

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 939**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2013 PCT/FR2013/051405**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13190224**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2013 E 13737325 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2864399**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado de polímero termoplástico**

30 Prioridad:

22.06.2012 FR 1255907

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

24.04.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**BORDERE, SERGE;
DELPRAT, PATRICK;
GAILLARD, PATRICE y
KORZHENKO, OLEKSADR**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 664 939 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado de polímero termoplástico

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado de polímero termoplástico.

- 5 Se entiende por "material fibroso" tejidos, fieltros, no tejidos, que se presentan en forma de bandas, napas, trenzas, mechas o trozos. Comprende un ensamblaje de una o varias fibras. Cuando las fibras son continuas, su ensamblaje constituye tejidos. Cuando las fibras son cortas, su ensamblaje constituye un fieltro o un no tejido.

Las fibras que pueden entrar en la composición del material fibroso son más especialmente fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras a base de polímeros o fibras vegetales, utilizadas solas o en mezcla.

- 10 Dichos materiales fibrosos pre-impregnados están destinados principalmente a la realización de materiales compuestos ligeros para la fabricación de piezas mecánicas que tengan una estructura de tres dimensiones y que posean propiedades de buena resistencia mecánica, térmica y capaces de evacuar cargas electrostáticas, es decir propiedades compatibles con la fabricación de piezas en el campo de la mecánica, aeronáutica y náutica, y electrónica.

- 15 Dichos materiales fibrosos pre-impregnados se denominan igualmente materiales compuestos. Comprenden el material fibroso constituido por fibras denominadas de refuerzo y una matriz constituida por el polímero de impregnación. El primer cometido de esta matriz es mantener las fibras de refuerzo en una forma compacta y darle la forma requerida al producto final. Dicha matriz sirve entre otras cosas para proteger las fibras de refuerzo de la abrasión y de un medio ambiente agresivo, controlar el aspecto de la superficie y dispersar las eventuales cargas entre las fibras. El papel de esta matriz es importante para el comportamiento a largo plazo del material compuesto, principalmente en lo que concierne a la fatiga y la fluencia.

- 20 Se sabe cómo utilizar tejidos refractarios pre-impregnados de una resina para realizar una matriz térmicamente aislante con el fin de asegurar la protección térmica de dispositivos mecánicos sometidos a fuertes temperaturas, como puede ser el caso en el campo de la aeronáutica o del automóvil. Se podrá acudir a la patente europea nº 0398787 que describe una capa de protección térmica que comprende un tejido refractario, destinada a proteger la virola de una cámara de motor estatorreactor. Además de la complejidad de realización de esta capa de protección térmica, el tejido refractario incrustado en esta capa no cumple nada más que la función de escudo térmico.

- 25 Después de algunos años, se ha recurrido igualmente, a fibras compuestas para fabricar, principalmente diversas piezas aeronáuticas o para automóviles. Estas fibras compuestas, que se caracterizan por buenas resistencias termomecánicas y químicas, están constituidas por un refuerzo filamentososo que forma estructura, destinado a repartir los esfuerzos de resistencia a la tracción, a la flexión o a la compresión, a conferir en ciertos casos una protección química al material y a darle su forma.

- 30 Por ejemplo, se puede acudir a la solicitud de patente FR 2918081 que describe un procedimiento de impregnación de fibras continuas por una matriz polímera compuesta que contiene un polímero termoplástico. Para mejorar la impregnación de las fibras de refuerzo, este documento enseña la utilización de un agente plastificante y dispersante de nanotubos de carbono (NTC) en dicha matriz termoplástica, lo que modifica su temperatura de transición vítrea, Tg.

- 35 Los procedimientos de fabricación de piezas compuestas a partir de estas fibras recubiertas comprenden diversas técnicas tales como, por ejemplo, moldeo por contacto, moldeo por proyección, conformación en autoclave o moldeo a baja presión.

- 40 Una técnica para realizar piezas huecas es la denominada enrollamiento filamentososo, que consiste en impregnar fibras secas de una resina y luego enrollarlas sobre un mandril formado de armazones y de forma adaptada a la pieza que se ha de fabricar. La pieza obtenida por enrollamiento se endurece a continuación por calentamiento. Otra técnica, destinada a realizar placas o cascos, consiste en impregnar tejidos de fibras y luego prensarlas en un molde con el fin de consolidar el material compuesto estratificado obtenido.

- 45 Para la fabricación de material polimérico para refuerzo fibroso, se utiliza generalmente una etapa de ensimaje, que consiste en depositar una película de polímero termoplástico sobre fibras. De esta forma, el procedimiento de fabricación de material pre-impregnado descrito en el documento US 4.541.884 comprende, como etapa de recubrimiento de las fibras, el paso en continuo de fibras en un baño fundido de polímero termoplástico que contiene un disolvente orgánico, tal como benzofenona; permitiendo este disolvente adaptar la viscosidad de la mezcla fundida y asegurar un buen recubrimiento de las fibras. A las fibras pre-impregnadas de polímeros se les da a continuación forma, por ejemplo, recortadas en bandas y luego colocadas bajo una prensa, para la realización de piezas de estructura, y luego calentadas a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero para asegurar la cohesión del material y principalmente la adherencia del polímero a las fibras.

Según la naturaleza química del polímero, las temperaturas de calentamiento pueden ascender a temperaturas superiores a 250°C, e incluso superiores a 320°C, temperaturas muy superiores a la temperatura de ebullición del disolvente, que ocasiona una salida brusca del disolvente, provocando defectos en la pieza y por consiguiente una falta de reproductibilidad del procedimiento, así como riesgos de explosión que ponen en peligro a los operarios.

