



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 104**

51 Int. Cl.:
D01F 6/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **06005377 .4**

86 Fecha de presentación : **16.03.2006**

87 Número de publicación de la solicitud: **1705269**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2006**

54 Título: **Material fibroso termoplástico hilado a partir de una materia prima que contiene un polihidroxiéter, su procedimiento de preparación y sus utilizaciones.**

30 Prioridad: **22.03.2005 EP 05006232**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

73 Titular/es: **EMS-CHEMIE AG.**
Reichenauerstrasse
7013 Domat/Ems, CH

72 Inventor/es: **Sutter, Simon y**
Spindler, Jürgen

74 Agente: **Díaz Núñez, Joaquín**

ES 2 301 104 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

Material fibroso termoplástico hilado a partir de una materia prima que contiene un polihidroxiéter, su procedimiento de preparación y sus utilizaciones.

Campo de la técnica

La invención presente se refiere a un material fibroso termoplástico, que es hilado a partir de una materia prima que contiene un polihidroxiéter, un procedimiento para su preparación así como sus utilizaciones particulares.

Estado de la técnica

Para producir fibras sintéticas a partir de polímeros, se utiliza preferentemente hoy el procedimiento de hilatura por fusión, porque es particularmente económico. Únicamente para polímeros que no pueden ser hilados a partir de la masa derretida se recurre a otros procedimientos de hilado, como por ejemplo el hilado en solución.

La hilatura por fusión supone que el polímero que hay que hilar es termoplástico, y que es bastante estable en estado de masa fundida bajo presión y a la temperatura de extrusión necesaria, es decir que no se asocia, ni se reticula. El polihidroxiéter es un polímero termoplástico que se adhiere muy bien a numerosos materiales y que por esta razón es utilizado de buen grado en numerosas aplicaciones. A temperaturas más elevadas, es menos estable sin embargo, lo que, según el documento US 3 375 297, limita o impide completamente su utilización en los casos en los que la aptitud a la resistencia a las temperaturas elevadas es necesaria. Por consiguiente, en particular en la hilatura por fusión, debemos esperar dificultades, porque aquí la temperatura de extrusión, a causa de la finura de los capilares en la placa de conducto de la hilera, debe situarse a un nivel muy superior a la temperatura de reblandecimiento, con relación a otros procedimientos de extrusión.

El documento US 3 405 199 describe una formulación resistente al choque ignífuga a base de polihidroxiéter, que es conveniente para los procedimientos termoplásticos corrientes de transformación, como por ejemplo la extrusión. Entre otras cosas, el texto menciona en un lugar la posibilidad de dar forma a los polihidroxiéteres por un medio térmico para darles una forma útil, como por ejemplo una película o una fibra. No se ha encontrado sin embargo indicación más precisa sobre la manera en la que este resultado puede ser obtenido, ni sobre las propiedades particulares que presenta dicha fibra, ni tampoco para qué fin se podría utilizar dicha fibra.

En la fabricación de elementos de construcción a partir de materias primas de compuestos de fibras con fibras de fortalecimiento envueltas en una matriz, se acude a hilos de fibras sintéticas, sobre todo a hilos de poliéster (PET), como hilos auxiliares para la estabilización de las fibras de fortalecimiento antes de su envoltura en la matriz.

En los tejidos unidireccionales ligados mecánicamente en forma de "mat" (los llamados UD), como los que a menudo se utilizan para la fabricación de elementos de construcción a partir de materias primas compuestas fibrosas, el hilo auxiliar sirve para fijar en su posición paralela las fibras de fortalecimiento dispuestas paralelamente las unas a las otras y a devolver así la estructura manipulable en forma de "mat" coherentes.

En lo que se llama el procedimiento de moldeado en fase líquida (Liquid Moulding - LM) o los procedimientos que están emparentados con el mismo, como el moldeado con transferencia de resina (Resin Transfer Moulding - RTM), el moldeado con transferencia de resina asistida al vacío (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding - VARTM), la transfusión de una película de resina (Resin Film Infusion - RFI), la transfusión de resina líquida (a Liquid Resin Infusion - LRI) y la fabricación flexible con transfusión de resina (Resin Infusion Flexible Tooling - RIFT), se reúnen las fibras de fortalecimiento sin material de matriz para obtener una preforma, y únicamente después se transforman por ejemplo en un molde con material de la matriz. Con el fin de que la preforma guarde su forma en el curso de su construcción, en el curso de su manipulación y en el curso de la inyección o en el curso de la transfusión del material de la matriz, se estabiliza, es decir que se fijan, las fibras de fortalecimiento mediante técnicas de bordado, de costura o de tejido.

El hilo auxiliar presenta en el elemento de construcción preparado al uso diversos inconvenientes. Entre otras cosas, las fibras de fortalecimiento son plegadas en el punto de cruzamiento con el hilo auxiliar, lo que hace que no estén orientadas idealmente en dirección al flujo principal de fuerzas, lo que puede conducir a una fragilización notable del elemento de construcción. La diversidad de sus propiedades físicas, como por ejemplo de su coeficiente de dilatación térmico, también puede debilitar el elemento de construcción. Pueden aparecer otros inconvenientes que hay que mencionar, como la contracción o la aspereza de la superficie del elemento de construcción.

