosa impregnada se sitúa en el intervalo de 30 a 60 % en volumen y en particular en el intervalo de 40 a 55 % en volumen. El porcentaje de fibras depende en este sentido de la utilización deseada de la estructura fibrosa impregnada fabricada mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en particular para la fabricación de estructuras fibrosas impregnadas con monómero que pueden procesarse adicionalmente en un proceso posterior hasta formar una pieza constructiva de un polímero reforzado con fibras. Particularmente preferente es la fabricación con el procedimiento de estructuras fibrosas impregnadas con monómero que pueden utilizarse para la fabricación de piezas constructivas de polímeros termoplásticos reforzados con fibras, en particular de poliamidas reforzadas con fibras. Para ello el monómero está seleccionado preferiblemente del grupo de las lactamas, dado el caso mezclado con hasta 50 % en volumen de monómeros del grupo de las lactonas.

El monómero se selecciona preferentemente del grupo que comprende caprolactama, piperidona, pirrolidona, laurillactama o sus mezclas. De manera particularmente preferente se utiliza un monómero que se selecciona del grupo que comprende caprolactama, laurillactama y sus mezclas.

Si se añaden a la mezcla adicionalmente lactonas entonces estas se copolimerizan en la polimerización hasta formar poliamida con el monómero, que está seleccionado del grupo de las lactamas. Como lactona se utiliza preferentemente caprolactona.

Como activador opcional son adecuados entre otros diisocianatos alifáticos como butilendiisocianato, hexametildiisocianato, octametildiisocianato, decametildiisocianato, undecametildiisocianato, dodecametildiisocianato, o también diisocianatos aromáticos como tolulendiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4'-metilbis(fenilisocianato), 4,4'-metilbis(ciclohexilisocianato) o poliisocianatos como isocianuratos de hexametildiisocianato, por ejemplo disponible como Basonat® HI 100 de la empresa BASF SE, alofanatos como etilalofanato, o sus mezclas. Se prefieren como activador hexametildiisocianato, isoforondiisocianato, en particular hexametildiisocianato. Los diisocianatos pueden sustituirse por monoisocianatos.

Como alternativa son adecuados como activador halogenuros de diácido alifáticos como cloruro de diácido de butileno, bromuro de diácido de butileno, cloruro de diácido de hexametileno, bromuro de diácido de hexametileno, cloruro de diácido de octametileno, bromuro de diácido de octametileno, cloruro de diácido de decametileno,

bromuro de diácido de decametileno, cloruro de diácido de dodecimetileno, bromuro de diácido de dodecimetileno como también halogenuros de diácido aromáticos como cloruro de ácido de toluileno, bromuro de ácido de toluileno, cloruro de diácido de isoforona, bromuro de diácido de isoforona, 4,4'-metilénbis(cloruro de ácido de fenilo), 4,4'-metilénbis(bromuro de ácido de fenilo), 4,4'-metilénbis(cloruro de ácido de ciclohexilo), 4,4'-metilénbis(bromuro de ácido de ciclohexilo), o sus mezclas, preferentemente cloruro de diácido de hexametileno, bromuro de diácido de hexametileno o sus mezclas, de manera particularmente preferente cloruro de diácido de hexametileno. Los halogenuros de diácido pueden sustituirse por halogenuros de monoácido.

Como catalizador opcional son adecuados por ejemplo caprolactamato de sodio, caprolactamato de potasio, caprolactamato de bromuro de magnesio, caprolactamato de cloruro de magnesio, bis-caprolactamato de magnesio, hidruro de sodio, metal de sodio, hidróxido de sodio, metóxido de sodio, etóxido de sodio, propóxido de sodio, butóxido de sodio, hidruro de potasio, metal de potasio, hidróxido de potasio, metóxido de potasio, propóxido de potasio, butóxido de potasio, preferentemente hidruro de sodio, metal de sodio, caprolactamato de sodio, de manera particularmente preferente caprolactamato de sodio, por ejemplo en venta como Bruggolen® C 10, una solución de 18 % en peso de caprolactamato de sodio en caprolactama).

La relación molar de lactama respecto a catalizador puede variar en amplios márgenes y asciende por norma general de 1:1 a 10 000:1, preferentemente de 10:1 a 1 000:1, de manera particularmente preferente de 50:1 a 300:1.

La relación molar de activador respecto a catalizador puede variar igualmente en amplios márgenes y asciende por norma general de 100:1 a 1:10 000, preferentemente de 10:1 a 1:100, de manera particularmente preferente de 1:1 a 1:10.

Además del catalizador y el activador la lactama puede contener también otros aditivos. Los aditivos adicionales se añaden para el ajuste de las propiedades de la poliamida preparada a partir de la lactama. Aditivos habituales son por ejemplo plastificantes, modificadores de resistencia al choque, reticulantes, colorantes o agentes ignífugos. A este respecto pueden emplearse los aditivos utilizados habitualmente en la preparación de poliamidas.