5 Para evitar la utilización de disolvente orgánico, la sociedad solicitante ha encontrado una solución descrita en la solicitud de patente WO2011/030052 que constituye el estado de la técnica más próximo. Este documento describe un procedimiento de impregnación de un material fibroso, que comprende una primera serie de fibras denominadas fibras de refuerzo, por un polímero termoplástico, que consiste en una segunda serie de fibras. El procedimiento
10 consiste en poner en contacto las dos series de fibras y luego calentar las fibras a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero de impregnación. Este procedimiento necesita por tanto que el material fibroso, que comprende la primera serie de fibras, presente una temperatura de fusión, T_f , superior a la temperatura de fusión del polímero de impregnación que constituye la segunda serie de fibras, con el fin de no ser degradado durante el calentamiento.

15 Cualesquiera que sean las soluciones utilizadas hasta ahora para la impregnación del material fibroso, incluyendo la solución descrita en el estado de la técnica constituido por la solicitud de patente WO2011/030052, la sociedad solicitante ha apreciado que la impregnación de materiales fibrosos sigue siendo hasta ahora una etapa difícil de realizar. En efecto, si las fibras de material fibroso (denominadas fibras de refuerzo) no están correctamente impregnadas, se degradan en el momento de la conformación del material compuesto por calentamiento a una temperatura elevada, y al menos igual a la temperatura de fusión de la matriz termoplástica. Ahora bien, el hecho de
20 encontrarse fibras mal impregnadas, engendra una degradación de estas y esta degradación ocasiona a continuación defectos en el material compuesto.

La sociedad solicitante ha apreciado que, hasta ahora, la humectación de las fibras no es más que parcial pues la matriz de impregnación no se extiende correctamente. En este caso, las fibras presentan zonas "al descubierto", es decir zonas en las que dichas fibras no están impregnadas de polímero. Dichas zonas al descubierto son más frágiles y se degradan con el calor, lo que ocasiona defectos en el producto final. En otras zonas, se forma gotas de polímero sobre las fibras de refuerzo, pudiendo estas gotas ser el origen de la creación de burbujas y ocasionar otros defectos en el material compuesto final.

Además, para los materiales fibrosos pre-impregnados, se realiza una conformación a una temperatura de calentamiento superior a la temperatura de fusión, T_f , del polímero termoplástico de la matriz de impregnación. Y, cuando los polímeros presentan una temperatura de fusión, T_f , elevada, tales como poliamidas (PA) y sus copolímeros, policarbonatos (PC), poli(tereftalato de butileno)(PBT), poliéter-imidas (PEI), poli(sulfuro de fenileno)(PPS), poliétercetonacetona (PEKK), polieteretercetonona (PEEK), poli(metacrilato de metilo)(PPMA); entonces existe un riesgo elevado de degradación de la matriz termoplástica y que el material fibroso no sea bien impregnado y se degrade durante su conformación. Ahora bien, puede ser importante, para ciertas piezas de estructura que deban resistir temperaturas elevadas, y para realizar piezas de geometría muy compleja, utilizar polímeros de impregnación que presenten temperatura de fusión elevada.

La invención tiene por tanto por objeto remediar al menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior y más particularmente resolver este problema. Para resolver este problema, se propone disminuir la temperatura de conformación del material compuesto formado por el material fibroso impregnado de la matriz de polímero termoplástico. El hecho de disminuir la temperatura de conformación permite así limitar los riesgos de degradación térmica de la matriz termoplástica y que tenga una mala impregnación del material fibroso.

La solución propuesta por la presente invención responde a todos estos criterios y es fácil de utilizar en la fabricación de estructuras complejas de tres dimensiones, como principalmente alas de avión, fuselaje de un avión, casco de un barco, largueros o alerones de un automóvil, o incluso discos de frenos, cuerpos de gato elevador o volantes de dirección, o en fundas de protección de elementos electrónicos o por último en piezas de aparatos creados para el deporte.

Para este fin, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado que comprende una etapa de impregnación de dicho material fibroso por una matriz constituida por un polímero termoplástico en estado fundido, caracterizado porque previamente a la etapa de impregnación, una etapa de inserción consiste en incorporar en dicho polímero termoplástico de impregnación, un agente lubricante que comprende al menos un oligómero o una mezcla de oligómeros, elegido entre oligómeros de éster cíclico, oligómeros de éter cíclico, oligómeros de compuesto organomineral, estando introducido dicho al menos un oligómero en dicho polímero termoplástico de impregnación fundido, en proporciones en peso comprendidas entre 0,2 y 5%.

55 Así, el oligómero, o la mezcla de oligómeros, introducido en el polímero termoplástico de impregnación en estado fundido, permite lubricar este último. El polímero termoplástico que está lubricado, debe ser posible transformarlo, o conformarlo, a una temperatura inferior a la temperatura de transformación utilizada hasta ahora para la conformación. Otra ventaja de la utilización de dicho oligómero como lubricante reside en el hecho de que permite

favorecer la humectación de las fibras de material fibroso. En efecto, la humectación de las fibras de refuerzo llega a ser total, es decir que la matriz de impregnación se extiende totalmente sobre las fibras de refuerzo y se reparte de manera homogénea sobre las fibras del material fibroso, de modo que estas no sean degradadas durante el calentamiento.

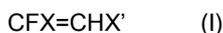
- 5 La utilización del oligómero, o de la mezcla de oligómeros, con bajo contenido en el polímero termoplástico, permite por tanto lubricar el polímero termoplástico, disminuir notablemente la temperatura de conformación del polímero y evitar cualquier riesgo de degradación de su estructura y de sus rendimientos finales. Permite además mejorar notablemente la capacidad para impregnar las fibras fundidas y sin disolventes orgánicos. Por tanto, la impregnación se facilita mucho y permite la obtención de buenos resultados, cualquiera que sea el método de impregnación utilizado. Gracias a estas dos ventajas conjugadas, los rendimientos de las fibras del material fibroso no se degradan durante la conformación del material compuesto. Por otra parte, por el efecto de la disminución de la temperatura de conformación, la presente invención permite una reducción del consumo de energía en dicha conformación.