La utilización del hilo de fusión de GRILON® de la sociedad EMS con el punto de fusión bajo, idealmente a 60°C u 85°C, aporta aquí una mejora. Estos hilos parcialmente cristalinos se funden en el momento del endurecimiento de la matriz y, según las circunstancias, se disuelven parcialmente o totalmente, aunque las fibras de fortalecimiento pueden colocarse mejor en el elemento de construcción. El material del hilo de fusión polímero se queda en el elemento de construcción, al lado de las fibras de fortalecimiento y de la matriz, como tercera fase. Con sus otras propiedades físicas, como por ejemplo de nuevo un coeficiente de dilatación térmico diferente, debilita el elemento de construcción.

ES 2 301 104 T3

Para mejorar la adherencia entre el material de la matriz y las fibras de fortalecimiento en los materiales compuestos fibrosos, se sabe tratar previamente las fibras de fortalecimiento, antes de envolverlas en el material de la matriz, con un agente solubilizante, lo que se llama un producto de encolado (en inglés, "sizing agent"). A causa de sus ya mencionadas buenas propiedades de adherencia, se utilizan también polihidroxiéteres como productos de encolado de este género, por ejemplo en los documentos US 6 020 063 ó WO 91/01394A1. El documento US 6 020 063 indica además la fórmula estructural química del polihidroxiéter. Los productos de encolado a base de polihidroxiéter se adhieren bien a las fibras de fortalecimiento más importantes como las fibras de vidrio y las fibras de carbono y son compatibles con los sistemas acostumbrados de matriz a base de epoxi, de poliésteres insaturados, de ésteres de cianatos, de uretano, de fenol, de formaldehído, de melamina o de sus combinaciones. No convienen para estabilizar las fibras de fortalecimiento, respectivamente una preforma producida a partir de estas fibras antes de su envoltura en la matriz.

Descripción de la invención

La invención parte del descubrimiento según el cual se puede producir a partir de polihidroxiéter, a pesar de su débil estabilidad frente a temperaturas elevadas, e incluso procediendo por medio de una hilatura por fusión, de modo económico, un material fibroso termoplástico con estructura esencialmente amorfa, que es utilizable de manera particularmente ventajosa para estabilizar las fibras de fortalecimiento, respectivamente una preforma producida a partir de estas fibras, antes de su envoltura en la matriz de materiales compuestos fibrosos.

En el momento de esta utilización, el material fibroso polihidroxiéter se disuelve totalmente en la matriz a una temperatura superior a su temperatura de transición vítrea, lo que elimina así por ejemplo el problema del plegado en lo que se refiere a las fibras de fortalecimiento. Además, se reticula sin embargo con el material de la matriz cuando éste se endurece en una matriz homogénea. La reticulación se efectúa teniendo como base los grupos OH que se repiten numerosas veces a lo largo de la cadena molecular, e incluso sobre estos grupos. El material fibroso polihidroxiéter está integrado de esa manera en la matriz y no puede ejercer más efecto negativo sobre las propiedades mecánicas del elemento de construcción. Al final aparece un material compuesto que consta sólo de dos fases, a saber las fibras de fortalecimiento y la matriz. El problema de la incompatibilidad entre la matriz y los hilos auxiliares, respectivamente el material de los hilos auxiliares es eliminado.

Dado que las propiedades químicas del producto de encolado mencionado más arriba y del material fibroso polihidroxiéter según la invención son esencialmente idénticas, la compatibilidad entre la matriz y las fibras de fortalecimiento tampoco se destruye, sino al contrario incluso mejora, por la utilización del material según la invención.

La invención se refiere, según un primer aspecto, a un material fibroso termoplástico, hilado a partir de una materia prima que contiene un polihidroxiéter, en el cual la materia prima contiene un polihidroxiéter como único polímero, el polihidroxiéter presenta una estructura esencialmente amorfa, un peso molecular M_w de 10 000 a 80 000 daltons así como una temperatura de transición vítrea T_g de 100°C como máximo.

El peso molecular M_w designa la media del peso molecular en peso. Preferentemente, este valor es de 20 000 a 60 000 daltons, en particular 30 000 a 55 000 daltons. Estos polímeros son termoplásticos y lineales, por oposición al epoxi químicamente emparentado, lo que es de una gran importancia para la hilatura de las fibras. En condiciones apropiadas de enfriamiento, se solidifican de un modo totalmente amorfo. Esto es ventajoso en la utilización mencionada más arriba para la estabilización de las fibras de fortalecimiento (respectivamente de una preforma producida a partir de las mismas) antes de su envoltura en la matriz de los materiales compuestos fibrosos, porque se disuelven así más fácilmente. Su temperatura de transición vítrea T_g (DSC) normalmente se sitúa entre 84° y 98°C y preferentemente es inferior a 95°C y de un modo particularmente preferido inferior a 90°C.

