

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 530**

51 Int. Cl.:

B29C 70/86 (2006.01)

B29C 35/02 (2006.01)

C08G 18/64 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 59/42 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

B29C 35/04 (2006.01)

B29C 35/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2016** **E 16192833 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019** **EP 3162548**

54 Título: **Productos preimpregnados con adherencia controlable**

30 Prioridad:

30.10.2015 EP 15192266

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

02.01.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen , DE**

72 Inventor/es:

**STAPPERFENNE, UWE;
SCHMIDT, MARINA-ELENA;
GUTMANN, TOBIAS;
CRON, CHRISTINA y
REEMERS, SANDRA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 736 530 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

Productos preimpregnados con adherencia controlable

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un producto preimpregnado a base de poliuretano, que se distingue por una alta estabilidad al almacenamiento, a un mecanismo de reacción de dos etapas, y por una adherencia a superficies metálicas ajustable. Además, la invención se refiere a productos preimpregnados correspondientes, a su empleo en la producción de componentes híbridos y a componentes híbridos producidos correspondientemente.

10 Un "producto preimpregnado" es un producto semiacabado que se emplea para la producción de componentes compuestos fibrosos, o bien componentes híbridos. Éste está constituido esencialmente por un material fibroso textil, que está impregnado con un precursor de un material de matriz. El precursor del material de matriz es moldeable y pegajoso, de modo que, a partir de uno o varios productos preimpregnados, se puede crear un precursor del posterior componente compuesto fibroso o componente híbrido. Una vez concluida la conformación, el precursor del material de matriz se transforma en el material de matriz duroplástico definitivo mediante realización de una reacción química. De este modo, el componente compuesto fibroso, o bien el
15 componente híbrido, obtiene su rigidez definitiva.

En este contexto, se debe entender por un componente compuesto fibroso un componente de una máquina, de un vehículo terrestre, aéreo, espacial o una embarcación, de un dispositivo, de una instalación o de un aparato que está constituido por diferentes materiales unidos entre sí de manera insoluble, presentándose al menos un material como fibras, y rodeando las fibras al menos un material como matriz. Por lo tanto, el material
20 compuesto de fibras es un material heterogéneo.

En el sentido empleado en este caso, un componente híbrido es un componente compuesto fibroso especial, que está constituido por una parte por un material homogéneo convencional, como por ejemplo acero o aluminio, y por otra parte por un material compuesto fibroso heterogéneo. El material compuesto fibroso presenta una adherencia elevada con el material homogéneo, de modo que se produce una unión estable. Por
25 consiguiente, un componente híbrido comprende al menos tres materiales, esto es, el material homogéneo (en la mayor parte de los casos un material metálico), el material híbrido (en la mayor parte de los casos polímero orgánico), y el material fibroso (habitualmente fibras orgánicas o inorgánicas).

La invención aquí descrita se ocupa en particular de la composición del material de matriz. Más exactamente, en el caso de éste se trata de una formulación de poliuretano de endurecimiento latente.

30 Se debe entender por poliuretano una clase de polímeros que se obtienen mediante reacción de poliisocianatos con polioles. Poliuretano se abrevia frecuentemente como PU o PUR.

En los últimos años se desarrollaron productos preimpregnados a base de poliuretano, que se distinguen por una estabilidad al almacenamiento a temperatura ambiente. Se debe entender por estabilidad al almacenamiento la propiedad especial de poderse almacenar durante varios meses a temperatura ambiente, sin
35 qu el precursor del material de matriz pierda su reactividad. Al contrario que los productos preimpregnados a base de resina epoxi, los productos preimpregnados de PU estables al almacenamiento no se tienen que refrigerar de manera costosa antes de la elaboración; este material de matriz permanece durante meses en su precursor a temperatura ambiente, y no se endurece prematuramente en la forma definitiva. De este modo, los productos preimpregnados de PU estables al almacenamiento se pueden manejar de manera claramente más sencilla que los productos preimpregnados a base de resina epoxi empleados predominantemente hasta la
40 fecha. Por consiguiente, los productos preimpregnados de PU estables al almacenamiento ayudan a reducir significativamente los costes de producción para componentes compuestos fibrosos.

Ya que en el caso de producción de componentes híbridos es fundamental una buena adherencia entre el material metálico homogéneo y el material compuesto fibroso heterogéneo, y la primera generación de
45 productos preimpregnados de PU estables al almacenamiento no presentan una adherencia metálica suficiente para ello, el empleo de estos productos preimpregnados en la producción de estructuras híbridas no era apenas posible hasta la fecha.

Los productos preimpregnados de PU estables al almacenamiento de la primera generación se dan a conocer en el documento US8455090. La matriz de poliuretano empleada en este caso se presenta en primer lugar en una
50 forma sólida, no pegajosa. Solo a partir de una temperatura de 100°C la mezcla reacciona para dar un poliuretano reticulado, y forma la matriz del material compuesto fibroso. Por consiguiente, la ventaja de estos productos preimpregnados consiste en que éstos se pueden conformar plásticamente en la elaboración durante la producción del componente compuesto fibroso. Antes del endurecimiento, el material presenta todas las propiedades de elaboración positivas de un termoplástico. Los productos preimpregnados son además estables al almacenamiento

en su estado termoplástico durante varios meses y, de este modo, un tiempo suficientemente largo, de modo que la producción de los productos preimpregnados se puede efectuar en una primera instalación, y la conformación de los productos preimpregnados para dar los cuerpos moldeados, así como su reticulación final, se puede efectuar en otro lugar alejado. El manejo sin condiciones de almacenamiento especiales constituye una ventaja frente a matrices de epóxido convencionales, que se deben almacenar a bajas temperaturas de aproximadamente -18°C, y descongelar de manera laboriosa, antes de poderse elaborar.

Tras el endurecimiento térmico del material de poliuretano para dar el duroplástico se obtienen buenas propiedades mecánicas, en especial resistencias y rigideces elevadas, así como un comportamiento de fluencia reducido y buena estabilidad a productos químicos.

Son responsables del mecanismo de endurecimiento dependiente de la temperatura endurecedores latentes con grupos isocianato bloqueados, más exactamente uretdionas, que están bloqueadas internamente mediante dimerización.

Los productos preimpregnados descritos en el documento US8455090 no son pegajosos a temperatura ambiente, y tampoco a temperaturas hasta 60°C. La adherencia a superficies metálicas es reducida sin tratamiento previo adicional o empleo de un agente adherente. Por lo tanto, con estos productos preimpregnados de la primera generación se pueden producir ciertamente componentes compuestos fibrosos, pero apenas componentes híbridos.

Se describe una segunda generación de composiciones de poliuretano estables al almacenamiento, que son apropiadas también para la producción de componentes híbridos a base de acero o aluminio gracias a una adherencia a metal especialmente elevada, en las solicitudes aún no prepublicadas en el momento de la solicitud EP15164444.0 y US 14/705,485, o bien EP 15164477.0 y US 14/705,563.

El documento EP15183660.8, asimismo aún no publicado en el momento de la solicitud, que presenta un mecanismo de endurecimiento de dos etapas y que es específico para el refuerzo local de componentes predominantemente metálicos. Este parche de refuerzo presenta una excelente adherencia a metal.

Lamentablemente, estos productos preimpregnados se adhieren convenientemente no solo en el lugar de empleo previsto, sino también accidentalmente a superficies metálicas de instalaciones operativas, con las que entran en contacto en la producción de componentes híbridos. En este caso se deben citar por ejemplo bandejas metálicas, sobre las que se transportan y almacenan los productos preimpregnados, pinzas de instalaciones de manejo, herramientas de prensado y puertas de horno.

Esto conduce a que las instalaciones de operación, que entran en contacto con los productos preimpregnados optimizados respecto a adherencia metálica, se tengan que dotar de un revestimiento antiadherente apropiado, por ejemplo de PTFE o similares. Esto no es siempre posible, y complica el desarrollo de producción.

Respecto a este estado de la técnica, la presente invención toma como base la tarea de indicar productos preimpregnados estables al almacenamiento con un mecanismo de endurecimiento de dos etapas y buena adherencia a metal, cuya pegajosidad superficial es ajustable selectivamente durante la elaboración. De este modo se debe evitar la adherencia accidental a superficies metálicas, pero simultáneamente se debe garantizar además una buena adherencia deseada a partes metálicas de componentes híbridos posteriores. Idealmente, los productos preimpregnados a indicar no son pegajosos hasta que se colocan en su lugar de empleo previsto, y se adhieren convenientemente solo en su lugar de empleo.