- 10 La invención se refiere además a un material compuesto pre-impregnado que comprende fibras de refuerzo recubiertas por una matriz de polímero termoplástico, caracterizado porque la matriz de polímero termoplástico comprende un agente lubricante que contiene al menos un oligómero, o una mezcla de oligómeros, elegido entre oligómeros de éster cíclico, oligómeros de éter cíclico, oligómeros de compuestos organominerales, estando introducido dicho al menos un oligómero en dicho polímero termoplástico de impregnación fundido, en proporciones en peso comprendidas entre 0,2 y 5%.

Matriz polímera:

- 20 En cuanto a los polímeros termoplásticos que entran en la constitución de la matriz de impregnación del material fibroso, se pueden elegir, sin limitación, entre:

- polietileniminas (PEI),
- poliimididas (PI),
- 25 - poliolefinas, tales como polietileno principalmente de alta densidad, polipropileno y copolímeros de etileno y/o polipropileno,
- poliuretanos termoplásticos (TPU),
- poliésteres, tales como polihidroxialcanoatos,
- poli(metacrilato de metilo)(PPMA),
- policarbonatos (PC),
- 30 - poli(tereftalatos de etileno)(PET) o de butileno (PBT),
- poli(sulfuros de fenileno)(PPS),
- poli(cloruros de vinilo),
- polímeros de silicona o fluorosilicona,
- poli(alcohol vinílico),
- 35 - poliariléter-cetona (PAEK: *PolyArylEtherKetone*), tal como polietereter-cetona (PEEK) y polietercetona-cetona (PEKK),
- poliamidas, tales como poliamida, por ejemplo poliamida 6 (PA-6), poliamida 11 (PA-11), poliamida 12 (PA-12), poliamida 6.6 (PA-6.6), poliamida 4.6 (PA-4.6), poliamida 6.10 (PA-6.10), poliamida 6.12 (PA-6.12), poliamidas aromáticas, en particular poliftalamidas y aramida, y copolímeros de bloques, principalmente poliamida/poliéter,
- 40 - polímeros fluorados que comprenden al menos un monómero de fórmula (I):



- 45 donde X y X' designan independientemente un átomo de hidrógeno o de halógeno (en particular de flúor o cloro) o un radical alquilo perhalogenado (en particular perfluorado) y preferiblemente X=F y X'=H, tales como poli(fluoruro de vinilideno)(PVDF), preferiblemente en forma α , copolímeros de fluoruro de vinilideno con, por ejemplo, hexafluoropropileno (HFP), copolímeros de fluoroetileno/propileno (FEP), copolímeros de etileno con bien fluoroetileno/propileno (FEP), bien tetrafluoroetileno (TFE), bien perfluorometilvinil-éter (PMVE) o bien

clorotrifluoroetileno (CTFE), siendo comercializados ciertos de estos polímeros por la sociedad ARKEMA con la denominación Kynar[®],

- polímeros (o resinas) fenoxi, y
- sus mezclas,

5 y preferiblemente entre, polímeros termoplásticos que presentan una temperatura de fusión, Tf, elevada, es decir a partir de 130°C y superior, como poliamidas (PA) y sus copolímeros, poli(metacrilato de metilo)(PPMA) y sus copolímeros, policarbonatos (PC), poli(tereftalato de etileno)(PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poliéter-imidas (PEI), poli(sulfuro de fenileno)(PPS), polietercetonacetona (PEKK), polieteretercetonona (PEEK), polímeros fluorados, como poli(fluoruro de vinilideno)(PVDF), hexafluoropropileno (HFP), copolímeros de fluoroetileno/propileno (FEP), copolímeros de etileno con bien fluoroetileno/propileno (FEP), bien tetrafluoroetileno (TFE), bien perfluorometilvinil-éter (PMVE) o bien clorotrifluoroetileno (CTFE).

Los polímeros (o resinas) fenoxi son polihidroxiéteres terminados en grupos alfa-glicoles. Resultan de la reacción entre bisfenol A y epiclohidrina: su masa molecular media en masa es de 25.000 a 60.000. Son compatibles con las resinas termoendurecibles de tipo resina epoxídica.

15 Para los polímeros fluorados, se prefiere utilizar un homopolímero de fluoruro de vinilideno (VDF de fórmula $\text{CH}_2=\text{CF}_2$) o un copolímero de VDF que comprenda en peso al menos 50% en masa de VDF y al menos otro monómero copolimerizable con VDF. El contenido de VDF debe ser superior al 80% en masa, incluso mejor del 90% en masa, para asegurar una buena resistencia mecánica a la pieza de estructura, sobre todo cuando está sometida a tensiones térmicas. El comonómero puede ser un monómero fluorado elegido, por ejemplo, entre fluoruro de vinilo; 20 trifluoroetileno (VF3); clorotrifluoroetileno (CTFE); 1,2-difluoroetileno; tetrafluoroetileno (TFE); etileno-tetrafluoroetileno (ETFE); hexafluoropropileno (HFP); perfluoro(alquil-vinil)-éteres, tales como perfluoro(metil-vinil)-éter (PMVE), perfluoro(etil-vinil)-éter (PEVE) y perfluoro(propil-vinil)-éter (PPVE); perfluoro(1,3-dioxol); perfluoro(2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PDD). Preferiblemente, el comonómero eventual se elige entre clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropileno (HFP), trifluoroetileno (VF3) y tetrafluoroetileno (TFE). El comonómero puede ser también una olefina, tal como etileno o propileno. El comonómero preferido es HFP.

Para las piezas de estructura que deben resistir temperaturas elevadas, además de los polímeros fluorados, se utilizan ventajosamente según la invención los PAEK (*PolyArylEtherKetone*), tales como PEK, PEEK, PEKK, PEKEKK, etc.