Para las aplicaciones compuestas del tipo también descrito más abajo, pero con una temperatura más baja de endurecimiento que va de 60 a 90°C, se puede utilizar un polihidroxiéter en el cual, con cadenas cortas y laterales de policaprolactona injertadas (p. ex. InChemRez[®] PKCP-90), se reduce la temperatura de transición vítrea T_g , por ejemplo a un valor comprendido entre 30 y 80°C, aunque se sitúa a varios grados por debajo de la temperatura de endurecimiento. También se puede obtener una reducción de la temperatura de transición vítrea T_g por adición de un plastificante.

Con el fin de poder tratarlo o transformarlo antes por los procedimientos textiles acostumbrados y de poder utilizarlo sin problemas para la aplicación ya mencionada y precisada más abajo, debe presentar una resistencia a la rotura superior a 5 cN/tex, preferentemente superior a 7 cN/tex y de un modo particularmente preferido superior a 9 cN/tex.

El material fibroso según la invención puede ser un monofilamento o contener un monofilamento, por ejemplo con un título de 20 - 12 000 dtex, preferentemente de 100 - 3 000 dtex, y de un modo particularmente preferido de 200 - 1500 dtex.

El material fibroso según la invención puede ser un multifilamento o un hilo multifilamentario que presenta una pluralidad de filamentos unitarios, o contener, por ejemplo con un título total de 20 a 5000 dtex, preferentemente de 100 a 1500 dtex. El número de los filamentos unitarios puede ser por ejemplo 10 a 120, preferentemente de 20 a

ES 2 301 104 T3

50. El material fibroso según la invención también puede ser una fibra discontinua o contener una, y por ejemplo ser transformada antes para obtener un hilo anular, un hilo compacto, un hilo de rotor o un hilo de lana cardada.

5 A partir del material fibroso según la invención, se pueden producir artículos textiles planos como tejidos, tejidos de punto, tejidos de malla, velos, fieltros, tejidos sin tejer o análogos.

10 La invención se refiere, según un segundo aspecto, a un procedimiento de hilatura por fusión para la producción de un material fibroso termoplástico según el primer aspecto de la invención descrito más arriba. Se tiene en cuenta aquí, por un modo operativo particular, la débil estabilidad del polihidroxiéter frente a las temperaturas elevadas que se mencionan más arriba. Por consiguiente, el procedimiento de hilatura por fusión según la invención presenta las características que siguen:

- 15 - la temperatura del polihidroxiéter en la masa derretida se eleva a 160 - 300°C, preferentemente a 180 - 280°C y preferentemente a 190 - 240°C;
- la temperatura de la extrusora y de la cabeza de hilado se adapta a la viscosidad en estado derretido, respectivamente al peso molecular del polímero, aunque el material es suficientemente estirable y no aparece rotura frágil inmediatamente después de la cabeza de hilado, donde el estirado debido al hilado es elevado;
- 20 - la presión del polihidroxiéter en la masa derretida es de 50 a 100 bars;
- el tiempo de retención del polihidroxiéter en la masa derretida es inferior a 15 minutos, preferentemente inferior a 10 minutos, y de modo particularmente preferido inferior a 8 minutos;
- 25 - el enfriamiento de los hilos es eficaz y la temperatura de hilado está adaptada, por lo cual
- se utiliza una placa de conductos que tiene una densidad de capilares inferior a 0,25 orificios/cm²;
- 30 - se enfría el material hilado en estado fundido por sopladura de aire insuflado, el aire insuflado está preenfriado a 10 - 20°C;
- se enfría el material hilado en estado fundido por sopladura con aire insuflado, el consumo de aire insuflado es de 200 a 300 m³/por kg cuando se utilizan temperaturas de hilado superiores a 240°C, e inferior a 200 m³/por kg cuando se utilizan temperaturas de hilado inferiores a 240°C, y
- 35 - la longitud de convergencia es de 4 a 6 m.

40 En el consumo de aire insuflado, la unidad m³/kg significa que se trata del consumo de aire insuflado específico con relación al flujo de polímero, es decir al respecto de la corriente cuantitativa de aire insuflado (m³ de aire insuflado por unidad de tiempo) con relación a la corriente de masa de polímero (en kg por unidad de tiempo idéntica), que entra en forma de flujo en la máquina de hilar, respectivamente que está producido en forma de hilos polímeros.

45 Los modos de realización del procedimiento preferido según la invención se caracterizan por uno o varios de los rasgos siguientes:

- se utiliza una placa de conducto que contiene de 10 a 100 capilares, preferentemente de 20 a 50 capilares;
- 50 - se utiliza una placa de conducto que contiene capilares de un diámetro que va de 0,35 a 0,80 mm, preferentemente de 0,40 a 0,60 mm;
- se retira el material hilado en estado fundido a una velocidad comprendida entre 800 y 1800 m/mn, preferentemente entre 1200 y 1600 m/mn;
- 55 - se reestira el material hilado en estado derretido de un factor de 1,1 a 1,8 con el fin de reducir el alargamiento a la rotura por debajo del 150%, preferentemente por debajo del 100%, y de un modo particularmente preferido por debajo del 80%;
- se pone en bobinas el material hilado en estado fundido a una velocidad de 1000 a 3000, preferentemente 60 de 1500 a 2500 m/mn.