Esta tarea se soluciona mediante un procedimiento para la producción de productos preimpregnados con los siguientes pasos:

a) puesta a disposición de una composición reactiva que contiene al menos los siguientes componentes:

◦ al menos un endurecedor bloqueado, en cuyo caso se trata preferentemente de una uretdiona bloqueada internamente, cuya funcionalidad NCO asciende al menos a dos,

◦ al menos un aglutinante, en cuyo caso se trata de un compuesto de polioli, cuya funcionalidad OH asciende a tres hasta seis, y que presenta al menos un grupo polar funcional, que se selecciona a partir de una funcionalidad éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato,

◦ al menos un agente coaglutinante, en cuyo caso se trata de una resina epoxi,

◦ al menos un endurecedor correspondiente al agente coaglutinante, que se selecciona a partir del grupo que comprende las siguientes clases de sustancias: poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas,

polieteraminas, polimercaptanos o poliamidoaminas, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácido policarboxílico;

b) puesta a disposición de fibras;

c) recubrimiento de las fibras con la composición reactiva;

5 d) alimentación de al menos la composición reactiva con calor por medio de realización de una primera reacción de reticulación, en cuyo transcurso endurecedor y aglutinante se pueden transformar en un polímero termoplástico, insertándose las fibras en el polímero termoplástico;

e) obtención de un producto preimpregnado que comprende el polímero termoplástico con las fibras insertadas en el mismo,

10 poniéndose a disposición la composición reactiva de tal manera que la temperatura de transición vítrea del polímero termoplástico, medida según el método DSC según la norma DIN 53765 en la segunda curva de calefacción a 10 K/min, se sitúa por encima de 30°C,

- 15 i) empleándose como aglutinante un compuesto de polioliol, o bien una mezcla de varios compuestos de polioliol, cuyo índice de OH, o bien índice de OH medio, determinado según la norma DIN 53 240-2, se sitúa por encima de 300 mg de KOH/g,
- ii) seleccionándose la proporción de endurecedor correspondiente en la composición reactiva mayor que 2 % en peso, referido al contenido en producto sólido total de la composición reactiva.

20 Una idea fundamental de la invención consiste en elaborar la composición reactiva, es decir, la mezcla de PU, a partir de la que se produce posteriormente la matriz, de modo que la temperatura de transición vítrea del polímero termoplástico (es decir, el precursor del posterior material de matriz tras realización de la primera reacción de reticulación) se sitúa por encima de 30°C. Esto significa que el material termoplástico, y de este modo el producto preimpregnado, se vuelve pegajoso solo por encima de 30°C, y presenta solo una pegajosidad superficial reducida a menores temperaturas. Para dejar que el material se adhiera en el lugar desado es necesario un calentamiento del material de matriz a temperaturas por encima de su temperatura de transición vítrea. Esto se puede efectuar, a modo de ejemplo, con una herramienta de prensado calentada, o calentamiento local de la pieza metálica sobre la que se pega el producto preimpregnado. Además, el producto preimpregnado se puede calentar fuera de la herramienta de unión o prensado inmediatamente antes de la unión con el metal (frío).

30 Siempre que el producto preimpregnado se almacene, se transporte o se maneje bajo la temperatura de transición del material de matriz, éste presenta una baja adherencia superficial, y de este modo no se adhiere involuntariamente en algún lugar. La temperatura de transición vítrea se ajusta a un valor por encima de 30°C, ya que, bajo condiciones ambientales normales en el almacenamiento, transporte y producción, dominan temperaturas por debajo de 30°C.

Para el ajuste de la temperatura de transición vítrea del producto preimpregnado termoplástico, la invención propone dos medidas generalmente independientes, pero que se complementan de manera sinérgica, esto es:

- 35 i) se emplea un compuesto de polioliol, o bien una mezcla de varios compuestos de polioliol como agente aglutinante, cuyo índice de OH, o bien índice de OH medio, se sitúa por encima de 300 mg de KOH/g,
- ii) la proporción de endurecedor correspondiente al agente coaglutinante en la composición reactiva se selecciona mayor que 2 %, referido al contenido en producto sólido total de la composición reactiva.

40 Por lo tanto, la temperatura de transición vítrea por encima de 30°C se puede ajustar también de modo que se emplee como agente aglutinante un compuesto de polioliol con índice de OH correspondientemente grande, por encima de 300 mg de KOH/g, y/o la proporción de endurecedor correspondiente en la composición reactiva se selecciona mayor que 2 % en peso.

45 Por lo tanto, la invención se basa en el conocimiento de que la temperatura de transición vítrea, y de este modo la pegajosidad del polímero termoplástico, se puede aumentar mediante empleo de polioles con un índice de OH grande como aglutinante y/o mediante empleo de una gran cantidad de endurecedor correspondiente: mediante el índice de OH elevado del aglutinante se aumenta el número de grupos reactivos antes de la reacción y, por consiguiente, también el número de grupos transformados tras el primer paso de reacción. De este modo se aumenta el desarrollo de peso molecular en el primer paso de reacción – es decir, en la producción del producto preimpregnado -. Ya que la temperatura de transición vítrea se correlaciona directamente con la longitud de cadena (es decir, el peso molecular medio) del termoplástico, resulta un aumento de la temperatura de transición vítrea.

Análogamente, una proporción elevada de endurecedor correspondiente (que se añade típicamente en exceso) conduce a un número acrecentado de grupos transformados con el agente coaglutinante en el primer paso de reacción. También esto provoca un aumento de las longitudes de cadena (peso molecular) y, por consiguiente, de la temperatura de transición vítrea.

- 5 Este conocimiento se utiliza en la elaboración de productos preimpregnados, en los que la pegajosidad se "activa" solo en el momento deseado mediante calentamiento por encima de la temperatura de transición vítrea.

Por lo tanto, el control de la pegajosidad deseado en la invención se efectúa por una parte mediante la formulación de la composición reactiva, y por otra parte mediante la guía de temperatura en el transcurso de la producción del componente híbrido. Por consiguiente, existe una relación inmediata entre la producción de productos preimpregnados y la producción del componente híbrido.

El primer componente necesario de la composición reactiva es un endurecedor bloqueado, cuya funcionalidad NCO asciende al menos a dos.

15 Para la generación de un retículo polimérico de malla estrecha con resistencias mecánicas elevadas tras la reacción con los polioles empleados es necesario un número de al menos dos grupos isocianato bloqueados en la molécula (la denominada funcionalidad NCO). Preferentemente se emplea una uretdiona bloqueada internamente (es decir, exenta de agentes de bloqueo) como endurecedor.

Tales uretdionas exentas de agentes de bloqueo se pueden producir a partir de al menos una de las siguientes sustancias: diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodidiciclohexilmetano (H12MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), mezclas de diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno y diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de norbornano (NBDI).

De modo especialmente preferente se emplean IPDI, HDI, TMDI y/o H12MDI. De modo muy especialmente preferente se emplea la uretdiona de IPDI y/o HDI. También se pueden emplear mezclas de uretdionas según especificación como endurecedor.

25 Las uretdionas empleadas preferentemente están exentas de agentes de bloqueo de por sí. El bloqueo interno a través de la dimerización para dar la estructura uretdiona es reversible, la uretdiona se disocia de nuevo en ambos grupos isocianato presentes originalmente, que se pueden reticular con el agente aglutinante. La ventaja frente a agentes de bloqueo externos consiste en que no se forman productos secundarios volátiles en la disociación. Éstos pueden conducir a la formación de burbujas de gas entre material compuesto fibroso y superficie metálica, o bien entre las capas de producto preimpregnado individuales, y con ello a una deslaminación.

30 El segundo componente necesario de la composición reactiva es el agente aglutinante. En el caso del agente aglutinante se trata de un compuesto de poliol, que presenta tres a seis grupos hidroxilo, y que presenta al menos un grupo polar funcional, que se selecciona a partir de una funcionalidad éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato. La presencia del grupo polar funcional es necesaria para garantizar una adherencia a metal elevada.

35 El número de grupos hidroxilo (funcionalidad) determina fundamentalmente la densidad de reticulación y, por consiguiente, las propiedades mecánicas de la matriz endurecida. Para obtener un retículo polimérico tridimensional reticulado estrechamente, duroplástico, es necesaria una funcionalidad del componente de poliol de al menos tres. Por el contrario, una funcionalidad mayor que seis conduce a que el poliuretano en estado final duroplástico obtenga una densidad de reticulación excesiva y la matriz se fragiliza. Como resultado, la funcionalidad de OH del poliol empleado como agente aglutinante se debe situar entre tres y seis. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de diversos polioles, lo que puede ser el caso en la práctica. En tanto se emplean varios polioles, los datos de funcionalidad se refieren a valores medios de la mezcla de poliol.

45 Además, aparte de dos grupos hidroxilo, al menos uno de los polioles empleados como aglutinante puede disponer de grupos polares funcionales adicionales, que interaccionan con superficies metálicas. Entre éstos cuentan, a modo de ejemplo, grupos éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato. Son ejemplos de polioles apropiados poliésteres, policarbonatos, policaprolactonas, poliesteramidas, poliuretanos o poliacetales que contienen grupos hidroxilo lineales o ramificados. Los poliésteres o politioésteres presentan una adherencia metálica claramente reducida en comparación y, por lo tanto, no son apropiados como componente principal de la mezcla de poliol.

En una variante de la invención especialmente preferente se emplea poliol de poliéster como aglutinante.

Los polioles de poliéster son poliésteres que contienen grupos hidroxilo lineales o ramificados. Éstos son conocidos por su aplicación en el revestimiento de banda metálica (coil coating) para una buena adherencia metálica; véase Organic Coatings: Science and Technology, Z.W.Wicks, Jr.F. Jones, S.P.Pappas, Wiley-Interscience, New York 1999, cap. 24.2.1.2., página 459.

- 5 El índice de OH del poliol de poliéster se situará entre 20 mg de KOH/g y 500 mg de KOH/g y su índice de ácido ascenderá como máximo a 2 mg de KOH/g. En tanto la proporción de endurecedor correspondiente no se sitúe por encima de 2 % en peso, el índice de OH de todos los polioles en la mezcla se debe situar por encima de 300 mg KOH/g. El índice de OH se determina según la norma DIN 53 240-2; el índice de ácido según la norma DIN EN ISO 2114. La masa molar se calcula a partir de la suma de grupos terminales hidroxilo y carboxilo. El peso molecular
10 medio se sitúa en 50 g/mol a 10000 g/mol, preferentemente 100 g/mol a 5000 g/mol.