30 Con relación a los procedimientos de la técnica anterior, el procedimiento de acuerdo con la invención se adapta perfectamente a los polímeros que presentan temperaturas de fusión elevadas, y más particularmente superiores a 130°C, tales como los citados anteriormente, como PPMA, poliamidas (PA), policarbonatos (PC), polímeros fluorados, PAEK, polietilenos de alta densidad, o incluso PET o PBT.

35 Ventajosamente, el polímero termoplástico que constituye la matriz de impregnación comprende al menos un oligómero, o una mezcla de oligómeros, elegido entre oligómeros de éster cíclico, oligómeros de éter cíclico y oligómeros de compuesto organomineral, estando introducido dicho al menos un oligómero en dicho polímero termoplástico de impregnación fundido, en proporciones en peso comprendidas entre 0,2 y 5%. Este oligómero, o esta mezcla de oligómeros, actúa como agente lubricante en la matriz de polímero termoplástico. Este agente lubricante no modifica nada la estructura del polímero al que se incorpora, contrariamente a los plastificantes. La temperatura de transición vítrea, Tg, y la temperatura de fusión, Tf, de la matriz de polímero termoplástico no son afectadas por la presencia del oligómero, o de la mezcla de oligómeros, y permanecen inalteradas.

40 En el sentido de la invención, un "oligómero" es un compuesto polímero de pequeño tamaño, que comprende entre 2 y 30 monómeros, es decir cuyo grado de polimerización está comprendido entre 2 y 30.

Cuando el oligómero, o mezcla de oligómeros, se elige entre los oligómeros de éster cíclico, se elige más particularmente entre:

- 45 - oligómeros de poliéster, tal como poli(tereftalato de butileno) (PBT) ciclizado, o mezclas que lo contienen, tales como resina CBT 100 comercializada, por ejemplo, por CYCLICS CORPORATION,
- lactidas, o mezclas que las contienen,
- oligómeros cíclicos de lactona, tal como por ejemplo el dímero de ϵ -caprolactona, o mezclas que los contienen,
- 50 - oligómeros de carbonato y más particularmente oligómeros de carbonato de alquileo, tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno o carbonato de butileno,
- y sus mezclas.

Las lactidas son dímeros cíclicos que comprenden dos grupos funcionales éster y se obtienen por esterificación del ácido láctico. Las lactidas existen como tres estereoisómeros. Cuando polimerizan por encima de un grado de polimerización igual a 2, polimerizan por abertura del ciclo para crear un oligómero o un polímero de ácido láctico según el grado de polimerización.

- 5 Una lactona es un monómero obtenido por esterificación y ciclización intramolecular de un hidroxiaácido. Existen dímeros o trímeros cíclicos, tal como el dímero de ϵ -caprolactona. Por encima de este grado de polimerización, la oligomerización implica una abertura de su ciclo.

Cuando el oligómero, o la mezcla de oligómeros, se elige entre los oligómeros de éter cíclico, se eligen más particularmente entre:

- 10
- oligómeros de etilenglicol,
 - oligómeros de propilenglicol, y
 - sus mezclas.

- 15 Los oligómeros de éter cíclico, denominados también poliolefina-éter o poliéter, se fabrican a partir de etilenglicol o de propilenglicol. Su oligomerización implica una abertura de su ciclo. Estos oligómeros se adaptan particularmente bien a la impregnación de fibras naturales, tales como fibras de lino, de seda principalmente de araña, de cáñamo o de sisal.

Cuando el oligómero, o la mezcla de oligómeros, se elige entre los oligómeros de compuesto organomineral, se elige más particularmente entre:

- 20
- oligómeros de silano,
 - oligómeros de siloxano, y
 - sus mezclas.

Los oligómeros de silano, de fórmula $(R_2Si)_n$, estando n comprendido entre 2 y 30, son oligómeros que pueden ser cíclicos o lineales.

- 25 Estos oligómeros de silano o de siloxano se adaptan particularmente bien a la impregnación de fibras minerales, tales como fibras de vidrio, de boro o de sílice o de carbono.

Cualquiera que sea el oligómero, o la mezcla de oligómeros, utilizado siempre debe presentar una temperatura de fusión, T_f , inferior o igual a la temperatura de fusión, T_f , de la matriz termoplástica de impregnación y una viscosidad inferior a la de la matriz termoplástica de impregnación, con el fin de que el oligómero pueda mezclarse correctamente y de manera homogénea en la matriz termoplástica fundida.

- 30 Los oligómeros utilizados se pueden fabricar a partir de componentes ciclizados, tal como por ejemplo ésteres cíclicos, éteres cíclicos o siloxanos. En cambio, en este caso, los oligómeros no son forzosamente cíclicos y pueden ser lineales.

- 35 Ventajosamente, cuando los oligómeros utilizados son cíclicos, presentan una estructura totalmente cristalina, es decir que sus moléculas están ordenadas según una disposición organizada y compacta. Dicha estructura cristalina presenta gran fluidez en estado fundido, lo que permite aumentar incluso la lubricación de la matriz termoplástica en estado fundido. Así, la resina CBT 100, el oligómero de policarbonato y ciertos oligómeros de silano son 100% cristalinos.

- 40 Si el agente lubricante no es incorporado en cantidad suficiente, entonces no permite lubricar correctamente al polímero termoplástica de la matriz. En cambio, por encima de una cierta cantidad, la matriz polímera se satura. Cuando la cantidad de oligómero es demasiado grande, incluso se produce una separación de fases en el polímero. En consecuencia, el límite superior utilizado permanece inferior al índice que provoca esta separación de fases. Así, por ejemplo en el caso particular del poli(tereftalato de butileno) ciclizado o de la resina CBT 100, las proporciones de oligómero en la matriz polímera están comprendidas preferiblemente entre 0,5 y 5% en peso, lo que es suficiente para obtener la lubricación esperada y la conservación de las propiedades físicas (mecánicas) de la matriz de polímero termoplástico y de la interfaz con el material fibroso impregnado.
- 45

La incorporación del oligómero, o de la mezcla de oligómeros, en estas proporciones no afecta a la temperatura de transición vítrea, T_g , ni a la temperatura de fusión, T_f , del polímero termoplástico, que permanecen inalteradas. La presencia del oligómero permite en cambio disminuir la temperatura de transformación, también denominada temperatura de conformación, del material fibroso impregnado.