65 A temperaturas de hilatura inferiores a 240°C, una cantidad reducida de aire insuflado, que va de 10 m³/por kg a 200 m³/por kg, es suficiente. Si llega el caso, una cantidad menor todavía basta, es decir cuando otras condiciones ya son suficientes, se puede incluso renunciar completamente a un insuflado activo. En este último caso, los hilos de hilado simplemente se enfrían de un modo pasivo en el aire que rodea la longitud de convergencia, es decir sobre el trayecto comprendido entre la salida de la placa de conducto y el primer órgano de conducto de los hilos.

ES 2 301 104 T3

El procedimiento de hilatura en estado fundido según la invención puede además ser un procedimiento de hilado de cables seguido por un estirado y un troquel para conseguir fibras discontinuas, un procedimiento que contiene una longitud de hilado en una etapa de fibras discontinuas, un hilado de filamento continuo en volumen ("Bulk Continuous Filament" - BCF), un hilado de filamentos de hilo parcialmente orientado ("Partially Oriented Yarn" - POY) o de hilo plenamente estirado ("Fully Drawn Yarn" - FDY), un hilado eléctrico de microfibras o incluso un procedimiento que contiene un hilado de monofilamentos en el aire o en un baño acuoso.

El hecho de que simplemente se indique más arriba un procedimiento de hilado como aspecto de la invención no significa que el material fibroso termoplástico según la invención no pueda ser fabricado sólo por un hilado en estado derretido. Se prefiere sin embargo el procedimiento de hilado en estado derretido indicado a causa de su carácter económico.

La invención se refiere, según el tercero de sus aspectos, a la utilización de un material fibroso termoplástico tal como se define más arriba como relevante de la invención en la fabricación de elementos de construcción de materiales compuestos fibrosos con fibras de fortalecimiento envueltas en una matriz con el fin de fijar las fibras de fortalecimiento en una disposición geométrica definida antes de su envoltura en la matriz.

Las fibras de fortalecimiento pueden ser fijadas aquí con un hilo producido a partir del material fibroso termoplástico, en particular por técnicas de bordado, de costura y de tejido.

Las fibras de fortalecimiento pueden igualmente ser fijadas con un artículo textil plano producido a partir de material fibroso termoplástico, disponiendo dicho artículo textil plano, en particular en forma de lo que se llama un no tejido producido a partir de fibras discontinuas, por ejemplo entre las capas de un tejido sin tejer multiaxial de fibras de fortalecimiento. Debido a que el polihidroxietéer se vuelve viscoso y pegajoso bajo el efecto del calor, las capas de fibras de fortalecimiento pueden estar conectadas entre ellas por aplicación de calor y en el caso de presión.

Otra posibilidad de producción de una preforma estabilizado consiste en apretar y en formar un artículo plano, por ejemplo un tejido o un tejido sin tejer, constituido por una mezcla de fibras de fortalecimiento y de material fibroso polihidroxietéer según la invención, en una prensa de calor por encima de la temperatura de reblandecimiento del material fibroso polihidroxietéer. El material fibroso polihidroxietéer se funde entonces y sirve de adhesivo por fusión, que estabiliza y mantiene la coherencia de la preforma después del enfriamiento y solidificación. Durante la inyección del material de la matriz, el adhesivo por fusión polihidroxietéer queda mecánicamente estable y únicamente en el curso del endurecimiento del material de la matriz se disuelve y se reticula con material de la matriz para dar una matriz homogénea.

El material fibroso según la invención se utiliza particularmente bien con fibras de fortalecimiento de vidrio, de carbono, de aramida, de polibenzoxazola, de polibenzimidazola y/o otros polímeros cualificados como "bastoncitos rígidos" así como con materiales de matriz hechos con un sistema de resina reticulable como una resina epoxi, una resina poliéster insaturada, una resina éster de isocianato, una resina fenólica, una resina formaldehído-fenólica, una resina melamina o una combinación de estas resinas. En el elemento de construcción compuesta, la matriz podría también estar completamente constituida de polihidroxietéer.

En la medida en que se utiliza una matriz hecha con un sistema de resina reticulable, se prefiere que ésta contenga por lo menos uno de los componentes réticulantes siguientes:

- un poliisocianato;
- un ácido carboxílico;
- un anhídrido, en particular un anhídrido cíclico;
- una resina fenólica, en particular una resina fenólica butilada;
- una resina melamina, en particular una resina melamina metilada;
- una resina óxida cíclica y cantidades catalíticas de un ácido fuerte.

En el momento del endurecimiento del sistema de resina, la temperatura debe ser superior a la temperatura de transición vítrea Tg del polihidroxietéer empleado en el material fibroso según la invención, aunque según la invención el material fibroso se disuelve en la matriz y reticula con ella.

Modos de realización de la invención

El material fibroso polihidroxietéer según la invención está preferentemente producido por un hilado en estado derretido. Es preferible en particular un procedimiento de hilado-estirado.