Los polioles de poliéster se producen, a modo de ejemplo, a través de una reacción de policondensación, es decir, mediante reacción de polioles con cantidades excedentes de ácidos policarboxílicos o sus derivados, como por ejemplo anhídridos de ácido policarboxílico, policarboxilatos de alcoholes inferiores, lactonas o ácidos hidroxicarboxílicos.

- 15 Son dioles apropiados para la producción de polioles de poliéster, a modo de ejemplo, etilenglicol, 1,2-, 1,3-propanodiol, dietilen-, dipipilen-, trietilen-, tetraetilenglicol, 1,2-, 1,4-butanodiol, 1,3-butiletilpropanodiol, 1,3-metilpropanodiol, 1,5-pentanodiol, bis-(1,4-hidroximetil)ciclohexano (ciclohexanodimetanol), glicerina, hexanodiol, neopentilglicol, trimetiloletano, trimetilopropano, pentaeritrita, bisfenol A, B, C, F, norbornilenglicol, 1,4-bencildimetanol, -etanol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, 1,4- y 2,3-butilenglicol, di-β-hidroxietilbutanodiol, 1,5-
20 pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, decanodiol, dodecanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodiol, 3(4),8(9)-bis(hidroximetil)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano (dicidol), 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2-bis-[4-(β-hidroxietoxi)-fenil]propano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2,2,4(2,4,4)-trimetil-1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, isocianurato de tris-(β-hidroxietilo), manita, sorbita, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, xililenglicol o hidroxipivalato de neopentilo, 2-metilpropanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, dietilenglicol, 1,12-
25 dodecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol.

Los ácidos dicarboxílicos o derivados para la producción de polioles de poliéster pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heteroaromática, y estar sustituidos, en caso dado, por ejemplo por átomos de halógeno, y/o ser insaturados.

- 30 A los ácidos dicarboxílicos o derivados preferentes pertenecen diácido propiónico, succínico, glutárico, adípico, subérico, azelaico y sebácico, azelaico y dodecanoico, ácido 2,2,4 (2,4,4)-trimetiladípico, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido tetrahidroftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ácidos grasos dímeros.

Los dioles y ácidos dicarboxílicos, o bien sus derivados, empleados para la producción de polioles de poliéster, se pueden emplear en cualquier mezcla.

- 35 En una variante de realización preferente se emplea como aglutinante al menos una policaprolactona, cuyo índice de OH se sitúa entre 20 mg de KOH/g y 1000 mg de KOH/g, cuyo índice de ácido asciende como máximo a 2 mg de KOH/g, cuya masa molar se sitúa entre 100 g/mol y 5000 g/mol. En tanto la proporción del endurecedor correspondiente no se sitúe por encima de 2 % en peso, el índice de OH se debe situar por encima de 300 mg KOH/g. Ya que las policaprolactonas se pueden producir a través de una polimerización por apertura de anillo controlada, los índices de hidroxilo elevados requeridos se pueden ajustar selectivamente. El índice de OH se
40 determina según la norma DIN 53 240-2; el índice de ácido según la norma DIN EN ISO 2114. La masa molar se calcula a partir de la suma de grupos hidroxilo y carboxilo. Tales policaprolactonas son obtenibles, a modo de ejemplo, a partir de la línea de productos Capa® de Perstorp/Suecia.

- 45 El tercer componente necesario de la composición reactiva es el agente coaglutinante. Éste se reticula junto con el correspondiente (segundo) endurecedor hasta un grado de endurecimiento reducido durante la primera reacción de reticulación, y definitivamente en la segunda reacción de reticulación. Además de una mejora adicional de las propiedades mecánicas en estado reticulado, esto conduce a una mejora adicional de la adherencia metálica a través de interacciones polares.

- 50 Como coaglutinante entran en consideración todas las resinas epoxi, por ejemplo poliepóxidos a base de diglicidiléter de bisfenol-A, diglicidiléter de bisfenol F o tipos cicloalifáticos, como por ejemplo 3,4-epoxiciclohexilepoxietano o carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano. Según la invención también se pueden emplear mezclas de diversas resinas epoxi como agente coaglutinante. El agente coaglutinante conduce a una mejora de la adherencia a metal de la matriz, y simultáneamente a una reticulación adicional. Ya que el agente coaglutinante se pone a disposición en la composición reactiva, antes de la adherencia del termoplástico al metal,

éste no se tiene que aplicar por separado, como un pegamento. Más bien, éste mejora las propiedades intrínsecamente adhesivas de la matriz.

El peso equivalente de epoxi (EEW) del agente coaglutinante, determinado según la norma ASTM D 1652, se sitúa preferentemente entre 100 y 1000 g/eq. Si se emplean compuestos epoxi con un EEW por encima de 1000 g/eq, la viscosidad de la matriz aumenta en gran medida, de modo que se dificulta una elaboración. Además se llega a una fuerte fragilización de la matriz, de modo que las propiedades mecánicas se reducen.

El cuarto componente necesario de la composición reactiva es al menos un endurecedor correspondiente al agente aglutinante, que se selecciona a partir del grupo que comprende las siguientes clases de sustancias: poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, polieteraminas, polimercaptanos o poliamidoaminas, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácido policarboxílico.

No obstante, son preferentes ácidos policarboxílicos y sus anhídridos, que reaccionan a temperaturas elevadas con el componente oxirano del agente coaglutinante para dar carboxilatos bajo apertura de anillo. De modo especialmente preferente se emplean los aductos oligoméricos de 1,2-anhídrido de ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico o anhídrido de ácido piromelítico con etilenglicol y glicerol como endurecedor correspondiente para el agente coaglutinante.

A través de la proporción del correspondiente endurecedor se puede controlar la temperatura de transición vítrea: el correspondiente endurecedor reacciona junto con el agente coaglutinante para dar un segundo retículo tridimensional, además del retículo de PU. De este modo, éste contribuye a un aumento de la temperatura de transición vítrea de la matriz total ya en estado termoplástico (como precursor tras el primer paso de reacción), así como en estado duroplástico (estado final tras el segundo paso de reacción). A partir de una concentración del correspondiente endurecedor de más de dos por ciento en peso, el grado de reacción con la resina epoxi tras el primer paso de reacción es ya tan elevado que, también en presencia de polioles líquidos con índices de OH por debajo de 300 mg de KOH/g, se alcanzan temperaturas de transición vítrea por encima de 30°C. La citada proporción ponderal del correspondiente endurecedor se refiere al contenido en producto sólido de la composición reactiva, es decir, el peso total de los componentes sin un disolvente eventual.

Por el contrario, si la proporción del correspondiente endurecedor se sitúa por debajo de 2 % en peso, la reacción con la resina epoxi en estado termoplástico no es suficiente para asegurar una temperatura de transición vítrea por encima de 30°C. Por lo tanto, el índice de OH del poliol empleado como aglutinante se debe situar alternativamente por encima de 300 mg de KOH/g para obtener la temperatura deseada por encima de 30°C.

Las temperaturas de transición vítrea indicadas en este caso se refieren siempre a la temperatura de transición vítrea, que se mide en la segunda curva de calefacción a 10 K/min en el método DSC según la norma DIN 53765.

La composición reactiva puede contener adicionalmente otros componentes, por ejemplo adyuvantes de elaboración o aditivos, como modificadores de reología, agentes separadores, cargas, agentes de ventilación, antiespumantes, adyuvantes de fluidez, agentes de humectación, agentes ignífugos, pigmentos de color y/o adyuvantes de elución. En lo que sigue, para tales composiciones se utiliza el concepto genérico "aditivos".

Además, en caso necesario, la reactividad de la composición se puede acelerar bajo adición de un catalizador. No obstante, en la adición de un catalizador se debe procurar que se cumplan además los requisitos de estabilidad al almacenamiento de la matriz de poliuretano termoplástica. Una forma especial de realización de la invención prevé incluso que la composición reactiva esté deliberadamente exenta de sustancias que presentan acción catalítica en la primera y/o segunda reacción de reticulación para provocar una reticulación no deseada y reducir de este modo la estabilidad al almacenamiento.

En este contexto, son sustancias de acción catalítica sales amónicas cuaternarias, preferentemente sales de tetraalquilamonio y/o sales de fosfonio cuaternarias con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones ácidos orgánicos o inorgánicos como contraión. Son ejemplos a tal efecto formiato, acetato, propionato, butirato o benzoato de tetraetilamonio, así como las correspondientes sales de tetraetil-, tetrapropil- y tetrabutilamonio o fosfonio.

La composición reactiva se puede poner a disposición en forma anhidra o líquida opcionalmente.

En forma anhidra, la composición reactiva se presenta como polvo. Ésta se dispersa y/o se funde sobre las fibras, para que no se desprenda de las fibras antes de la reticulación inicial.

Alternativamente, los componentes de la composición se pueden disolver, o al menos suspender o dispersar en un disolvente líquido, si no todos los componentes se pueden disolver. Por lo tanto, la composición es completamente

líquida y las fibras se impregnan con la composición líquida. La composición puesta a disposición en forma líquida en el disolvente es más fácil de manejar que composiciones anhidras, en forma de polvo, desde el punto de vista tecnológico. En el empleo de disolventes pueden ser desfavorables los componentes líquidos remanentes en el caso de un secado insuficiente, que permanecen en el polímero tras la primera reacción de reticulación y pueden conducir a la formación de burbujas. Sin embargo, la eliminación del disolvente se efectúa en el transcurso de la realización de la primera reacción de reticulación mediante evaporación bajo la acción térmica necesaria de por sí, por lo cual no se requiere un paso de trabajo adicional.