5 En efecto, la temperatura de conformación siempre debe ser superior a la temperatura de fusión, T_f , de la matriz polímera. Ahora bien, cuando se utiliza una matriz polímera que tiene una temperatura de fusión, T_f , elevada, la temperatura de conformación, o de transformación, que es superior a la temperatura de fusión, T_f , puede degradar la matriz de polímero termoplástico. La tabla I siguiente permite demostrar que la temperatura de conformación del material compuesto se puede disminuir gracias a la presencia del oligómero, o de la mezcla de oligómeros, en la matriz polímera.

Tabla I

Matriz polímera	Temp. de conformación sin CBT 100	% de CBT	Temp. de conformación con CBT 100
Polycarbonato de calidad extrusión	300°C	0,20%	280°C
Polycarbonato de calidad extrusión	300°C	2,00%	260°C
Poliamida 6	290°C	0,50%	280°C
PBT	310°C	1,00%	290°C
PEEK	380°C	1,00%	360°C
PEI cargada	350°C	2,00%	330°C

10 Así, cuando la matriz polímera es, por ejemplo, de polycarbonato su temperatura de conformación es 300°C. Añadiendo la resina CBT 100 a la matriz, la temperatura de conformación se puede disminuir entre 260 y 280°C según las proporciones de resina CBT en la matriz de polímero termoplástico. Igualmente, cuando la matriz polímera es de polieteretercetona (PEEK), la temperatura de transformación es 380°C y se disminuye hasta 360°C cuando se añade resina CBT hasta 1% en peso a la matriz.

15 Se observará aquí, que el poli(tereftalato de butileno) ciclizado, y las mezclas que lo contienen, tales como la resina CBT 100 comercializada por CYLICS CORPORATION, son ciertamente conocidos y utilizados como plastificantes en matrices polímeras. Además, se podrá, basándose en el documento WO2010/046606 presentado por la sociedad solicitante, que utiliza dicho plastificante en una matriz polímera para aumentar su flexibilidad, disminuir su temperatura de transición vítrea, T_g , aumentar su maleabilidad y/o su extensibilidad. La utilización del plastificante, permite además realizar materiales compuestos fuertemente cargados de por ejemplo nanotubos de carbono, NTC.

20 Igualmente, el documento WO2010/072975 describe la utilización de fibras de polietercetona (PEKK) en las que están dispersos nanotubos de carbono gracias a la utilización de agente dispersante que se puede elegir entre plastificantes, tales como poli(tereftalato de butileno) ciclizado, y las mezclas que lo contienen, tales como resina CBT 100.

25 En el caso de la presente invención, se trata de un procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado en el que el poli(tereftalato de butileno) ciclizado, y las mezclas que lo contienen, y más generalmente los oligómeros anteriormente citados, se utilizan según la cantidad definida anteriormente, que permite no provocar una separación de fases en la matriz de polímero termoplástico. Esta elección permite la obtención de un lubricante que proporciona una disminución notable de la temperatura de conformación del polímero sin cambiar sus propiedades físicas y en particular sin disminuir su temperatura de transición vítrea, T_g .

30 Etapa de inserción

La inserción del oligómero, o de la mezcla de oligómeros, en el polímero termoplástico se realiza ventajosamente por vía fundida, bien por mezclamiento, bien por extrusión. El oligómero se incorpora en la matriz termoplástica fundida. El oligómero no necesita estar fundido antes de su incorporación puesto que tiene una temperatura de fusión inferior a la de la matriz termoplástica. Funde entonces cuando se pone en contacto con la matriz termoplástica. La matriz

35 termoplástica en estado fundido así como el oligómero, o la mezcla de oligómeros, se introducen en un dispositivo con fuerte cizallamiento para que se mezclen. Dicho dispositivo es, por ejemplo, un extrusor de doble tornillo corrotatorios o un co-mezclador que comprende un rotor provisto de aletas adaptadas para cooperar con los dientes montados en un estátor. La mezcla se recupera después de transformación de la materia fundida, por ejemplo, en forma de una banda.

40 Ejemplos de co-mezcladores utilizables de acuerdo con la invención son co-mezcladores BUSS[®] MDK 46 y los de la serie BUSS[®] MKS o MX, comercializados por la sociedad BUSS AG, que están todos constituidos por un eje de tornillo provisto de aletas, dispuesto en una funda calefactora constituida eventualmente de varias partes y cuya pared interna está provista de dientes de mezclamiento adaptados para cooperar con las aletas para producir un

cizallamiento de la materia mezclada. El eje es sometido a rotación y está provisto de un movimiento de oscilación en la dirección axial por un motor.

Esta operación de mezclamiento o de extrusión se realiza a una temperatura que provoque el reblandecimiento o la fusión del termoplástico y por tanto del oligómero, cuya temperatura de fusión es inferior.

- 5 El polímero termoplástico que contiene el oligómero, o la mezcla de oligómeros, puede ser utilizado para la etapa de impregnación del material fibroso.

Sin embargo, antes de esta etapa de impregnación, se puede añadir además un aditivo que permita mejorar incluso la lubricación de la matriz polímera. Según otra característica de la invención, este aditivo está constituido ventajosamente por cargas tales como partículas conductoras de la electricidad o del calor.