ES 2 301 104 T3

Para los ejemplos descritos más abajo, se utiliza una máquina de hilado-estirado puesta a punto y construida por la sociedad EMS-CHEMIE AG con enfriamiento por sopladura transversal, siendo seguido por un enrollamiento sobre bobinas.

5 Ejemplo 1

Como materia prima, se utiliza un polihidroxiéter habitual en el comercio, como el comercializado por ejemplo por la sociedad InChem bajo el nombre de InChemRez[®] PKHH Phenoxy Resin, con un peso molecular Mw de 10 52 000 daltons. Su temperatura de transición vítrea T_g (calorimetría de barrido diferencial) se sitúa a 92°C. Sería también posible utilizar una calidad InChemRez[®] con un peso molecular más elevado o más débil, o utilizar una materia prima análoga de otro fabricante.

15 Se introduce el polímero de polihidroxiéter en forma de bolitas en la máquina de hilar. En caso de necesidad, todavía se pueden añadir en esta fase, por medio de una unidad de dosificación volumétrica, o preferentemente de una unidad de dosificación gravimétrica, estabilizadores térmicos y UV u otros aditivos.

20 Se secan previamente las bolitas hasta una humedad residual inferior al 0,01% de H₂O, con el fin de impedir la formación de burbujas de vapor de agua en la masa derretida. En los filamentos hilados, dichas burbujas conducen a defectos, o incluso con una demanda mecánica muy pequeña puede acabar en una rotura. Con el fin de tratar la materia prima de modo suave, se utiliza para el secado una secadora al vacío. Se seca durante 15 horas a 80°C.

25 En este caso, no se puede evitar sin embargo completamente, con un secado previo muy bueno, una formación de burbujas en la masa derretida. Dada la estabilidad térmica limitada del polímero de polihidroxiéter, aparece vapor de agua suplementario en la masa fundida por separación de grupos hidroxílicos. Es posible oponerse a este fin indeseable con un corto tiempo de retención y/o una temperatura baja en la masa derretida.

30 Como se ha revelado, la formación de burbujas, con los tiempos de retención de la masa derretida superiores a 15 minutos, es tan fuerte que una deducción continua de los filamentos no es ya prácticamente posible, porque los filamentos todavía en el estado de fusión se estrellan en los lugares de debilidad con burbujas demasiado gruesas o demasiado numerosas. El tiempo de retención debe pues ser inferior a 15 minutos. Preferentemente, el tiempo de retención es inferior a 10 minutos e incluso, de modo particularmente preferido, inferior a 8 minutos.

35 Para conseguir tiempos tan cortos de estancia, se dispone de la máquina y de los parámetros de hilatura de modo apropiado, entre otras cosas utilizando sólo una extrusora por conducto de hilado y además un conducto relativamente corto de la masa derretida así como un conducto de hilado con un volumen optimizado.

40 La temperatura de la extrusora y de la cabeza de hilado debe estar adaptada a la viscosidad en estado derretido, respectivamente al peso molecular del polímero, con el fin de que el material sea bastante estirable y de que no aparezcan roturas frágiles inmediatamente después de la cabeza de hilado, allí dónde el estirado al hilado es importante. Para el InChemRez[®]-PKHH, se sitúa a aproximadamente 100°C por encima de su temperatura de inicio de derrame, es decir entre 240 y 300°C, preferentemente entre 260 y 280°C. La placa de conducto presenta capilares que tienen un diámetro de 0,5 mm, y diámetros que irían de 0,35 a 0,80 mm también serían posibles. Así se establece una presión 45 en el conducto de aproximadamente 50 a 100 bars, lo que garantiza una repartición regular de la masa fundida sobre todos los capilares (perforación de los orificios de conducto).

50 Como consecuencia de la pérdida de presión que aparece en la salida de la masa derretida de los capilares, las burbujas de gas mencionadas más arriba, presentes en la masa derretida, tienden a estirarse, o bien se forman incluso nuevas burbujas. Para limitar, también en esta fase, la formación de burbujas, se vigila enfriar fuertemente los filamentos individuales hilados recientemente que salen de los capilares. A causa de este fuerte enfriamiento, la viscosidad de la masa derretida se eleva de modo tan rápido que sólo les queda a las burbujas poco tiempo para formarse y/o estirarse. (Cuando en cambio se hila a una temperatura de fusión más baja, las exigencias en materia de enfriamiento 55 ulterior son más débiles).

La placa de conducto está provista, para un diámetro de 180 mm, de 40 capilares solamente. La densidad de los capilares es pues inferior a 0,25 orificio/cm². También es pues igualmente alrededor de 10 veces inferior a lo que se acostumbra en el hilado en estado derretido, por ejemplo de poliéster o de poliamida. El intervalo recíproco de los filamentos individuales que salen de los capilares es importante e igualmente a la inversa comparativamente importante, y el hilo/cortina formado por los diversos filamentos es comparativamente muy permeable. Esto permite una penetración óptima de la corriente de aire de sopladura, y luego un enfriamiento muy eficaz de los diversos filamentos. En el ejemplo presente (con una temperatura de fusión elevada), el consumo de aire de sopladura se sitúa de 200 a 300 m³/por kg. Para una optimización más potente por el enfriamiento, se enfría además el aire de sopladura a aproximadamente 16°C. Como se menciona, la sopladura se efectúa en corriente transversal. Sería también posible 65 una sopladura central e incluso eventualmente recomendable.