Por consiguiente, una forma preferente de realización de la invención consiste en que la composición se ponga a disposición en un disolvente líquido, estando los componentes de la composición disueltos y/o suspendidos y/o dispersados en el disolvente, de modo que el recubrimiento de las fibras con la composición se efectúa impregnándose las fibras con el disolvente y los componentes disueltos, o bien suspendidos, o bien dispersados en el mismo, y evaporándose el disolvente de las fibras en su mayoría, sin embargo al menos parcialmente, en el transcurso de la realización de la primera reacción de reticulación.

Por lo tanto, el disolvente no solo debe disolver lo más completamente posible los componentes de la composición reactiva, sino que también se tiene que evaporar lo más completamente posible en la alimentación de la composición con calor efectuada para la realización de la primera reacción de reticulación.

Son disolventes apropiados para este fin sustancias polares, apróticas, con puntos de ebullición elevados, como ésteres y/o cetonas. De modo especialmente preferente se emplean las sustancias acetato de isorpropilo y metilisobutilcetona como disolvente. También se pueden emplear mezclas de varias sustancias como disolvente. Por motivos económicos y medioambientales, la cantidad de disolvente se debía reducir a un mínimo necesario. El contenido en producto sólido de la disolución se debe situar concretamente entre 30 % en peso y 80 % en peso, referido al peso total de la disolución.

En este contexto, el concepto contenido en producto sólido se refiere a la suma de componentes no volátiles, que no se pueden evaporar bajo las condiciones de secado pertinentes. El contenido en producto sólido se indica en porcentaje ponderal.

Independientemente de que la composición reactiva se ponga a disposición como polvo anhidro o en disolución, los componentes no volátiles de la composición reactiva descritos anteriormente se formularán de la siguiente manera:

- entre 30 % en peso y 70 % en peso de endurecedor,
- entre 30 % en peso y 70 % en peso de aglutinante,
- más de 0 % en peso y hasta 20 % en peso de agente coaglutinante,
- más de 0 % en peso y hasta 20 % en peso de endurecedor correspondiente,
- entre 0 % en peso y 5 % en peso de aditivos.

Es obvio que los componentes no volátiles contenidos se completan en la suma para dar 100 % en peso. Por lo tanto, en el peso total no se considera un disolvente eventual.

De modo muy especialmente preferente, la composición reactiva presenta la siguiente composición:

- como endurecedor 40 % en peso a 60 % en peso de una uretdiona o de una mezcla de varias uretdionas a base de diisocianato de isoforona (IPDI);
- como aglutinante 25 % en peso a 50 % en peso de una policaprolactona o de una mezcla de varias policaprolactonas;
- como agente coaglutinante 5 % en peso a 15 % en peso de una resina epoxi, que se selecciona a partir del grupo que comprende resinas epoxi a base de diglicidiléter de bisfenol A, resinas epoxi a base de diglicidiléter de bisfenol F y tipos cicloalifáticos, como por ejemplo 3,4-epoxiciclohexilepoxietano o carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano;
- como endurecedor correspondiente entre 2 % en peso y 5 % en peso de un ácido policarboxílico y/o de

un anhídrido de ácido policarboxílico;

• como aditivo 0 % en peso y 1 % en peso de un agente humectante;

completándose los componentes no volátiles contenidos en la suma para dar un 100 % en peso.

En tanto la composición reactiva se ponga a disposición como disolución, se evaporará al menos 98 % en peso de disolvente sobre las fibras, de modo que el producto preimpregnado presente menos de 1 % en peso de contenido en disolvente residual, referido al peso total del producto preimpregnado. El producto preimpregnado es sensiblemente anhidro y se puede manejar fácilmente. Por lo demás, el disolvente actúa como plastificante en el caso de un contenido en disolvente más elevado, de modo que la temperatura de transición vítrea se reduce significativamente. Por lo tanto, un contenido en disolvente residual elevado podría reducir la temperatura de transición vítrea a valores por debajo de 30°C. Otra ventaja de un contenido en disolvente residual reducido consiste en que, en el transcurso de la realización de la segunda reacción de reticulación, apenas se evapora disolvente del producto preimpregnado, y éste provoca formación de burbujas o deslaminación no deseada.

Por consiguiente, un producto preimpregnado especialmente preferente, que se produce conforme al procedimiento según la invención, presenta un contenido residual de menos de 1 % en peso de disolvente, referido al peso total del producto preimpregnado.

Después de abordar detalladamente la química de la formulación de poliuretano empleada como composición reactiva según la invención, ahora se explicarán más detalladamente los aspectos técnicos del procedimiento de la invención.

El modo en el que se ponen a disposición las fibras depende de las fibras empleadas y su forma de presentación. Las propias fibras están constituidas por los materiales fibrosos habituales, como vidrio, carbono, aramida. No obstante, también se pueden emplear fibras de basalto, metal o materiales naturales orgánicos. Las fibras se pueden presentar como fibras discontinuas o filamentos sin fin. Generalmente, las fibras no se ponen a disposición sueltas, sino como productos planos y/o productos lineales. En el caso de los productos planos textiles se trata de tejidos, esteras, géneros de punto, géneros de punto por trama, haces de fibras unidireccionales o vellones del correspondiente material fibroso. Los productos lineales textiles son rovings, hilos o trenzados. A partir del producto lineal textil se pueden construir de nuevo productos planos textiles, por ejemplo si se teje un hilo. Respecto a la dimensión del producto plano textil no existe ninguna limitación, en especial también se pueden emplear cintas o bandas. El producto plano textil se pone a disposición en cortes individuales, pero preferentemente arrollado en un rodillo como lona.

En tanto la composición reactiva se emplee como mezcla de polvo, el recubrimiento de las fibras con la composición se efectúa simplemente mediante dispersión. La fusión y reticulación inicial (primera reacción de reticulación) se efectúa a través de entrada de calor, por ejemplo mediante calor por contacto o radiación de calor. Mediante la entrada de calor se desencadena la polimerización de adición entre endurecedor y aglutinante en medida reducida. La conversión de reacción bajo las condiciones de proceso seleccionados es tan reducida que únicamente se produce un aumento del peso molecular, pero aún no una formación de un retículo tridimensional. Por lo tanto, resulta un termoplástico que se puede fundir reversiblemente y enfriar de nuevo. Debido al calor, el termoplástico se presenta como fusión de baja viscosidad y penetra en las cavidades entre las fibras. De este modo, las fibras se insertan en el polímero termoplástico. Por lo tanto, la ruta de polvo es especialmente ecológica, ya que tienen que emplear ni eliminar disolventes.

Si la composición reactiva se puede elaborar en forma líquida, aglutinante y endurecedor se ponen a disposición disueltos en un disolvente. El recubrimiento de las fibras, o bien del producto plano textil, se efectúa mediante impregnación del mismo con la disolución. Frente a la dispersión de polvo, esto tiene la ventaja de que la mezcla reactiva penetra también profundamente en el producto plano textil, mediante lo cual se mejora la adherencia de la mezcla en el material textil durante la producción, y más tarde de la unión fibra/matriz. Por lo tanto, se prefiere una composición líquida a la variante de polvo.

La impregnación de las fibras, o bien del producto plano textil, se efectúa mediante impregnación, inmersión u otros procedimientos apropiados para la elaboración. Es decisivo que las fibras estén rodeadas por la disolución. Esto se consigue cuando la disolución llena lo más completamente posible las cavidades entre las fibras. En principio es concebible no impregnar la totalidad de fibras, sino únicamente cortes de fibras individuales. De modo preferente, la impregnación se efectúa continuamente en un proceso rodillo-a-rodillo.

Tras la impregnación, los disolventes especificados anteriormente se pueden eliminar fácilmente de nuevo de los productos planos textiles mediante evaporación. A tal efecto son necesarias bajas temperaturas debido a la volatilidad elevada. Además, tras el secado, con estos disolventes se pueden obtener contenidos en disolventes residuales despreciables, por debajo de uno por ciento en peso, preferentemente por debajo de 0,5 por ciento en

peso.

El paso de procedimiento de evaporación del disolvente y la realización de la primera reacción de reticulación se efectúan preferentemente en un paso de trabajo mediante acción térmica a una temperatura de 80°C a 170°C, preferentemente a una temperatura de 120°C a 160°C, y de modo especialmente preferente a una temperatura de 140°C a 160°C. La duración de la acción térmica asciende a un minuto hasta 60 minutos, preferentemente diez minutos a 30 minutos. La alimentación con calor se efectúa de la mejor manera sin contacto con radiación infrarroja o radiación de calor. El calor se puede aplicar también con una corriente de gas caliente. El calor provoca por una parte la evaporación del disolvente, y por otra parte la reacción de endurecedor y aglutinante para dar un polímero termoplástico. Ya que las fibras estaban impregnadas con la disolución, las fibras se insertan profundamente en el termoplástico producido. Cuando las fibras impregnadas se presentan sobre un rodillo, la evaporación del disolvente y la realización de la primera reacción de reticulación se efectúan del modo más racional sobre este rodillo, por ejemplo en un horno continuo.