Para que la viscosidad de la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador para la distribución uniforme en la estructura fibrosa sea suficientemente baja se prefiere cuando la masa fundida se aplica con una temperatura en el intervalo de 80 a 120 °C. El par de cilindros, con el que se ejerce la presión en la estructura fibrosa con la masa fundida aplicada sobre la misma, presenta preferiblemente una temperatura de como máximo 100 °C, de manera particularmente preferente el par de cilindros presenta una temperatura en el intervalo de 40 a 60 °C. La estructura fibrosa en el marco de la presente invención es por ejemplo es un tejido, tela no tejida de fibras paralelas, velo de fibra, género de punto, género de mallas o trenzado o está construido de mechas. El tejido, tela no tejida de fibras paralelas, velo de fibra, género de punto, género de mallas o trenzado o la estructura fibrosa construida de mechas puede utilizarse en este sentido en una o en varias capas. Se prefiere más de una capa. Las telas no tejidas de fibras paralelas en el marco de la presente invención comprenden una o varias capas de fibras, hilos, hilos retorcidos o cuerdas orientados en paralelo, pudiendo estar giradas las unas hacia las otras las capas individuales de las fibras, hilos, hilos retorcidos o cuerdas orientados en paralelo. Preferentemente la estructura fibrosa se presenta como tejido o tela no tejida de fibras paralelas.

Cuando en el caso de telas no tejidas de fibras paralelas se utilizan las capas de fibras, hilos, hilos retorcidos o cuerdas orientados en paralelo giradas las unas hacia las otras, entonces las capas individuales de manera particularmente preferente están giradas las unas hacia las otras en cada caso en un ángulo de 90° (estructura bidireccional). En la utilización de tres capas o un múltiplo de tres capas es también posible disponer las capas individuales giradas las unas hacia las otras en un ángulo de 60° y en el caso de cuatro capas o un múltiplo de cuatro capas giradas las unas hacia las otras en un ángulo de 45°. Por lo demás es también posible prever más de una capa de fibras con la misma orientación. A este respecto igualmente las capas pueden estar torcidas las unas hacia las otras, pudiendo ser el número de capas con fibras de la misma orientación diferente en cada una de las orientaciones de las fibras, por ejemplo cuatro capas en una primera dirección y una capa en una dirección girada respecto a esta por ejemplo en 90° (estructura bidireccional con dirección predominante). Por lo demás también se conoce una estructura cuasi-isotrópica en la que las fibras de una segunda capa están dispuestas giradas 90° con respecto a fibras de una primera capa y por lo demás fibras de una tercera capa giradas 45° con respecto a fibras de la segunda capa.

De manera particularmente preferente para la fabricación de la estructura fibrosa impregnada se utilizan estructuras fibrosas con 2 a 10 capas, en particular 2 a 6 capas.

Las fibras de la estructura fibrosa son preferiblemente aquellas de materiales inorgánicos como carbono, por ejemplo como fibras de carbono de bajo peso molecular o fibras de carbono de alto peso molecular, vidrios e silicato y de no silicato del tipo más diverso, basalto, boro, carburo de silicio, titanato de potasio, metales, aleaciones de metales, óxidos de metal, carburos de metal y silicatos, así como materiales orgánicos como polímeros naturales y sintéticos, por ejemplo poliacrilonitrilos, poliéster, fibras de poliolefina altamente estiradas, poliamidas, poliimidias, aramidias, polímeros de cristal líquido, sulfuros de polifenileno, poliétercetona, poliétertercetona y poliéterimidias. Particularmente preferentes son fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de acero, fibras de titanato de potasio, fibras de basalto, fibras de cerámica y/o demás fibras o hilos poliméricos suficientemente termorresistentes.

5 La estructura fibrosa puede estar pretratada adicionalmente con un encolante para obtener una mejor adherencia de la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador. Adicionalmente mediante la utilización del encolante también se mejora la adherencia del polímero tras la reacción del monómero hasta formar polímero. El tratamiento previo con el encolante puede realizarse en este sentido ya en la fabricación de la estructura fibrosa o incluso ya en la fabricación de las fibras.

Debido a la sensibilidad a la humedad de la estructura fibrosas impregnada con lactama es preferente forrar la estructura fibrosa. Para ello se utilizan habitualmente láminas de polímero o láminas de metal.

10 Para forrar la estructura fibrosa es posible por ejemplo colocar la estructura fibrosa antes de la aplicación de la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador sobre una lámina. Como lámina es adecuada por ejemplo una lámina de poliamida. La utilización de la lámina tiene la ventaja adicional de que por ello pueden fabricarse superficies de gran valor cualitativamente, que pueden utilizarse por ejemplo como superficie visible. Por lo demás es también posible, tal como ya se ha mencionado anteriormente usar la lámina como cinta transportadora.