- 10 Las cargas utilizadas como aditivo de acuerdo con la invención, son por ejemplo polvo de metal, o nanocargas de origen carbónico, o nanotubos de carburo de silicio, de carbonitruro de boro, de nitruro de boro o de silicio. Preferiblemente se utilizan nanocargas de origen carbónico como, por ejemplo, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, negro de carbono o grafenos, fibrillas, grafitos o una mezcla de ellos en todas las proporciones. Estas nanocargas están en forma de polvo y pueden ser introducidas en la matriz termoplástica de impregnación.

- 15 Preferiblemente se utilizan nanotubos de carbono. Cabe recordar que por nanotubos de carbono, NTC, se entiende uno o varios tubos huecos con una o varias paredes de composición gráfica o láminas de grafeno, coaxiales, o lámina de grafeno enrollada. Este o estos tubos, frecuentemente "que están destapados", es decir abiertos por un extremo, se asemejan a varios tubos de rejillas dispuestos coaxialmente; en corte transversal los NTC se presentan en forma de anillos concéntricos. El diámetro externo de los NTC es de 2 a 50 nm. Se habla de nanotubos de carbono de una sola pared (en inglés: *Single Walled Carbon Nanotubes* o SWNT) o nanotubos de carbono de múltiples paredes (en inglés: *Multi Walled Carbon Nanotubes* o MWNT).
- 20

- Para la introducción de estas cargas conductoras como aditivo en la matriz termoplástica de impregnación, se procede de la forma siguiente: se disponen las cargas minerales en forma de polvo directamente en el polímero termoplástico fundido, antes o después de la incorporación del oligómero. El mezclamiento o la extrusión permite a
- 25
- continuar asegurar un reparto homogéneo de las cargas en la matriz.

Ventajosamente, se utiliza preferiblemente los NTC como aditivo pues, además de mejorar la lubricación, permiten también disipar el calor generado por el cizallamiento provocado durante la conformación del material compuesto.

- Los nanotubos de carbono se introducen en la matriz termoplástica de impregnación en proporciones comprendidas entre 1 y 100 ppm. Estas proporciones corresponden a un porcentaje ponderal mínimo del orden de 0,01% con
- 30
- relación al peso de la matriz termoplástica que contiene el oligómero.

Etapas de impregnación:

- Las fibras del material fibroso pueden ser impregnadas de diferentes maneras. En efecto, gracias a la presencia del oligómero en la matriz termoplástica de impregnación, la humectación de las fibras se mejora considerablemente, el termoplástico se reparte mucho mejor alrededor de las fibras, de modo que llega a ser posible utilizar cualquier
- 35
- método de impregnación sin restricción.

- Así, un primer método de impregnación consiste en hacer pasar el material fibroso por un baño fundido de la matriz termoplástica de impregnación que contenga el oligómero y al que se ha añadido eventualmente NTC. El material se impregna entonces de la mezcla. A continuación, se enfría el material fibroso, y luego se le puede dar la forma deseada. Cuando los sustratos fibrosos tienen forma de banda o napa, pueden hacerse circular por el baño de
- 40
- polímero fluido, por ejemplo, líquido que contiene el aditivo NTC.

Por "fluido" se entiende, en el sentido de la invención, un medio que se vierte por su propio peso y que no tiene forma propia (contrariamente a un sólido), como un líquido que puede ser más o menos viscoso o un polvo puesto en suspensión en un gas (por ejemplo, aire) conocido generalmente por la expresión "lecho fluidizado".

- Otro método, en continuo, tal como el descrito en la solicitud de patente WO2011/030052 consiste en conformar la
- 45
- matriz termoplástica que contiene el oligómero, o la mezcla de oligómeros, a la que se ha añadido NTC, en forma de fibras. Esta segunda serie de fibras se pone en contacto con la primera serie de fibras que constituyen el material fibroso, denominada también fibras de refuerzo. Las dos series de fibras así en contacto se calientan entonces y luego se someten a uno o varios calandrados para darles forma, por ejemplo, de banda o napas.

- Un tercer método consiste en realizar un depósito directo por extrusión de un flujo de la matriz termoplástica-oligómero, a la que se ha añadido eventualmente NTC, sobre el material fibroso que se presenta en forma de napa o banda o trenza. Además, se pueden realizar uno o varios calandrados, entre cilindros calefactores, para obtener
- 50
- capas o bandas que presenten un excelente estado de la superficie.

La impregnación del sustrato fibroso se puede realizar igualmente siguiendo un procedimiento de impregnación en lecho fluidizado, en el que la composición polímera, es decir la matriz termoplástica que contiene el oligómero, o la mezcla de oligómeros, a la que se ha añadido eventualmente NTC, se encuentra en estado de polvo. El polvo se pone en suspensión en un gas (por ejemplo, aire) y el material fibroso se pone en circulación en este baño de lecho fluidizado. Esta impregnación se realiza manteniendo el lecho fluidizado a una temperatura al menos igual a la temperatura de fusión del polímero termoplástico de impregnación. A continuación, se puede secar el material fibroso así impregnado.

El calentamiento de la matriz de impregnación se puede realizar, por ejemplo, por medio de una radiación infrarroja. Igualmente se puede realizar por inducción o por microondas. Este último modo de calentamiento se adapta particularmente bien en presencia de cargas, tales como nanotubos de carbono, NTC, pues este modo de calentamiento favorece el calentamiento del núcleo y permite la obtención de un mejor reparto/dispersión de los NTC en el seno del material, lo que conduce a una mejor homogeneidad de las propiedades físico-químicas y en consecuencia a mejores propiedades generales en el producto final.

La etapa de impregnación se asocia ventajosamente a una conformación del material compuesto formado por el material fibroso impregnado de la matriz termoplástica. Para ello, el material incluso caliente se dispone en uno o varios dispositivos de conformación sucesivos y luego, una vez conformado, se deja enfriar hasta la temperatura ambiente.