Una vez concluida la primera reacción de reticulación se confecciona el producto preimpregnado producido, es decir, el polímero termoplástico con las fibras insertadas en el mismo. Esto es necesario sobre todo cuando el producto preimpregnado viene del rodillo. En la confección, el polímero termoplástico se corta en primer lugar en capas de producto preimpregnado, y las capas de producto preimpregnado individuales se apilan. En este caso, el número de capas se ajusta al grosor deseado del refuerzo posterior. También es posible emplear materiales preimpregnados diferentes en las capas individuales. Las pilas preparadas se cortan entonces en la geometría necesaria en un dispositivo de corte. Para el corte se emplean técnicas comunes, como corte láser o por chorro de agua. El corte se realiza preferentemente de modo que se utilice la mayor cantidad posible de material y se reduzca el corte. Por lo demás, el polímero termoplástico del corte se puede reutilizar en el proceso fundiéndose. Las fibras liberadas en este caso se pueden emplear al menos como sección corta.

Por lo tanto, es especialmente preferente la producción de productos preimpregnados en un proceso rodillo-a-rodillo, en el que las fibras se ponen a disposición como producto plano textil de manera continua desde un rodillo, de modo que el producto plano textil se recubre continuamente con la composición reactiva, y el producto plano textil recubierto con la composición reactiva se alimenta continuamente con calor para la realización de la primera reacción de reticulación, formando el polímero termoplástico con las fibras insertadas en el mismo un producto preimpregnado continuo en forma de banda, que se corta en secciones individuales, y prensándose las secciones individuales apiladas para dar un laminado.

Si el producto preimpregnado se produce correspondientemente a la invención, éste obtiene una pegajosidad superficial dependiente de la temperatura, que se puede controlar durante su elaboración mediante calentamiento, o bien refrigeración.

En la literatura, bajo el concepto "pegajosidad superficial" se describe la propiedad de un material de unirse a otros materiales mediante adherencia superficial. Las sustancias se describen como "pegajosas" si éstas se adhieren a otra pieza de trabajo con o sin acción de presión adicional (G. Habenicht, "Kleben- Grundlagen, Technologie, Anwendungen", editorial Springer Verlag Berlín, 2009, página 199). La adherencia se puede materializar tanto a través de mecanismos mecánicos, como enganche, como también a través de interacciones físicas o químicas, o una combinación de ambos fenómenos. La adherencia a metales se puede aumentar, a modo de ejemplo, a través de interacciones polares o enlaces por puentes de hidrógeno. Para una unión adhesiva, además de la pegajosidad también es necesaria una humectación suficiente de la pieza a unir.

La pegajosidad superficial de sustancias de pegajosidad constante, los denominados pegamentos, se puede determinar según el "método de bucle" según la norma DIN EN 1719. Por consiguiente, la pegajosidad superficial se define como la fuerza máxima que es necesaria para separar a velocidad constante un bucle de un material recubierto con pegamento de una superficie de tamaño y calidad superficial definidos, con la que se puso en contacto previamente el mismo. Por lo tanto, como medida de la pegajosidad se recurre a la fuerza de peladura necesaria.

Por consiguiente, un producto preimpregnado producido según la invención comprende un polímero termoplástico a base de poliuretano, que resulta de una composición reactiva, que comprende los siguientes componentes:

- al menos un endurecedor bloqueado, en cuyo caso se trata preferentemente de una uretdiona bloqueada internamente, cuya funcionalidad NCO asciende al menos a dos,
- al menos un aglutinante, en cuyo caso se trata de un compuesto de poliol, cuya funcionalidad OH asciende a tres hasta seis, y que presenta al menos un grupo polar funcional, que se selecciona a partir de una funcionalidad éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato,
- al menos un agente coaglutinante, en cuyo caso se trata de una resina epoxi,

◦ al menos un endurecedor correspondiente al agente coagulante, que se selecciona a partir del grupo que comprende las siguientes clases de sustancias: poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, polietereaminas, polimercaptanos o poliamidoaminas, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácido policarboxílico;

5 así como fibras insertadas en el polímero termoplástico, y presenta una pegajosidad superficial dependiente de la temperatura, cuyo valor asciende a 1 Newton según el método de bucle definido en la norma DIN EN 1719, si la temperatura del producto preimpregnado se sitúa entre 15°C y 25°C.

10 Esto significa que el producto preimpregnado producido según la invención no es prácticamente pegajoso en estado frío (15°C a 25°C) (fuerza de peladura por debajo de 1 N). Tal producto preimpregnado es igualmente objeto de la invención.

15 El producto preimpregnado es ahora pegajoso al exceder la temperatura de transición vítrea. Un producto preimpregnado que se basa en una composición reactiva compuesta según la invención presenta una pegajosidad superficial dependiente de la temperatura, cuyo valor se sitúa entre 5 Newton y 30 Newton según el método de bucle definido en la norma DIN EN 1719, si la temperatura del producto preimpregnado se sitúa entre 50°C y 100°C. A una temperatura más elevada, la fuerza de peladura es más elevada, por consiguiente, la pegajosidad es mayor.

Por lo tanto, un producto preimpregnado según la invención se almacena, se transporta y se maneja debidamente en estado frío (15°C a 25°C) sin adherirse accidentalmente. El producto preimpregnado se calienta solo in situ a 50°C hasta 100°C, para provocar la pegajosidad deseada.

20 Por consiguiente, también es objeto de la invención el empleo de tal producto preimpregnado en la producción de un componente híbrido, en el que el producto preimpregnado se maneja primeramente a una temperatura entre 15°C y 25°C, y seguidamente se prensa sobre una pieza de trabajo metálica a una temperatura de 50°C a 100°C sin empleo de un pegamento adicional.

25 Debido a la buena adherencia a metal del producto preimpregnado termoplástico sobre el metal es posible transformar el metal con producto preimpregnado adherido en la forma definitiva, antes de que el producto preimpregnado se endurezca finalmente para dar el duroplástico. Por consiguiente, un empleo preferente del producto preimpregnado consiste en que la pieza de trabajo se transforma con el producto preimpregnado adherido.

30 De este modo, el producto preimpregnado se puede colocar, por ejemplo, en una chapa de acero o aluminio, y la chapa se puede embutir a profundidad con el producto preimpregnado. Cuando la chapa ha adquirido su forma definitiva se realiza la segunda reacción de reticulación, que endurece definitivamente el polímero termoplástico, y se obtiene un componente híbrido con una matriz duroplástica.

En principio, la composición de poliuretano descrita en este caso se adhiere bien sobre tales metales, que se emplean habitualmente en la construcción de componentes de una máquina, de un vehículo terrestre, aéreo, espacial o una embarcación, de un dispositivo, de una instalación o de un aparato.

35 Éstos son, a modo de ejemplo, los aceros empleados en la construcción de carrocerías de automóvil con un revestimiento de cinc galvanizado o galvanizado en caliente, y precisamente aceros conformables en frío, así como en caliente, así como las aleaciones de aluminio empleadas en el sector del automóvil. Son ejemplos concretos acero DC 04, DC 06 o DP600 con galvanizado ZE 100 o ZE 140, acero conformable en caliente 22MnB5, aluminio 6016.

40 Una forma de realización de la invención a mencionar especialmente prevé que la pieza de trabajo metálica esté constituida por un acero, cuya estructura experimenta una transformación y/o modificación en el transcurso de la realización de la segunda reacción de reticulación. En este caso varían en especial las propiedades de la pieza de trabajo metálica, como por ejemplo la resistencia o la absorción de energía. A modo de ejemplo, se pueden emplear materiales de acero que se endurecen térmicamente, que están constituidos por una matriz ferrítica extensible con fases martensíticas o bainíticas duras alojadas en la misma.

45 La transformación de fases metalúrgica mencionada anteriormente se describe con detalle en "Structure and mechanical properties of dual phase steels", Ylva Granbom, Doctoral thesis 2010, Royal Institute of Technology School of Industrial Engineering and Management SE-100 44 Estocolmo, Suecia.

50 Los aceros con tal estructura, que posibilitan la utilidad de este efecto metalúrgico, se denominan aceros en fase dual (DP), y comercialmente también aceros bake-hardening (BHZ). Por lo tanto, en el ámbito del procedimiento descrito en este caso se emplea una pieza de trabajo metálica constituida por un acero bake-hardening o por un acero en fase dual, ya que la resistencia de estos aceros, así como la de la composición de poliuretano reticulable en dos etapas, se puede aumentar en ambos pasos de tratamiento térmico.

En este contexto también se puede mencionar ventajosamente que la realización de la segunda reacción de reticulación, en cuyo transcurso el polímero termoplástico se hace reaccionar para dar un polímero termoplástico, se puede efectuar en un intervalo de temperaturas de 160°C a 220°C. Asimismo, en este intervalo de temperaturas también se pueden endurecer los aceros en fase dual/aceros bake-hardening descritos anteriormente. Por lo tanto, ambas modificaciones de material "transformación de fases del metal" y "reticulación final de la matriz" se pueden realizar en un paso de proceso común, lo que ahorra tiempo y energía.