La longitud de convergencia entre la placa de conducto y un dispositivo de preparación antes de la del primer par de telas se eleva a aproximadamente 5 m pues es un poco más grande que las que se utilizan en el momento del hilado

ES 2 301 104 T3

en fusión de los polímeros fibrosos acostumbrados. Los diversos filamentos tienen pues relativamente mucho tiempo para enfriar y para perder su carácter adhesivo.

5 Para obtener un multifilamento o un hilo multifilamentario de 500 dtex con los 40 filamentos aislados, se preve a un flujo de 90 g/mn por conducto de hilado a razón de 1200 m/mn con pares de telas e inmediatamente después se estira con un factor de 1,5 a una velocidad de enrollamiento de 1800 m/mn.

10 Se calientan los pares de telas para fijar el hilo multifilamentario formado por filamentos individuales después del estiramiento a temperaturas comprendidas entre 80 y 120°C. Por un ligero relajamiento del 0 al 3% entre el par de telas 2 y el par de telas 3, podemos todavía mejorar la fijación e impedir ampliamente una contracción que molesta como consecuencia de las operaciones.

El hilo multifilamentario de polihidroxietér así fabricado presenta las propiedades siguientes:

15

Título	tex	50
Número de filamentos individuales	f	40
Fuerza de rotura	N	5,5
Resistencia a la rotura	cN / tex	11
Alargamiento a la rotura	%	41
Energía de rotura	N cm	102
Temperatura de transición vítrea	° C	93

40

Ejemplo 2

45 Otra posibilidad consiste en utilizar un polihidroxietér que tiene un peso pequeño molecular. Utilizamos un In-ChemRez[®] PKHB + que tiene un peso molecular Mw de 32 000 daltons.

50 Se utiliza la misma instalación de hilatura que en el Ejemplo 1 y procedemos de la misma manera. La menor viscosidad en estado derretido permite tener temperaturas de hilado rebajadas, que van de 200 a 220°C, a las cuales el material es todavía suficientemente estirable bajo el conducto de hilado. A este nivel más bajo de temperatura, se puede evitar la formación de burbujas de gas en la masa derretida. Por lo tanto ya no es necesaria ninguna proyección intensa de aire insuflado sobre los filamentos.

55 Sin embargo la temperatura más baja de extrusión también exige, por otra parte, condiciones más suaves de enfriamiento, con el fin de que el hilo fresco conserve su estirabilidad, y es por eso que se reduce la corriente de aire fresco a 10 - 50 m³/por kg.

60 Se utiliza un conducto de hilado que contiene 28 orificios, es decir que la densidad de orificios es todavía más pequeña que en el Ejemplo 1.

La velocidad de extracción asciende a 1500 m/mn, y se puede establecer solamente un estiramiento final de un factor de 1,1 a 1,2. Antes del enrollamiento, se hacen arremolinar los filamentos en el aire por medio de un aparato Heberlein Polyjet SP25 para cerrar mejor los hilos.

65

ES 2 301 104 T3

El hilo multifilamentario de polihidroxiéter fabricado presenta las propiedades siguientes:

Título	tex	50
Número de filamentos individuales	f	28
Fuerza de rotura	N	4,7
Resistencia a la rotura	cN / tex	9,4
Alargamiento a la rotura	%	38
Temperatura de transición vítrea	° C	85

Debido a su peso molecular más pequeño que en el Ejemplo 1, el hilo tiene una resistencia a la rotura un poco menor, y es por eso que el proceso de hilado es más estable y el hilo presenta pocos filamentos individuales rotos.

Ejemplo 3

En una instalación piloto para fibras discontinuas puesta a punto y construida por la sociedad EMS-CHEMIE, se desmontan paralelamente girándolas y se doblan 10 bobinas del Ejemplo 1 con este hilo multifilamentario de polihidroxiéter, se texturan al aire y se recortan en fibras discontinuas con una longitud de mecha de 80 mm.

Dado que este procedimiento no es económico para grandes cantidades, se recomienda proceder a un estiramiento de hilado sobre una instalación para fibras discontinuas EMS - ESPE.

Se determinan las propiedades de aplicación del material polihidroxiéter en fibras por pruebas del modo siguiente:

Se examina el comportamiento de disolución del material en una resina epoxide (Araldite[®] PY 306 de Huntsman) con un microscopio de mesa calentadora (Leitz DMRBE de Leica con mesa calentadora FP 82 y un procesador FP 90 de Mettler Toledo). Al cabo de 2 horas en condiciones isotérmicas a 180°C, no se pueden detectar más fibras de polihidroxiéter.