15 Para el forrado en una forma de realización antes o tras el paso del par de cilindros, preferentemente antes del paso del par de cilindros se aplica una lámina, con preferencia igualmente una lámina de poliamida, sobre la estructura fibrosa con la solución aplicada. Por ello igualmente se obtiene una superficie de gran valor cualitativamente que puede usarse como superficie visible. De manera particularmente preferente la lámina se aplica sobre la estructura fibrosa, cuando la estructura fibrosa se ha depositado antes de la aplicación de la solución sobre una lámina. Por
20 ello tanto en el lado inferior como en el lado superior de la estructura fibrosa impregnada se coloca una lámina de modo que ambos lados de la estructura fibrosa presentan una superficie de gran valor que puede usarse como superficie visible.

25 Además de una lámina de poliamida puede usarse también cualquier otra lámina de polímero o lámina de metal. Sin embargo, únicamente en el empleo de láminas de poliamida o láminas de poliéster es posible tratar conjuntamente la lámina también en el tratamiento posterior de la estructura fibrosa impregnada. Las láminas de todos los demás materiales deben retirarse antes del tratamiento posterior.

Adicionalmente o como alternativa para la colocación de la lámina es posible confeccionar la estructura fibrosa impregnada tras el enfriamiento y después plastificarse en láminas. Esto posibilita por un lado la protección de la estructura fibrosas impregnada confeccionada y por otro lado puede obtenerse por ello una mejora adicional de la superficie.

30 El forrado tiene la ventaja adicional que no puede difundirse agua, que puede desactivar el catalizador, en la estructura fibrosa impregnada. Mediante el plastificado de la estructura fibrosas impregnada confeccionada este efecto se refuerza adicionalmente. Además, durante el plastificado los lados estrechos de la estructura fibrosa impregnada también pueden cerrarse, de modo que tampoco en este caso puede penetrar agua. Por ello se aumenta la capacidad de almacenamiento del producto semiacabado.

35 Como lámina, en la que se plastifica la estructura fibrosa impregnada confeccionada, puede utilizarse cada lámina discrecional que sea impermeable al agua. Preferentemente se utilizan láminas de poliamida o láminas de poliéster. Si se utilizan láminas de un material diferente a la poliamida o poliéster, es necesario en general – como en el caso de la lámina empleada para el forrado – eliminar la lámina de la estructura fibrosa impregnada antes del tratamiento posterior. El uso de lámina de poliamida y dado el caso de lámina de poliéster, que permite el tratamiento posterior
40 junto con la lámina, posibilita un manejo más sencillo que es deseable en particular a escala industrial.

45 La estructura fibrosa impregnada fabricada mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede procesarse entonces posteriormente en otro procedimiento hasta formar una pieza constructiva acabada. Para ello es por ejemplo posible insertar la estructura fibrosa impregnada en un molde en el que la estructura fibrosa impregnada se conforma hasta formar una pieza constructiva. Los procedimientos adecuados para la conformación son por ejemplo procedimientos de embutición profunda o procedimientos de prensado.

50 Para fabricar la pieza constructiva la estructura fibrosa impregnada se calienta en el molde a una temperatura en la que el monómero, en particular la lactama se polimeriza hasta formar polímero, en particular hasta formar poliamida. La temperatura del molde se sitúa en este sentido preferiblemente en el intervalo de 100 a 200 °C, más preferentemente en el intervalo de 120 a 180 °C y en particular en el intervalo de 140 a 179 °C. El catalizador contenido en la lactama cataliza la polimerización aniónica hasta formar poliamida y permanece tras la polimerización en la poliamida fabricada.

Un ejemplo de realización de la invención se representa en las figuras y se explica con más detalle en la siguiente descripción.

Muestran:

- la figura 1 una representación esquemática del procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de una estructura fibrosas impregnada,
- 5 la figura 2 una vista en planta desde arriba en la estructura fibrosa entre aplicación de la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador y el par de cilindros,
- la figura 3 una vista en planta desde arriba en la estructura fibrosa entre aplicación de la solución que contiene monómero y el par de cilindros en la aplicación de la masa fundida en líneas que discurren en zigzag,
- 10 la figura 4 una vista en planta desde arriba de una estructura fibrosa con aplicación de la masa fundida que contiene monómero en dos sistemas de líneas,
- la figura 5 una vista en planta desde arriba de una estructura fibrosa con aplicación de la masa fundida que contiene monómero en varias líneas que se intersecan.

La figura 1 muestra una representación esquemática del procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de una estructura fibrosas impregnada.

15 A un dispositivo 1 para la fabricación de una estructura fibrosas impregnada se alimenta una primera lámina 5. La primera lámina 5 en la forma de realización representada en la presente memoria se coloca sobre una cinta transportadora 7. Como cinta transportadora 7 es adecuada cada cinta transportadora discrecional, conocida por el experto en la materia con la que pueda transportarse de manera plana la lámina 5. La superficie de la cinta transportadora 7 está diseñada en este sentido de modo que la lámina 5 no se dañe mediante el movimiento de la cinta transportadora 7 y al depositarse sobre la cinta transportadora 7. Para poder hacer funcionar el procedimiento de manera continua la lámina 5 está almacenada en un rodillo 9 que se desenrolla desde este y se alimenta al dispositivo 1.