Debido a las estrechas relaciones entre la producción del producto preimpregnado, las propiedades del producto preimpregnado producido de este modo y su elaboración para dar el componente híbrido, también es objeto de la invención un procedimiento correspondiente para la producción de un componente híbrido. Éste comprende preferentemente los siguientes pasos:

a) puesta a disposición de una composición reactiva que contiene al menos los siguientes componentes:

◦ al menos un endurecedor bloqueado, en cuyo caso se trata preferentemente de una uretdiona bloqueada internamente, cuya funcionalidad NCO asciende al menos a dos,

◦ al menos un aglutinante, en cuyo caso se trata de un compuesto de poliol, cuya funcionalidad OH asciende a tres hasta seis, y que presenta al menos un grupo polar funcional, que se selecciona a partir de una funcionalidad éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato,

◦ al menos un agente coaglutinante, en cuyo caso se trata de una resina epoxi,

◦ al menos un endurecedor correspondiente al agente coaglutinante, que se selecciona a partir del grupo que comprende las siguientes clases de sustancias: poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, polieteraminas, polimercaptanos o poliamidoaminas, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácido policarboxílico;

empleándose un compuesto de poliol, o bien una mezcla de varios compuestos de poliol como aglutinante, cuyo índice de OH, o bien índice de OH medio, determinado según la norma DIN EN 53 240-2, se sitúa por encima de 300 mg de KOH/g, y/o

seleccionándose la proporción del correspondiente endurecedor en la composición reactiva mayor que 2 % en peso, referido al contenido en producto sólido total de la composición reactiva;

b) puesta a disposición de fibras;

c) recubrimiento de las fibras con la composición reactiva;

d) alimentación de al menos la composición reactiva con calor por medio de realización de una primera reacción de reticulación, en cuyo transcurso endurecedor y aglutinante se transforman en un polímero termoplástico, cuya temperatura de transición vítrea, medida a 10 K/min en la segunda curva de calefacción conforme al método DSC según la norma DIN 53765, se sitúa por encima de 30°C, insertándose las fibras en el polímero termoplástico;

e) obtención de un producto preimpregnado que comprende el polímero termoplástico con las fibras insertadas en el mismo, presentando el producto preimpregnado una pegajosidad superficial dependiente de la temperatura, cuyo valor asciende a menos de 1 Newton según el método de bucle definido en la norma DIN EN 1719, cuando la temperatura del producto preimpregnado se sitúa entre 15°C y 25°C, y cuyo valor se sitúa entre 5 Newton y 30 Newton según el método de bucle definido en la norma DIN EN 1719, cuando la temperatura del producto preimpregnado se sitúa entre 50°C y 100°C;

f) almacenamiento y/o transporte del producto preimpregnado durante un intervalo de tiempo de un día hasta un año a temperaturas entre 15°C y 30°C, y acto seguido:

g) puesta a disposición de una pieza de trabajo metálica;

h) manejo del producto preimpregnado a una temperatura entre 15°C y 25°C;

i) prensado del producto preimpregnado con una temperatura entre 50°C y 100°C sobre la pieza de trabajo metálica sin empleo de un pegamento, de modo que el producto preimpregnado se adhiere entonces a la pieza de trabajo;

k) opcionalmente: transformación de la pieza de trabajo con el producto preimpregnado adherido a la misma;

5 l) alimentación con calor del producto preimpregnado adherido a la pieza de trabajo para la realización de una segunda reacción de reticulación, en cuyo transcurso el polímero termoplástico se transforma en un polímero duroplástico;

m) obtención de un componente híbrido que comprende la pieza de trabajo metálica con el polímero duroplástico adherido a la misma, que rodea como matriz las fibras insertadas en el mismo.

10 Finalmente es objeto de la invención el producto del procedimiento, es decir, el componente híbrido producido de este modo.

Los campos de empleo de tales componentes híbridos interesantes desde el punto de vista técnico se encuentran en cualquier lugar donde lo fundamental sea asegurar pesos reducidos, grandes rigideces y bajos costes de material. Por consiguiente, un campo de empleo de los componentes híbridos presentes especialmente relevante son componentes de carrocerías de automóviles y otros vehículos terrestres, como por ejemplo columnas B, vigas, vigas longitudinales o suelos. No obstante, también sus partes de revestimiento, que no pertenecen a componentes estructurales soporte en el modo clásico de construcción de chapa, como por ejemplo cubiertas de motores o puertas, entran en consideración como componente híbrido. Además, componentes estructurales de aviones se pueden indicar como componente híbrido del modo aquí descrito.

20 Ejemplos

La invención se explicará ahora más detalladamente por medio de ejemplos.

En todos los ensayos se empleó como producto plano textil un tejido espigado de fibra de carbono con un peso por superficie de 200 g/m² de fibras Torayca FT 300 3K 200tex.

25 En el Ejemplo 1 no según la invención se seleccionó como mezcla una composición de poliuretano reactiva, que contiene como componentes principales, además de disolvente, exclusivamente un endurecedor de uretdiona y un polieterpoliol (índice de OH 475 - 500 mg de KOH/g según la norma DIN 53 240-2), pero no un correspondiente endurecedor. Con 1,1 %, la resina epoxi no constituye un agente coaglutinante, sino que sirve como componente catalizador. Por lo tanto, la composición es comparable a la del Ejemplo 2 del documento DE102011006163A1, que se compone exclusivamente de un endurecedor de uretdiona y un poliol de poliéter (índice de OH 630 mg de KOH/g según la norma DIN 53 240-2), así como aditivos y disolventes.

Asimismo, el Ejemplo 2 no es según la invención, esta formulación conduce a productos preimpregnados que son pegajosos ya a temperatura ambiente (25°C). La proporción del correspondiente endurecedor en esta formulación se sitúa por debajo de 2 por ciento en peso.

35 Por el contrario, los Ejemplos 3 y 4 según la invención describen formulaciones con temperatura de transición vítrea elevada, que son pegajosas solo a temperaturas por encima de 30°C (temperatura ambiente + 5°C).

Las recetas de los ejemplos empleadas se indican en las siguientes tablas.

Denominación	Pesada/% en peso	Fabricante, o bien proveedor
Endurecedor que contiene grupos uretdiona Vestagon B11604 60 % en acetona (contenido en NCO de la uretdiona: 14 %)	72,9	Evonik
Agente aglutinante: poliol de poliéter Voranol RN 490 (OHZ: 475 - 500 mg KOH/g)	12,4	Dow
Disolvente acetato de isopropilo	13,2	Fluka
Catalizador VESTAGON SC 5050 (benzoato de tetraetilamonio)	0,3	Evonik
Componente catalizador Epikote 828	1,1	Hexion

ES 2 736 530 T3

Denominación	Pesada/% en peso	Fabricante, o bien proveedor
Componente catalizador ácido oxálico	0,1	Aldrich

Tabla 1: receta de matriz de poliuretano del Ejemplo 1 no según la invención

Denominación	Pesada/% en peso	Fabricante, o bien proveedor
Endurecedor que contiene grupos uretdiona Vestagon BF 1320 (contenido en NCO: 14 %)	27,7	Evonik
Agente aglutinante: poliéster tetrafuncional Capa 4101 (OHZ: 224 mg KOH/g)	21,2	Perstorp
Agente coaglutinante que contiene grupos oxirano Epikote Resin 828	6,9	Momentive
Endurecedor de ácido policarboxílico Aradur 3380	1,1	Huntsman Advanced Materials
Aditivo TegoWet 500	0,3	Evonik
Metilisobutilcetona	21,4	Fluka
Acetato de isopropilo	21,4	Fluka

Tabla 2: receta de matriz de poliuretano del Ejemplo 2 no según la invención

Denominación	Pesada/% en peso	Fabricante, o bien proveedor
Endurecedor que contiene grupos uretdiona Vestagon BF 1320 (contenido en NCO: 14 %)	34,2	Evonik
Agente aglutinante: poliéster tetrafuncional Capa 4101 (OHZ: 224 mg KOH/g)	18,8	Perstorp
Agente coaglutinante que contiene grupos oxirano Epikote Resin 828	6	Momentive
Endurecedor de ácido policarboxílico Aradur 3380	5,8	Huntsman Advanced Materials
Aditivo TegoWet 500	0,4	Evonik
Metilisobutilcetona	17,4	Fluka
Acetato de isopropilo	17,4	Fluka

5

Tabla 3: receta de matriz de poliuretano del Ejemplo 3 según la invención

Denominación	Pesada/% en peso	Fabricante, o bien proveedor
Endurecedor que contiene grupos uretdiona Vestagon BF 1320 (Contenido en NCO: 14 %)	12,5	Evonik
Endurecedor que contiene grupos uretdiona Vestagon B11604 60% en acetato de isopropilo (contenido en NCO des Uretidions: 14 %)	33,1	Evonik
Agente aglutinante: poliéster tetrafuncional Capa 4101 (OHZ: 224 mg KOH/g)	9,5	Perstorp
Agente aglutinante: poliéster tetrafuncional Capa 3031 (OHZ: 560 mg KOH/g)	5,8	Perstorp
Agente coaglutinante que contiene grupos oxirano Epikote Resin 828	6,0	Momentive
Endurecedor de ácido policarboxílico Aradur 3380	2,2	Huntsman Advanced Materials
Aditivo TegoWet 500	0,1	Evonik
Disolvente metilisobutilcetona	15,4	Fluka

Denominación	Pesada/% en peso	Fabricante, o bien proveedor
Disolvente acetato de isopropilo	15,4	Fluka

Tabla 4: receta de matriz de poliuretano del Ejemplo 4 según la invención

Las sustancias de empleo de las tablas se elaboraron respectivamente para dar una disolución homogénea por medio de Dissolver a temperaturas como máximo de 50°C.

- 5 Para el recubrimiento del producto plano textil con la matriz de poliuretano se impregnó el tejido de fibra de carbono con la disolución, y después se secó en un horno a 150°C durante 10 minutos.

A continuación se cortaron y se apilaron respectivamente cuatro capas de producto preimpregnado de una dimensión de 20x20 cm². Las pilas preparadas se prensaron con una prensa de laboratorio LaboPress P 400 S de la firma Vogt a una temperatura de 150 °C y una presión de 3 bar durante 3 minutos.