La conformación se puede realizar, por ejemplo, por uno o varios dispositivos de calandrado sucesivos. La conformación se puede realizar igualmente por extrusión para crear perfiles de forma un poco más compleja. También se puede realizar por termoconformación para crear piezas tridimensionales de forma compleja por medio de un molde en el que se coloca el material reblandecido. Dichas piezas termoconformadas se destinan, por ejemplo, a formar fundas de protección de elementos electrónicos o piezas complejas de máquinas o piezas de carrocerías de automóviles, etc...

Una vez el material compuesto pre-impregnado conformado y enfriado a temperatura ambiente, es posible someterlo a un recocido con el fin de estabilizar su estructura.

Gracias al procedimiento que acaba de ser descrito, es posible obtener un material fibroso muy bien impregnado y crear piezas tridimensionales de forma compleja que no presentan defectos.

Material fibroso:

Las fibras que constituyen el material fibroso pueden ser fibras de origen mineral, tales como fibras de carbono o fibras de vidrio, o bien fibras de origen orgánico, tales como fibras a base de polímero termoplástico o termoendurecible, o bien incluso fibras de origen vegetal. También se pueden utilizar fibras de Kevlar o fibras de aramida. Cada una de estas fibras de constitución se puede utilizar sola o en mezcla.

Los polímeros que entran en la constitución de fibras termoplásticas son ilustrados en la lista dada a propósito de la matriz polímera antes descrita.

Los polímeros que entran en la constitución de fibras termoendurecibles se eligen entre: poliésteres insaturados, resinas epoxídicas, ésteres vinílicos, resinas fenólicas, poliuretanos, cianoacrilatos y poliimididas, tales como resinas de bis-maleimida, aminoplastos (resultantes de la reacción de una amina, tal como melamina, con un aldehído, tal como glioxal o formaldehído) y sus mezclas.

Por polímeros termoendurecibles o incluso "resinas termoendurecibles", se entiende un material generalmente líquido a temperatura ambiente, o con bajo punto de fusión, que es susceptible de ser endurecido, generalmente en presencia de un endurecedor, bajo el efecto del calor, de un catalizador o de una combinación de los dos, para obtener una resina termoendurecida. Dicha resina está constituida por un material que contienen cadenas polímeras de longitud variable unidas entre sí por enlaces covalentes, de manera que formen un retículo tridimensional. En cuanto a sus propiedades, esta resina termoendurecible es infusible e insoluble. Puede reblandecerse calentándola por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g) pero, una vez que se le ha conferido una forma, no puede volver posteriormente a su forma por calentamiento.

Los poliésteres insaturados que resultan de la polimerización por condensación de ácidos dicarboxílicos que contienen un compuesto insaturado (tal como anhídrido maleico o ácido fumárico) y glicoles, tales como propilenglicol, se endurecen generalmente por dilución en un monómero reactivo, tal como estireno, y luego por reacción de este último con las insaturaciones presentes en estos poliésteres, generalmente con ayuda de peróxidos o de un catalizador, en presencia de sales de metales pesados o de una amina o incluso con ayuda de un fotoiniciador, una radiación ionizante o una combinación de estas diferentes técnicas.

Los ésteres vinílicos comprenden los productos de la reacción de epóxidos con ácido (met)acrílico. Pueden ser endurecidos después de disolución en estireno (de modo similar a las resinas de poliésteres) o con ayuda de peróxidos orgánicos.