20 En la forma de realización representada en la presente memoria sobre la lámina 5 se depositan dos capas fibras 11. Las fibras 11 pueden presentarse en este sentido como tejido, género de mallas, género de punto, tela no tejida de fibras paralelas, velo de fibra o como fibras, hilos, hilos retorcidos o cuerdas orientados en paralelo. Si se utilizan fibras orientadas en paralelo entonces es preferente orientar las fibras de las capas individuales giradas las unas hacia las otras, preferentemente 90°. La adición de las fibras 11 se realiza igualmente de manera continua, estando almacenadas las fibras 11 sobre un rodillo 13. Las fibras 11 depositadas sobre la lámina 5 forman la estructura fibrosa 15 que va a impregnarse.

30 Para obtener una humectación uniforme de las fibras de la estructura fibrosa 15 con lactama la estructura fibrosa 15 preferiblemente se calienta. El aporte de calor se representa en la figura 1 con flechas 17. Tras el calentamiento se aplica lactama fundida en la estructura fibrosa 15. La lactama fundida contiene preferiblemente al menos un catalizador, que cataliza la polimerización aniónica hasta formar poliamida, así como dado el caso al menos un activador. Adicionalmente también pueden estar contenidos otros aditivos más con los que puede influirse en las propiedades de una poliamida preparada desde la lactama. La temperatura, a la que se calienta la estructura fibrosa 15 se corresponde con preferiblemente la temperatura de fusión de la lactama empleada. Preferentemente la temperatura se sitúa en el intervalo de 70 a 90°C. En el calentamiento ha de prestarse atención a que la temperatura de la lactama fundida y la temperatura, a la que se calienta la estructura fibrosa 15, se mantengan por debajo de la temperatura inicial para la polimerización aniónica de la lactama. De acuerdo con la invención para la aplicación de la lactama fundida se utiliza una tobera 16 que aplica la lactama en forma de una línea delgada en la estructura fibrosa 15. La tobera 16 tiene en este sentido preferiblemente una abertura de tobera circular con un diámetro de como máximo 2 mm. La línea discurre en este sentido preferiblemente en paralelo a los bordes laterales de la estructura fibrosa 15. En el caso de un gran ancho de la estructura fibrosa 15 o cuando la cantidad de lactama, que se alimenta a través de una tobera 16 no sea lo suficientemente grande para aplicar en la estructura fibrosa 15 tanta lactama como se desea para la fabricación de la estructura fibrosa impregnada 3, pueden utilizarse también varias toberas 16 que están dispuestas paralelas las unas al lado de las otras, preferiblemente con distancias iguales.

45 En la forma de realización representada en la presente memoria a través de una primera admisión 19 a unidad de mezcla 23 se añade lactama fundida con activador y a través de una admisión 21 lactama fundida con catalizador. La unidad de mezcla puede estar diseñada por ejemplo como extrusora o también como mezclador estático. En la unidad de mezcla se genera una mezcla homogénea de la lactama con activador y catalizador. La lactama fundida, que contiene activador y catalizador se aplica a través de la tobera 16 sobre la estructura textil 15.

55 Por debajo de la tobera 16, en la forma de realización representada en la presente memoria, se encuentra un cilindro 24, cuya temperatura puede regularse. Preferiblemente el cilindro 24 puede regular su temperatura a una temperatura en el intervalo de -30°C a 100°C. La temperatura del cilindro 24 se ajusta en este sentido de modo que la viscosidad de la solución aplicada a través de la tobera 16 se ajusta de modo que esta puede distribuirse por un

lado uniformemente en la estructura fibrosa 15, pero por otro lado se impide también que el monómero ya se hace reaccionar en este punto hasta formar polímero. Adicionalmente la temperatura tampoco debe seleccionarse tan baja que la solución en la estructura fibrosa 15 se solidifique, dado que por ello pueden formarse rechupes y defectos en la pieza constructiva que va a fabricarse a partir de la estructura fibrosa impregnada.

- 5 Tras la impugnación sobre la estructura fibrosa impregnada 25 en la forma de realización representada en la presente memoria se coloca una segunda lámina 27. La segunda lámina 27 en este sentido se desenrolla preferiblemente al igual que la primera lámina 5 de un rodillo 29, en el que está almacenada.

10 En una siguiente etapa la estructura fibrosa impregnada 25 se conduce a través de un par de cilindros 31 en el que se ejerce presión sobre la estructura fibrosa impregnada 25. La distancia de los cilindros del par de cilindros 31 asciende en este sentido preferiblemente a de 1 a 1,5 veces el grosor de la estructura fibrosas sin impregnar 15 más el grosor de la cinta transportadora 7 y de la lámina 5.