- 10 Los laminados producidos se colocaron a continuación sobre chapas de acero de la dimensión 10x10 cm² de tipo DP600, y se prensaron con un rodillo de goma. Para cada una de las cuatro formulaciones indicadas se emplearon respectivamente una chapa de acero a temperatura ambiente y otra tras calentamiento a 50°C durante 15 minutos en un armario secador de aire circulante. No tuvo lugar un tratamiento previo de las superficies metálicas. Para la estimación de la adherencia se rotó la unión 360° alrededor del eje propio tras enfriamiento completo a temperatura ambiente.

- 15 En el Ejemplo 1, el material compuesto fibroso se desprendía de la superficie metálica en la rotación, independientemente de que la chapa se hubiera calentado previamente o no se hubiera calentado previamente. En el Ejemplo 2 se pudo observar una buena adherencia a la chapa no precalentada. En la chapa precalentada existe aún una pegajosidad reducida. La pegajosidad mejorada a temperatura ambiente se puede atribuir por una parte a que la proporción de polioli líquido se aumentó claramente frente al Ejemplo 1. De este modo se da una menor temperatura de reblandecimiento y, por consiguiente, una pegajosidad elevada a temperatura ambiente. Además, en el caso del polioli en el Ejemplo 1 se trata de un polioli de poliéter, en el Ejemplo 2 se emplea un polioli de poliéster. Debido a los grupos éster polares, éste último presenta una adherencia más elevada a superficies metálicas que el poliéter. En el Ejemplo 2 es desfavorable que también el lado descubierto del material compuesto fibroso sea pegajoso a ambas temperaturas. Por lo tanto, en el prensado por medio de rodillo de goma se debe trabajar con láminas separadoras de PTFE, lo que significa un gasto de trabajo elevado.

- 20 En comparación con el Ejemplo 2, el Ejemplo 3 contiene una cantidad claramente elevada del correspondiente endurecedor, de más de 2 por ciento en peso. Mediante la alta temperatura de transición vítrea del componente individual y una mayor reticulación inicial en el prensado, la temperatura de transición vítrea de la formulación total, según la norma DIN 53765, asciende de menos de 20°C a 63°C. De este modo se puede controlar selectivamente la pegajosidad en el intervalo de temperaturas entre 50°C y 80°C. Mientras que a temperatura ambiente no existe adherencia, el producto preimpregnado se hace ligeramente pegajoso a 50°C un poco por debajo de la temperatura de transición vítrea, y en último lugar fuertemente pegajoso a 80°C.

- 25 En comparación con el Ejemplo 2, el Ejemplo 4 contiene otro polioli, que presenta un índice de OH claramente elevado frente al primer polioli. Por lo tanto, debido a la estequiometría se emplea proporcionalmente más endurecedor de uretdiona con una temperatura de transición vítrea elevada. Por lo tanto, como en el Ejemplo 3, se produce un aumento de la temperatura de transición vítrea de la formulación total a más de 30°C frente al Ejemplo 2.

- 30 En ambas formulaciones de los Ejemplos 3 y 4 se observó respectivamente un desprendimiento de la pila de producto preimpregnado de la chapa no calentada. No obstante, tras calentamiento previo de la chapa no se pudo observar un desprendimiento en la rotación. La pegajosidad y, por consiguiente, la adherencia se pueden controlar a través de la temperatura de la superficie metálica en ambas formulaciones. El lado descubierto del material compuesto fibroso no es pegajoso, de modo que no es necesaria una lámina de PTFE.

- 35 A continuación se endurecieron las chapas híbridas a una temperatura de 200°C en el intervalo de 30 minutos en un horno sin fijación adicional. El endurecimiento para dar el cuerpo básico metálico se mantuvo en los Ejemplos 2, 3 y 4.

Ensayo Loop Tack en ajuste a la norma DIN EN 1719:

Para una cuantificación de la pegajosidad se determinó la adherencia en ajuste al método de bucle, norma DIN EN 1719.

Se pusieron a disposición chapas de acero de tipo DP600 con las dimensiones 10x10 cm² y tiras de producto preimpregnado de los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 con las dimensiones 20 x 2,5 cm². Las chapas se temperaron a 23°C, 50°C y 80°C por medio de un dispositivo de calefacción. La precisión de temperatura ascendía a +/-0,5°C. Las mediciones se realizaron a una temperatura de 22,5°C y a una humedad del aire de 55 %.

- 5 Se prensó la respectiva tira de producto preimpregnado sobre una superficie de 25x25 mm², con una presión de 1 bar/cm² (corresponde a 61N/6,25 cm²), durante 30 s en la superficie de la pieza a unir. Se fijaron ambos extremos de la tira y se estiraron las tiras en ambos lados en un ángulo de 90° respecto a la superficie de la pieza a unir, con una velocidad de 5 mm/s. Se valoró la fuerza máxima en Newton requerida en cada caso para desprender las tiras de producto preimpregnado de la superficie metálica. A tal efecto se determinó el intervalo de medición estable fuera de la zona inicial y final. La Tabla 4 muestra la fuerza máxima en dependencia de la temperatura. Estos resultados
- 10 cuantitativos confirman la observación de los ensayos descritos de que la pegajosidad en los Ejemplos 3 y 4 según la invención se da solo a una temperatura de 50°C y por encima de ésta, pero no a temperatura ambiente. El Ejemplo 2 no muestra esta pegajosidad dependiente de la temperatura, el Ejemplo 1 presenta una pegajosidad muy reducida únicamente a 80°C.

	25°C	50°C	80°C
Ejemplo 1	No mensurable	No mensurable	5,0
Ejemplo 2	28,3	5,2	No medido
Ejemplo 3	No mensurable	8,1	15,8
Ejemplo 4	No mensurable	5,0	20,2

- 15 Tabla 4: fuerza en N requerida como máximo para el desprendimiento de la tira de producto preimpregnado de la superficie metálica según el método de bucle, norma DIN EN 1719.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de un producto preimpregnado que comprende los siguientes pasos:

b) puesta a disposición de una composición reactiva que contiene al menos los siguientes componentes:

5 ◦ al menos un endurecedor bloqueado, en cuyo caso se trata preferentemente de una uretdiona bloqueada internamente, cuya funcionalidad NCO asciende al menos a dos,

◦ al menos un aglutinante, en cuyo caso se trata de un compuesto de poliol, cuya funcionalidad OH asciende a tres hasta seis, y que presenta al menos un grupo polar funcional, que se selecciona a partir de una funcionalidad éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato,

◦ al menos un agente coaglutinante, en cuyo caso se trata de una resina epoxi,

10 ◦ al menos un endurecedor correspondiente al agente coaglutinante, que se selecciona a partir del grupo que comprende las siguientes clases de sustancias: poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, polieteraminas, polimercaptanos o poliamidoaminas, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácido policarboxílico;

b) puesta a disposición de fibras;

15 c) recubrimiento de las fibras con la composición reactiva;

d) alimentación de al menos la composición reactiva con calor por medio de realización de una primera reacción de reticulación, en cuyo transcurso endurecedor y aglutinante se pueden transformar en un polímero termoplástico, insertándose las fibras en el polímero termoplástico;

20 e) obtención de un producto preimpregnado que comprende el polímero termoplástico con las fibras insertadas en el mismo,

poniéndose a disposición la composición reactiva de tal manera que la temperatura de transición vítrea del polímero termoplástico, medida según el método DSC según la norma DIN 53765 en la segunda curva de calefacción a 10 K/min, se sitúa por encima de 30°C,

25 i) empleándose como aglutinante un compuesto de poliol, o bien una mezcla de varios compuestos de poliol, cuyo índice de OH, o bien índice de OH medio, determinado según la norma DIN 53 240-2, se sitúa por encima de 300 mg de KOH/g,

ii) seleccionándose la proporción de endurecedor correspondiente en la composición reactiva por encima de 2 % en peso, referido al contenido en producto sólido total de la composición reactiva.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, como endurecedor, se emplean uretdionas exentas de agentes de bloqueo, que se producen a partir de al menos una de las siguientes sustancias: diisocianato de isofozona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodidiciclohexilmetano (H12MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), mezclas de diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno y diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de norbornano (NBDI).

35 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según la reivindicación 2, caracterizado por que, como aglutinante, se emplea al menos un poliol de poliéster, cuyo índice de OH, determinado según la norma DIN 53 240-2, se sitúa entre 20 mg de KOH/g y 500 mg de KOH/g, y cuyo índice de ácido, determinado según la norma DIN EN ISO 2114, asciende como máximo a 2 mg de KOH/g.