Se verifica la reticulación por una prueba de extracción. Para tal efecto, se disuelve y se endurecen las fibras de polihidroxiéter cortadas cortas al 10% en el epoxi (Araldite[®] PY 306 de Huntsman, Araldite[®] MY0510 de Huntsman, EPIKURE[™] 3601 de Resolution Performance Products). Se muele la placa vertida enfriándola con hielo carbónico, y se separan las partículas inferiores a 60 micrómetros. En calidad de referencia, se produce una placa sin fibras de polihidroxiéter y una placa con fibras de poliéster al 10% (GRILENE[®] F3 6,7 dtex) y se preparan de la misma manera. Se extraen, agitando, las fracciones pulverulentas de una medida superior a 60 micrómetros en el m-crésol (Merck) durante 2 horas a 95°C. El material polihidroxiéter en fibras está totalmente disuelto en estas condiciones.

Después del secado y de pesada nuevamente por las fracciones pulverulentas, se determinan las pérdidas ponderales siguientes:

Muestra	Pérdida ponderal
Epoxi sin fibras	2,1 %
Epoxi con 10 % de fibras de polihidroxiéter	2,8 %
Epoxi con 10 % de fibras de poliéster	10,7 %

ES 2 301 104 T3

El resultado muestra que la parte más grande del material de polihidroxiéter en fibras ha reaccionado con la resina epoxi ya no es soluble, contrariamente a la fibra de poliéster, que no se puede reticular.

5 Se somete a un test las propiedades mecánicas sobre placas de material compuesto de fibra de carbono - epoxi. Se fabrica un tejido UD de 1200 mm de anchura con una fibra de carbono T-700S 6K de la sociedad Toray. En la trama se teje un hilo multifilamentario de polihidroxiéter 500 dtex f40 cada 10 mm con fines de fijación. Se utiliza como referencia una muestra con un hilo filamental de poliéster del comercio Trevira[®] (330 dtex), un hilo más fino pues, que debe molestar menos a causa de su sección más delgada.

10 Se impregna la placa de referencia y la placa muestra con una resina epoxi (Araldite[®] PY306 de Huntsman, Araldite[®] MY0510 de Huntsman, EPIKURE[™] de Resolution Performance Products). Se amontonan 5 capas según ángulos de 0°/+45°/90°/45°/0° y se endurecen en una prensa (prensa PSO de OMS, IT) durante 2,5 horas a 180°C.

15 Se puede mejorar el 12% de la resistencia al plegado de la placa de muestra con material de poliéster en fibras según la invención en comparación con la placa de referencia con filamento de poliéster.

20 El hecho de que la utilización del material fibroso según la invención, después de su disolución y su reticulación con material de la matriz, mejore la adherencia entre las fibras de fortalecimiento y la matriz en el material compuesto contribuye a ello.

25 Se dirigen experiencias de bordado para "Tailored Fiber Placement", TFP, sobre una máquina en disposición en bandas experimentales de Mountek/Tajima, DE. Se efectúa previamente una torsión provista de un hilo multifilamentario de polihidroxiéter con 300 T/m Z para obtener mejores propiedades de curso en la aguja. Debido a su gran sección, se debe utilizar una aguja especial. Se puede girar a velocidades que llegan hasta 500 tpm.

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 301 104 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Material fibroso termoplástico hilado a partir de una materia prima que contiene un polihidroxiéter, **caracterizado** porque la materia prima contiene polihidroxiéter como único polímero, el polihidroxiéter presenta una estructura sensiblemente amorfa, una masa molecular Mw comprendida entre 10.000 y 80.000 tipos de Daltons, así como una temperatura de transformación de la fase vítrea Tg igual como máximo a 100°C.

10 2. Material fibroso termoplástico según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el polihidroxiéter presenta una masa molecular Mw comprendida entre 20.000 y 60.000 tipos de Daltons y, preferentemente, entre 30.000 y 55.000 tipos de Daltons.

15 3. Material fibroso termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el polihidroxiéter presenta una temperatura de transformación de la fase vítrea Tg inferior a 95°C y, preferentemente, inferior a 90°C.

4. Material fibroso termoplástico según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el polihidroxiéter está modificado químicamente, preferentemente, por injerto de cadenas cortas y laterales de policaprolactona, para bajar la temperatura de transformación de la fase vítrea a un valor comprendido entre 30 y 80°C.

20 5. Material fibroso termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque presenta una resistencia a la rotura superior a 5 cN/tex, preferentemente superior a 7 cN/tex y, de un modo particularmente preferido, superior a 9 cN/tex.

25 6. Material fibroso termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque está constituido por, o contiene, un monofilamento que tiene un título de 20 a 12 000 dtex, preferentemente, de 100 a 3000 dtex y, de un modo particularmente preferido, de 200 a 1500 dtex.

30 7. Material fibroso termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque está constituido por, o contiene, un multifilamento con una pluralidad de filamentos individuales con un título total de 20 a 5000 dtex, preferentemente, de 100 a 1000 dtex.

8. Material fibroso termoplástico según la reivindicación 7, **caracterizado** porque está constituido por, o contiene, un multifilamento con 10 a 120, preferentemente, 20 a 50 filamentos individuales.

35 9. Material fibroso termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque está constituido por, o contiene, una fibra artificial y sintética que hay que hilar.