15 En una forma de realización no representada en la presente memoria, después de la impregnación en el lado superior y/o el lado inferior de la estructura textil impregnada se coloca al menos una capa de fibras adicional. Las fibras colocadas adicionalmente son en este sentido preferiblemente del mismo tipo que las fibras 11 que forman la estructura textil 15. Como alternativa sin embargo también es posible que las fibras que forman la estructura fibrosa 15 sean por ejemplo capas individuales de fibras, hilos, hilos retorcidos o cuerdas orientados en paralelo, o que un velo de fibra forme la estructura fibrosa 15 y las capas adicionales sean tejido, género de mallas o género de punto.

20 Mediante el prensado de la estructura fibrosa impregnada 25 se prensa lactama también en las capas de fibra colocadas adicionalmente, por lo que las capas de fibra colocadas adicionalmente se impregnan también con lactama.

Tras el prensado la estructura fibrosa impregnada 25 se enfría. Esto se representa con una flecha 33. Mediante el enfriamiento se solidifica la lactama y se crea una estructura fibrosa que contiene lactama sólida. Esto puede confeccionarse entonces con una herramienta de corte 35, por ejemplo una cuchilla, una troqueladora o una sierra hasta formar un producto semiacabado 3 plano, reforzado con fibras.

- 25 En la figura 2 se muestra una vista en planta desde arriba de la estructura fibrosa entre aplicación de la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador y el par de cilindros.

30 La vista en planta desde arriba en la figura 2 permite deducir cómo la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador se aplica inicialmente a través de la tobera 16 en forma de una línea 37 en la estructura fibrosa 15. Debido a la porosidad de la estructura fibrosa 15 y de la viscosidad reducida de la solución la solución discurre en la estructura fibrosa 15 y se distribuye por el ancho de la estructura fibrosa 15. Al pasar a través del par de cilindros 31 la solución entonces se prensa todavía en las zonas de la estructura fibrosa 15 que estaban anteriormente sin humedecer. La dirección de transporte de la estructura fibrosa 15 se representa con una flecha 39.

Una forma de realización alternativa para la aplicación de las líneas de la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador se representa en la figura 3.

35 A diferencia de la forma de realización representada en la figura 2, en la forma de realización representada en la figura 3 la aplicación de las líneas 37 se realiza en zigzag. Las líneas se intersecan en este sentido en un eje de simetría que discurre en el centro en la estructura fibrosa 15 y los puntos, en los que varía la dirección de aplicación están situados para ambas líneas 37 en cada caso en una línea que discurre en la dirección de transporte 39. Para poder realizar la aplicación en zigzag, es por ejemplo posible alojar las toberas 16 en cada caso en una unidad lineal 41, moviéndose para la aplicación simétrica las unidades lineales 41 en sentido contrario transversalmente a la dirección de transporte 39 de la estructura fibrosa 15.

Otras posibilidades alternativas de la forma en la que puede aplicarse la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador están representadas en las figuras 4 y 5.

45 En la forma de realización representada en la figura 4 la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador se aplica en dos sistemas de líneas 43 en la estructura fibrosa 15. En la forma de realización representada en la presente memoria cada sistema de líneas 43 comprende dos líneas 37 en zigzag que se interseca y discurren en simetría axial. Los sistemas de líneas 43 individuales son en este caso igualmente simétricos a un eje de simetría que discurre en la dirección de transporte de la estructura fibrosa, aunque los sistemas de líneas 43 sin embargo no se tocan o se intersecan.

50 En la forma de realización representada en la figura 5 la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador se aplica en varias líneas 37 en zigzag que discurren en paralelo, intersecándose las líneas 37 en cada caso y los puntos, en los que varía la dirección de las líneas en cada caso para todas las líneas en una

línea situada en la dirección de transporte 39 de la estructura fibrosa.

Además de las variantes representada en cada caso para la aplicación de la solución que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador es concebible también cualquier variante y combinación adicional de las variantes representadas en la presente memoria. Además, las líneas en lugar del curso en zigzag pueden presentar también un curso ondulado.

5 Para la fabricación de piezas constructivas el producto semiacabado plano, reforzado con fibras se inserta en un molde que está calentado a una temperatura en la que la lactama se polimeriza aniónicamente hasta formar poliamida. Mediante el calentamiento de una temperatura por encima de la temperatura inicial de la polimerización aniónica la lactama, con la que están impregnadas las estructuras textiles, se polimeriza hasta formar la correspondiente poliamida. Mediante el prensado simultáneo el producto semiacabado plano, reforzado con fibras se lleva al molde deseado de la pieza constructiva que va a fabricarse.

10 Las piezas constructivas que pueden fabricarse de este modo son por ejemplo piezas de carrocería de vehículos, piezas constructivas estructurales para vehículos, como suelos o techos, piezas constructivas de componentes para vehículos, como soportes de montaje, estructuras de asientos, revestimientos de puerta o internos, pero también piezas constructivas para aerogeneradores o vehículos sobre carriles.