40 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según la reivindicación 2, caracterizado por que, como aglutinante, se emplea al menos un poliol de poliéster, cuyo índice de OH, determinado según la norma DIN 53 240-2, se sitúa entre 20 mg de KOH/g y 1000 mg de KOH/g, y cuyo índice de ácido, determinado según la norma DIN EN ISO 2114, asciende como máximo a 2 mg de KOH/g.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que, como agente coaglutinante, se emplean resinas epoxi que se seleccionan a partir del grupo que comprende resinas epoxi

a base de diglicidiléter de bisfenol-A, diglicidiléter de bisfenol F y tipos cicloalifáticos, como por ejemplo 3,4-epoxíciclohexilepoxietano o carboxilato de 3,4-epoxíciclohexilmetil-3,4-epoxíciclohexano.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que la composición contiene como otro componente al menos un aditivo, a modo de ejemplo un modificador de reología, un agente humectante, un pigmento de color, un antiespumante, un agente separador, una carga, un agente de ventilación, un modificador de tenacidad al impacto, un adyuvante de fluidez, un adyuvante de elución, un agente ingífugo.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por que la composición se pone a disposición como polvo anhidro, de modo que el recubrimiento de las fibras con la composición se efectúa dispersándose y/o fundiéndose el polvo sobre las fibras.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por que la composición se pone a disposición en un disolvente líquido, estando los componentes de la composición disueltos y/o suspendidos y/o dispersados en el disolvente, de modo que el recubrimiento de las fibras con la composición se efectúa impregnándose las fibras con el disolvente y los componentes disueltos, o bien suspendidos, o bien dispersados en el mismo, y evaporándose el disolvente al menos parcialmente de las fibras en el transcurso de la realización de la primera reacción de reticulación.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que, en el caso del disolvente, se trata de un éster o una cetona o una mezcla que contiene al menos un éster y/o al menos una cetona.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que el contenido en producto sólido de la disolución se sitúa entre 30 % en peso y 80 % en peso, referido al peso total de la disolución.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado por que la composición reactiva contiene en componentes no volátiles

- entre 30 % en peso y 70 % en peso de endurecedor,
- entre 30 % en peso y 70 % en peso de aglutinante,
- 25 ◦ más de 0 % en peso y hasta 20 % en peso de agente coaglutinante,
- más de 0 % en peso y hasta 20 % en peso de endurecedor correspondiente,
- entre 0 % en peso y 5 % en peso de aditivos

completándose los componentes no volátiles contenidos en suma para dar un 100 % en peso.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la composición reactiva contiene

- 30 ◦ como endurecedor 40 % en peso a 60 % en peso de una uretdiona o de una mezcla de varias uretdionas a base de diisocianato de isoforona (IPDI);
- como aglutinante 25 % en peso a 50 % en peso de una policaprolactona o de una mezcla de varias policaprolactonas;
- 35 ◦ como agente coaglutinante 5 % en peso a 15 % en peso de una resina epoxi, que se selecciona a partir del grupo que comprende resinas epoxi a base de diglicidiléter de bisfenol A, resinas epoxi a base de diglicidiléter de bisfenol F y tipos cicloalifáticos, como por ejemplo 3,4-epoxíciclohexilepoxietano o carboxilato de 3,4-epoxíciclohexilmetil-3,4-epoxíciclohexano;
- como endurecedor correspondiente entre 2 % en peso y 5 % en peso de un ácido policarboxílico y/o de un anhídrido de ácido policarboxílico;
- 40 ◦ como aditivo 0 % en peso y 1 % en peso de un agente humectante;

completándose los componentes no volátiles contenidos en la suma para dar un 100 % en peso.

13.- Procedimiento según la reivindicación 8 o según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que se evapora al menos un 98 % en peso de disolvente de las fibras.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizado por que las fibras se ponen a disposición como producto plano textil de manera continua desde un rodillo, de modo que el producto plano textil se recubre continuamente con la composición reactiva, y el producto plano textil recubierto con la composición reactiva se alimenta continuamente con calor para la realización de la primera reacción de reticulación, formando el polímero termoplástico con las fibras insertadas en el mismo un producto preimpregnado continuo en forma de banda, que se corta en secciones individuales, y prensándose las secciones individuales apiladas para dar un laminado.

15.- Producto preimpregnado que comprende un polímero termoplástico a base de poliuretano y fibras insertadas en el mismo, resultando el poliuretano de una composición reactiva que comprende los siguientes componentes:

- al menos un endurecedor bloqueado, en cuyo caso se trata preferentemente de una uretdiona bloqueada internamente, cuya funcionalidad NCO asciende al menos a dos,

- al menos un aglutinante, en cuyo caso se trata de un compuesto de poliol, cuya funcionalidad OH asciende a tres hasta seis, y que presenta al menos un grupo polar funcional, que se selecciona a partir de una funcionalidad éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato,

- al menos un agente coaglutinante, en cuyo caso se trata de una resina epoxi,

- al menos un endurecedor correspondiente al agente coaglutinante, que se selecciona a partir del grupo que comprende las siguientes clases de sustancias: poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, polieteraminas, polimercaptanos o poliamidoaminas, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácido policarboxílico;

caracterizado por que el producto preimpregnado presenta una pegajosidad superficial dependiente de la temperatura, cuyo valor asciende a menos de 1 Newton según el método de bucle definido en la norma DIN EN 1719, cuando la temperatura del producto preimpregnado se sitúa entre 15°C y 25°C.

16.- Producto preimpregnado según la reivindicación 15, caracterizado por que el producto preimpregnado presenta una pegajosidad superficial dependiente de la temperatura, cuyo valor se sitúa entre 5 Newton y 30 Newton según el método de bucle definido en la norma DIN EN 1719, cuando la temperatura del producto preimpregnado se sitúa entre 50°C y 100°C.

17.- Producto preimpregnado según la reivindicación 15 o según la reivindicación 16, producido según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 14.

18.- Producto preimpregnado según la reivindicación 15 o según la reivindicación 16, producido según la reivindicación 8 o una de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado por que el producto preimpregnado presenta un contenido residual en disolventes de menos de 1 % en peso, referido al peso total del producto preimpregnado.

19.- Empleo de un producto preimpregnado según una de las reivindicaciones 15 a 18 en la producción de un componente híbrido, en el que el producto preimpregnado se maneja primeramente a una temperatura entre 15°C y 25°C, y seguidamente se prensa sobre una pieza de trabajo metálica con una temperatura de 50°C a 100°C sin empleo de un pegamento adicional, de modo que el producto preimpregnado se adhiere a la pieza de trabajo.

20.- Empleo según la reivindicación 19, en el que la pieza de trabajo se transforma con producto preimpregnado adherido.

21.- Empleo según la reivindicación 19 o 20, en el que el producto preimpregnado adherido a la pieza de trabajo se alimenta con calor en un intervalo de temperaturas de 160°C a 220°C para la realización de una segunda reacción de reticulación, en cuyo transcurso el polímero termoplástico se transforma en un polímero duroplástico.

22.- Procedimiento para la producción de un componente híbrido que comprende los pasos:

- a) puesta a disposición de una composición reactiva que contiene los componentes:

- al menos un endurecedor bloqueado, en cuyo caso se trata preferentemente de una uretdiona bloqueada internamente, cuya funcionalidad NCO asciende al menos a dos,
 - al menos un aglutinante, en cuyo caso se trata de un compuesto de poliol, cuya funcionalidad OH asciende a tres hasta seis, y que presenta al menos un grupo polar funcional, que se selecciona a partir de una funcionalidad éster, carbonato, amida, uretano, urea, tioéster o tiocarbonato,
 - al menos un agente coaglutinante, en cuyo caso se trata de una resina epoxi,
 - al menos un endurecedor correspondiente al agente coaglutinante, que se selecciona a partir del grupo que comprende las siguientes clases de sustancias: poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, polieteraminas, polimercaptanos o poliamidoaminas, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácido policarboxílico;
- empleándose un compuesto de poliol, o bien una mezcla de varios compuestos de poliol como aglutinante, cuyo índice de OH, o bien índice de OH medio, determinado según la norma DIN EN 53 240-2, se sitúa por encima de 300 mg de KOH/g, y/o
- seleccionándose la proporción del correspondiente endurecedor en la composición reactiva mayor que 2 % en peso, referido al contenido en producto sólido total de la composición reactiva;
- b) puesta a disposición de fibras;
- c) recubrimiento de las fibras con la composición reactiva;
- d) alimentación de al menos la composición reactiva con calor por medio de realización de una primera reacción de reticulación, en cuyo transcurso endurecedor y aglutinante se transforman en un polímero termoplástico, cuya temperatura de transición vítrea, medida a 10 K/min en la segunda curva de calefacción conforme al método DSC según la norma DIN 53765, se sitúa por encima de 30°C, insertándose las fibras en el polímero termoplástico;
- e) obtención de un producto preimpregnado que comprende el polímero termoplástico con las fibras insertadas en el mismo, presentando el producto preimpregnado una pegajosidad superficial dependiente de la temperatura, cuyo valor asciende a menos de 1 Newton según el método de bucle definido en la norma DIN EN 1719, cuando la temperatura del producto preimpregnado se sitúa entre 15°C y 25°C, y cuyo valor se sitúa entre 5 Newton y 30 Newton según el método de bucle definido en la norma DIN EN 1719, cuando la temperatura del producto preimpregnado se sitúa entre 50°C y 100°C;
- f) almacenamiento y/o transporte del producto preimpregnado durante un intervalo de tiempo de un día hasta un año a temperaturas entre 15°C y 30°C, y acto seguido:
- g) puesta a disposición de una pieza de trabajo metálica;
- h) manejo del producto preimpregnado a una temperatura entre 15°C y 25°C;
- i) prensado del producto preimpregnado con una temperatura entre 50°C y 100°C sobre la pieza de trabajo metálica sin empleo de un pegamento, de modo que el producto preimpregnado se adhiere entonces a la pieza de trabajo;
- n) opcionalmente: transformación de la pieza de trabajo con el producto preimpregnado adherido a la misma;
- o) alimentación con calor del producto preimpregnado adherido a la pieza de trabajo para la realización de una segunda reacción de reticulación, en cuyo transcurso el polímero termoplástico se transforma en un polímero duroplástico;
- p) obtención de un componente híbrido que comprende la pieza de trabajo metálica con el polímero duroplástico adherido a la misma, que rodea como matriz las fibras insertadas en el mismo.

23.- Componente híbrido, producido según la reivindicación 22.