40 10. Material fibroso termoplástico según la reivindicación 9, **caracterizado** porque ha sufrido un tratamiento para transformar la fibra artificial y sintética que hila en hilo anular, en hilo compacto, en hilo rotor o en hilo cardado.

11. Material fibroso termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque se transforma en una estructura textil plana como un tejido, un tejido de punto, un tejido de mallas, un mantel, un fieltro o no tejido.

45 12. Procedimiento para fabricar un material fibroso termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque está constituido por un procedimiento de hilatura por fusión y presenta las características siguientes:

50 - la temperatura de la extrusora y de la cabeza de hilado está adaptada a la viscosidad en estado fundido y respectivamente, la masa molecular del polímero, de tal modo que el material sea completamente estirable y que no se efectúe ninguna rotura de fragilidad inmediatamente después de la cabeza de hilado donde el estirado debido al hilado es elevado;

- la temperatura del polihidroxiéter en el baño derretido es de 160 a 300°C;

- la presión del polihidroxiéter es de 50 a 100 bar;

55 - la duración de la retención del polihidroxiéter en el baño derretido es inferior a 15 minutos, y,

- el enfriamiento del material hilado en fusión se realiza eficazmente, y la temperatura de hilado se adapta en consecuencia:

60 • utilizando una placa de buses con una densidad de capilares inferior a 0,25 orificios/cm²,

• enfriando el material hilado en fusión por sopladura de aire insuflado, habiendo preenfriado el aire insuflado a 10 - 20°C.

65 - el consumo de aire insuflado está comprendido entre 200 y 300 m³/por kg cuando se utilizan temperaturas de hilado superiores a 240°C y, es inferior a 200 m³/por kg cuando se utilizan temperaturas inferiores de hilado a 240°C y,

ES 2 301 104 T3

- la longitud de convergencia es 4 a 6 m.

13. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la temperatura del polihidroxéter en el baño derretido es de 180 a 280°C y, preferentemente, de 190 a 240°C.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 ó 13, **caracterizado** porque la duración de estancia del polihidroxéter en el baño derretido es inferior a 10 minutos y, preferentemente, inferior a 8 minutos.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado** porque presenta además una o varias de las características siguientes:

- se utiliza una placa de conductos con 10 a 100 capilares, preferentemente, con 20 a 50 capilares;

- la materia hilada en fusión es estirada a una velocidad comprendida entre 800 y 1800 m/mn, preferentemente, entre 1200 y 1600 m/mn;

- la materia hilada en fusión es post-estirada según un factor de 1,1 a 1,8 para reducir el alargamiento de la rotura por debajo del 150%, preferentemente, por debajo del 100%, y, de un modo particularmente preferido, por debajo del 80%;

- la materia hilada en fusión se enrolla a una velocidad de 1000 a 3000 m/mn, preferentemente de 1500 a 2500 m/mn.

16. Utilización de un material fibroso termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 11 en la fabricación de las piezas de construcción de fibras compuestas con fibras de refuerzo envueltas en una matriz para la fijación de las fibras de refuerzo en una disposición geométrica definida antes de su envoltura en la matriz.

17. Utilización según la reivindicación 16, **caracterizada** porque las fibras de refuerzo están fijadas por medio de una estructura textil plana obtenida a partir del material fibroso termoplástico, en particular, por picado, costura y técnica textil.

18. Utilización según una de las reivindicaciones 16 ó 17, **caracterizada** porque las fibras de fortalecimiento están fijadas por medio de una estructura textil plana obtenida a partir del material fibroso termoplástico, en particular, por picado, costura y técnica textil.

19. Utilización según una de las reivindicaciones 16 a 18, **caracterizada** porque las fibras de fortalecimiento están por lo menos parcialmente fundidas con el material fibroso termoplástico a una temperatura superior a su temperatura de reblandecimiento.

20. Utilización según una de las reivindicaciones 16 a 19, **caracterizada** porque las fibras de fortalecimiento están constituidas por cristal, carbono, aramida, polibenzoxazola, polibenzimidazola y/o por otros polímeros llamadas "rigid rod".

21. Utilización según una de las reivindicaciones 16 a 20, **caracterizada** porque la materia está constituida por un sistema de resina reticulable como la resina epoxi, resina poliéster insaturada, resina de éster isocianato, resina fenólica, resina fenol-formaldehído, resina melamina o una combinación de dichas resinas.

22. Utilización según una de las reivindicaciones 16 a 21, **caracterizada** porque el sistema de resina reticular contiene por lo menos uno de los componentes de reticulación siguientes:

- un poliisocianato;

- un ácido carbonado;

- un anhídrido, en particular un anhídrido cíclico;

- una resina fenólica, en particular una resina fenólica butilada

- una resina melamina, en particular, una resina melamina metilada;

- una resina óxida cíclica y cantidades catalíticas de un ácido fuerte.

23. Utilización según una de las reivindicaciones 21 ó 22, **caracterizada** porque la temperatura, en el momento del endurecimiento del sistema de resina, es superior a la temperatura de transformación de la fase vítrea Tg del polihidroxéter introducido en el material fibroso termoplástico.