Lista de números de referencia

- 1 dispositivo para la fabricación de productos semiacabados planos, reforzados con fibras
- 3 producto semiacabado plano, reforzado con fibras
- 5 lámina de poliamida
- 20 7 cinta transportadora
- 9 rodillo con lámina de poliamida
- 11 fibra
- 13 rodillo con provisión de fibras
- 15 estructura fibrosas
- 25 16 tobera
- 17 aporte de calor
- 19 primera admisión
- 21 segunda admisión
- 23 unidad de mezcla
- 30 24 cilindro
- 25 estructura fibrosa impregnada
- 27 segunda lámina de poliamida
- 29 rodillo con segunda lámina de poliamida
- 31 par de cilindros
- 35 33 enfriamiento
- 35 herramienta de corte
- 37 línea
- 39 dirección de transporte de la estructura fibrosa 15
- 41 unidad lineal
- 40 43 sistema de líneas

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de estructuras fibrosas impregnadas (25), que comprende las siguientes etapas:
- (a) alimentación de una estructura fibrosa (15) sobre una cinta transportadora (7),
 - (b) aplicación de una masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador,
 - (c) paso de la estructura fibrosa (15) con la masa fundida a través de al menos un par de cilindros (31), en el que se ejerce presión en la estructura fibrosa (15),
 - (d) enfriamiento de la estructura fibrosa impregnada (25), de modo que el monómero se solidifica,
- caracterizado por que** la masa fundida que contiene el monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador se aplica en al menos una línea (37) sobre la estructura fibrosa (15).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la al menos una línea (37) se aplica recta, en forma ondulada o en zigzag.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** en la aplicación de una línea (37) la línea (37) está situada en el centro de la estructura fibrosa (15), y en la aplicación de varias líneas la distancia entre las líneas individuales es equidistante y la distancia de las líneas más externas hacia el borde de la estructura fibrosa es la mitad de la distancia entre dos líneas.
4. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** en la aplicación de un número par de líneas aplicadas en forma ondulada o en zigzag, las líneas aplicadas en forma ondulada o en zigzag se aplican sobre la estructura fibrosa en simetría axial.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado por que** las líneas aplicadas en forma ondulada o en zigzag se intersecan.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador se aplica con una tobera (16), que presenta un diámetro de abertura de como máximo 5 mm.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la distancia entre la aplicación de la masa fundida en la etapa (b) y el par de cilindros (31), a través del cual la estructura fibrosa (15) se hace pasar en la etapa (c), asciende como máximo a 3 m.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la masa fundida que contiene el monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador presenta una viscosidad en el intervalo de 5 a 500 mPas.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la distancia de los cilindros del par de cilindros (31) se corresponde con de 1 a 1,5 veces el grosor de la estructura fibrosa (15) y en la utilización de una cinta transportadora (7) para el transporte de la estructura fibrosa (15) se corresponde con de 1 a 1,5 veces el grosor de la estructura fibrosa (15) más el grosor de la cinta transportadora (7), cuando la cinta transportadora (7) se conduce conjuntamente a través del par de cilindros (31).
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** la velocidad de flujo de la masa fundida que contiene monómero, dado el caso activador y dado el caso catalizador y la velocidad de transporte de la estructura fibrosa (15) se seleccionan de manera que tras el paso de la estructura fibrosa impregnada (15) a través del par de cilindros (31) el porcentaje de fibras en la estructura fibrosa (25) impregnada asciende a de 20 a 70 % en volumen.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** el monómero está seleccionado del grupo de las lactamas, dado el caso mezclado con hasta 50 % en volumen de monómeros del grupo de las lactonas, estando seleccionada la lactama preferiblemente de caprolactama, piperidona, pirrolidona, laurillactama o sus mezclas.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** la lactona es caprolactona.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 12, **caracterizado por que** la masa fundida se aplica con una temperatura en el intervalo de 80 a 120 °C y el par de cilindros (31) presenta una temperatura de como máximo 100 °C.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** la estructura fibrosa es un tejido, tela no tejida de fibras paralelas, velo de fibras, género de punto, género de malla o trenzado o está construido de mechas.

5 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** la estructura fibrosa contiene fibras, que están seleccionadas de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de acero, fibras de titanato de potasio, fibras de basalto, fibras de cerámica o mezclas de las mismas.

FIG.1

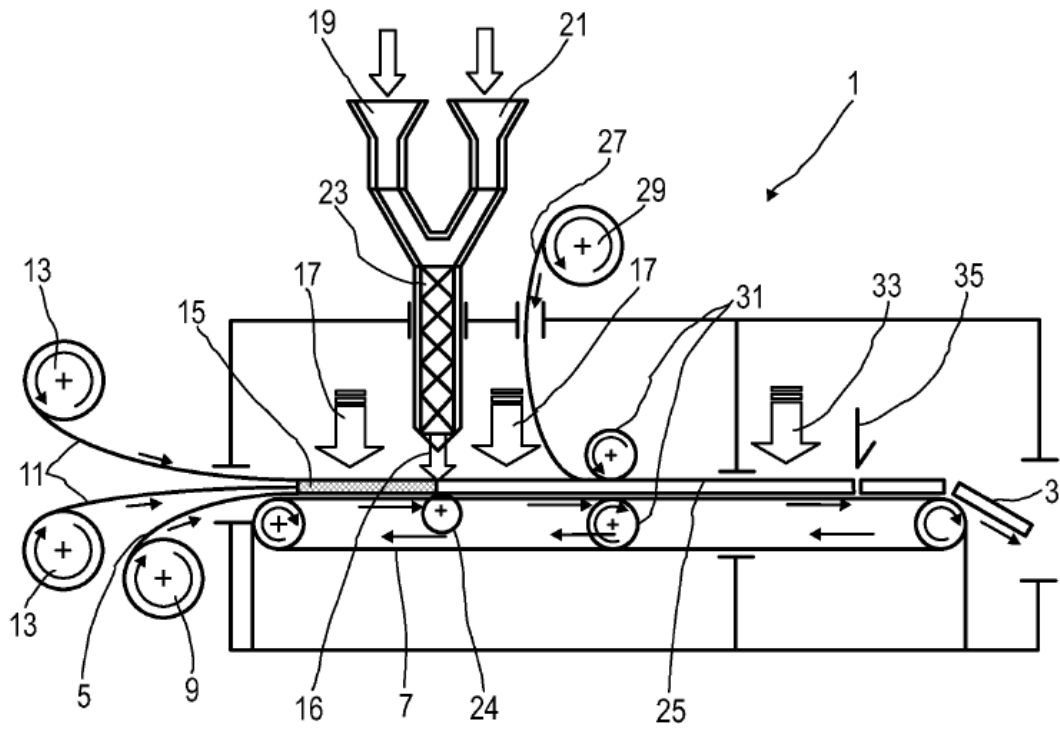


FIG.2

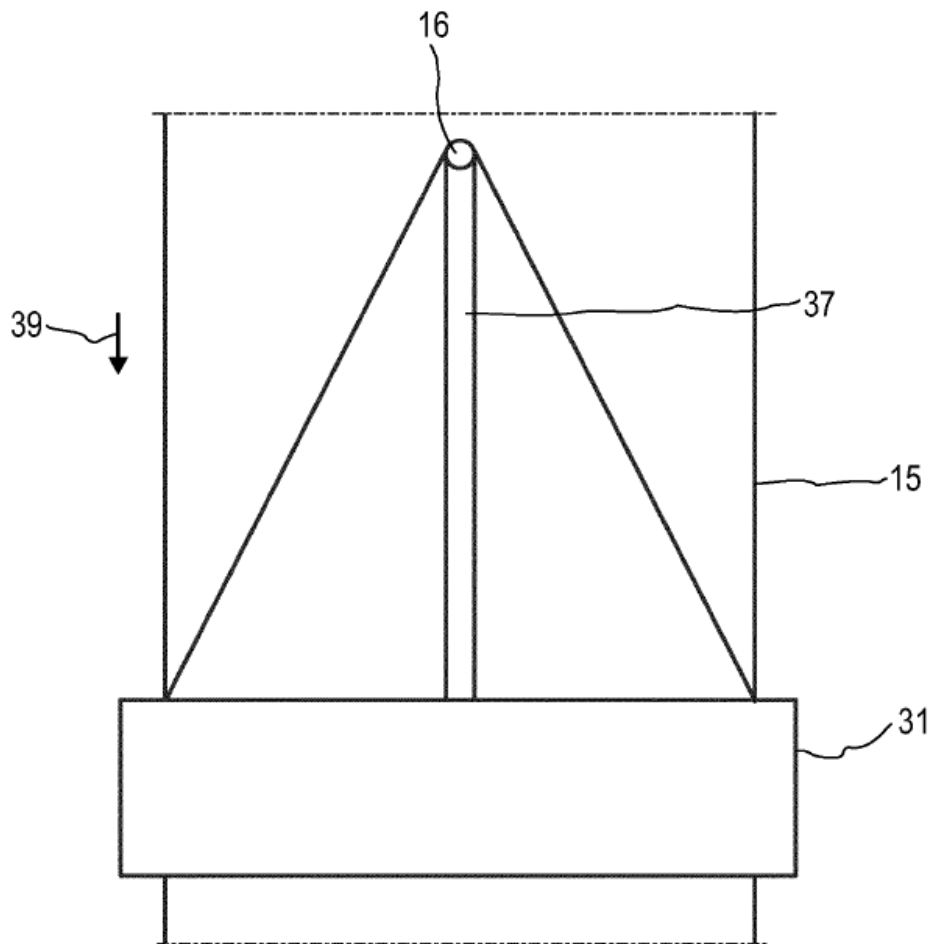


FIG.3

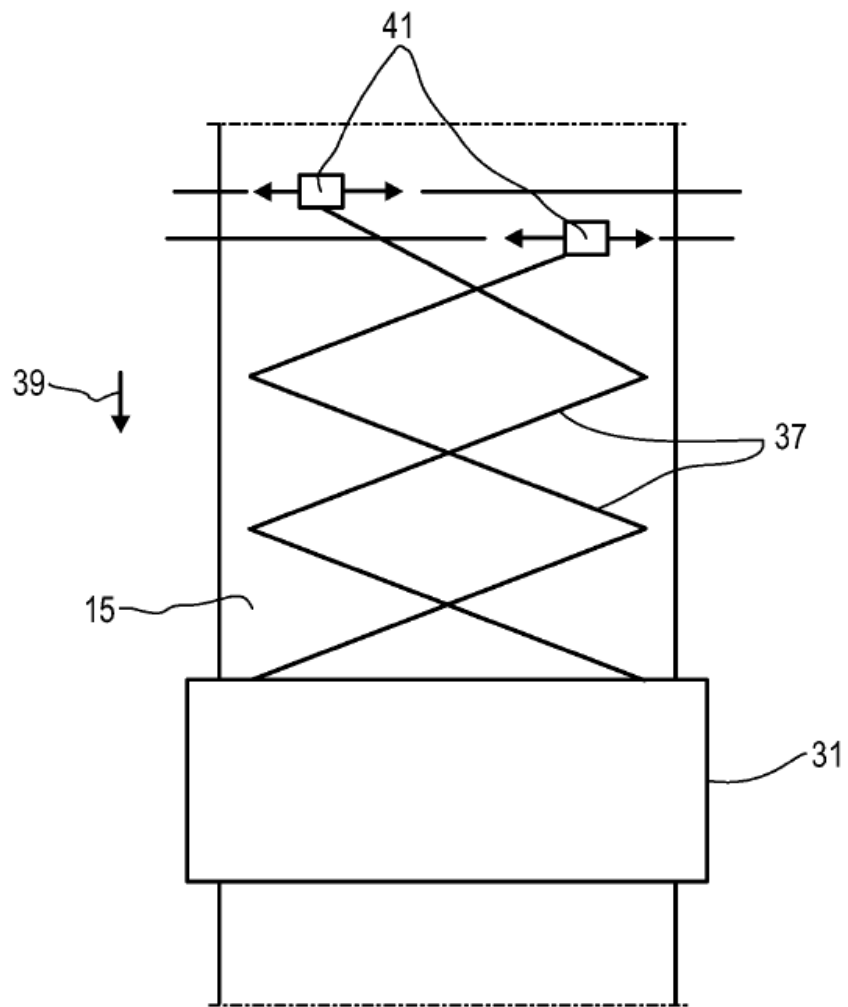


FIG.4

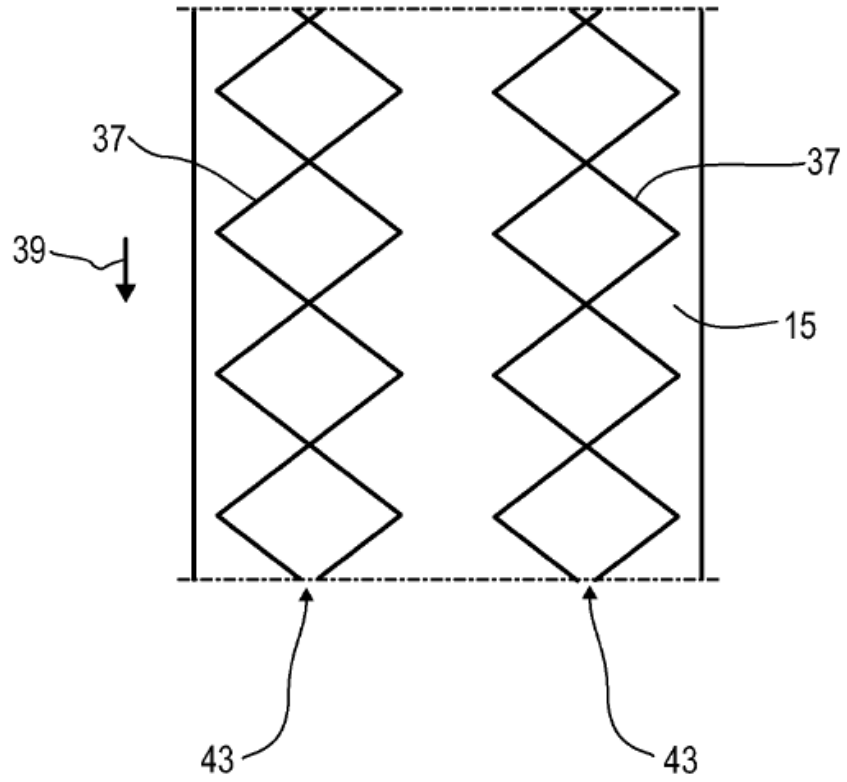


FIG.5