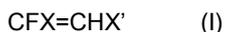
- 5 Las resinas epoxídicas están constituidas por materiales que contienen uno o varios grupos oxiranos, por ejemplo de 2 a 4 funciones oxirano por molécula. En el caso en el que sean polifuncionales, estas resinas pueden estar constituidas por polímeros lineales portadores de grupos epoxi terminales, o cuyo esqueleto comprende grupos epoxi, o incluso cuyo esqueleto lleva grupos epoxi colgantes. Generalmente, necesitan como agente endurecedor un anhídrido de ácido o una amina.
- 10 Estas resinas epoxídicas pueden resultar de la reacción de epíclorhidrina con un bisfenol, tal como bisfenol A. Como variante se puede tratar de alquil- y/o alquénil-glicidil-éteres o -ésteres; poliglicidil-éteres de mono- y poli-fenoles eventualmente sustituidos, principalmente poliglicidil-éteres de bisfenol A; poliglicidil-éteres de polioles; poliglicidil-éteres de ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos; poliglicidil-ésteres de ácidos policarboxílicos; poliglicidil-éteres de novolaca. Incluso como variante, se puede tratar de productos de la reacción de epíclorhidrina con aminas aromáticas o derivados de glicidilo de mono- o di-aminas aromáticas. Igualmente se pueden utilizar en la presente invención epóxidos cicloalifáticos y preferiblemente diglicidil-éteres de bisfenol A (o DGEBA), F o A/F.
- 15 Entre los endurecedores o reticulantes, se pueden utilizar productos de tipo di-amina o tri-amina funcional utilizados en cantidades que van de 1 a 5%.
- 15 Para las temperaturas de calentamiento de las fibras termoendurecibles, se habla de temperaturas de fusión o de reblandecimiento, que son del orden de 50°C a 80°C, típicamente 60°C.
- Después de la adición de un endurecedor (o reticulante), la temperatura de fusión o de reblandecimiento se aumenta entonces hasta entre 100°C y 150°C, típicamente 120°C.
- 20 El calentamiento a la temperatura de fusión, T_f , está asociado a una conformación del material compuesto final por medio de un dispositivo, por ejemplo, de calandrado, extrusión o termoconformación.
- 25 En cuanto a las fibras minerales que pueden entrar en la constitución del material fibroso, son principalmente fibras de carbono, de vidrio, de boro, de sílice, fibras naturales como lino, seda principalmente de araña, cáñamo y sisal. Estas fibras se pueden utilizar puras, tratadas o bien recubiertas de una capa de recubrimiento, con el fin de facilitar la adherencia/impregnación de la matriz de polímero termoplástico o su manipulación antes de la impregnación por fusión de este polímero.
- 30 Se pueden mezclar fibras orgánicas con fibras minerales para formar fibras de material fibroso, que son destinadas a ser impregnadas de polímero después de la fusión de la matriz de polímero termoplástico. En este caso se elegirá naturalmente fibras orgánicas, es decir fibras de polímero cuya temperatura de fusión es superior a la temperatura de fusión, T_f , de la matriz de polímero termoplástico que se funde. Así, no hay ningún riesgo de fusión para las fibras orgánicas de constitución del material fibroso.
- El material fibroso realizado con el procedimiento se obtiene ventajosamente con 50% de fibras minerales y 50% de fibras de polímero orgánico termoplástico o termoendurecible, preferiblemente con 30% de fibras minerales y 70% de fibras de polímero orgánico termoplástico o termoendurecible.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado que comprende una etapa de impregnación de dicho material fibroso por una matriz constituida por un polímero termoplástico en estado fundido, caracterizado porque previamente a la etapa de impregnación se realiza una etapa de inserción que consiste en incorporar en dicho polímero termoplástico de impregnación un agente lubricante que comprende al menos un oligómero, o una mezcla de oligómeros, elegido entre oligómeros de éster cíclico, oligómeros de éter cíclico, oligómeros de compuesto organomineral, y porque dicho al menos un oligómero se introduce en dicho polímero termoplástico de impregnación fundido, en proporciones en peso comprendidas entre 0,2 y 5%.
2. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando dicho al menos un oligómero se elige entre los oligómeros de éster cíclico, se elige más particularmente entre:
- oligómeros de poliéster cíclico, tales como poli(tereftalato de butileno) ciclizado o mezclas que lo contienen,
 - lactidas,
 - oligómeros cíclicos de lactona,
 - oligómeros de carbonatos de alquileo, elegidos entre carbonato de etileno, carbonato de propileno o carbonato de butileno, y
 - sus mezclas.
3. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando dicho al menos un oligómero se elige entre los oligómeros de éter cíclico, se elige más particularmente entre:
- oligómeros de etilenglicol,
 - oligómeros de propilenglicol, y
 - sus mezclas.
4. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando dicho al menos un oligómero se elige entre los oligómeros de compuesto organomineral, se elige más particularmente entre:
- oligómeros de silano,
 - oligómeros de siloxano, y
 - sus mezclas.
5. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho al menos un oligómero presenta una temperatura de fusión, Tf, inferior o igual a la de dicho polímero termoplástico de impregnación y una viscosidad inferior a la de dicho polímero termoplástico de impregnación.
6. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en el momento de la etapa de inserción, dicho polímero termoplástico de impregnación se calienta a una temperatura al menos igual a su temperatura de fusión, y dicho al menos un oligómero se incorpora a dicho polímero termoplástico de impregnación por mezclado o extrusión.
7. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la etapa de impregnación se realiza según un método elegido entre los métodos siguientes:
- paso de dicho material fibroso por un baño fundido de dicho polímero termoplástico de impregnación,
 - depósito por extrusión de un flujo de dicho polímero termoplástico de impregnación sobre dicho material fibroso,
 - impregnación por paso de dicho material fibroso por un lecho fluidizado de partículas de dicho polímero termoplástico de impregnación, o
 - puesta en contacto de dicho polímero termoplástico de impregnación que se presenta en forma de fibras con las fibras de material fibroso, y luego calentamiento del conjunto.

8. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los polímeros termoplásticos que entran en la constitución de dicho polímero termoplástico de impregnación se eligen entre:

- polietileniminas (PEI),
- 5 - poliimididas (PI),
- poliolefinas, tales como polietileno principalmente de alta densidad, polipropileno y copolímeros de etileno y/o polipropileno,
- poliuretanos termoplásticos (TPU),
- poliésteres, tales como polihidroxicanoatos,
- 10 - poli(metacrilato de metilo) (PPMA),
- policarbonatos (PC),
- poli(tereftalatos de etileno) (PET) o de butileno (PBT),
- poli(sulfuros de fenileno) (PPS),
- poli(cloruros de vinilo),
- 15 - polímeros de silicona o fluorosilicona,
- poli(alcohol vinílico),
- poliariéter-cetonas (PAEK: *PolyArylEtherKetone*), tal como polietereter-cetona (PEEK) y polietercetona-cetona (PEKK),
- poliamidas, tales como poliamida, tal como poliamida 6 (PA-6), poliamida 11 (PA-11), poliamida 12 (PA-12), poliamida 6.6 (PA-6.6), poliamida 4.6 (PA-4.6), poliamida 6.10 (PA-6.10), poliamida 6.12 (PA-6.12), poliamidas aromáticas, en particular poliftalamidas y aramida, y copolímeros de bloques, principalmente poliamida/poliéter,
- 20 - polímeros fluorados que comprenden al menos un monómero de fórmula (I):



25 donde X y X' designan independientemente un átomo de hidrógeno o de halógeno (en particular de flúor o cloro) o un radical alquilo perhalogenado (en particular perfluorado) y preferiblemente X=F y X'=H, tales como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), preferiblemente en forma α , copolímeros de fluoruro de vinilideno (PVDF), preferiblemente en forma α , los copolímeros de fluoruro de vinilideno con, por ejemplo, hexafluoropropileno (HFP), copolímeros de fluoroetileno/propileno (FEP), copolímeros de etileno con bien fluoroetileno/propileno (FEP), bien tetrafluoroetileno (TFE), bien perfluorometilvinil-éter (PMVE) o bien clorotrifluoroetileno (CTFE),

- 30 - polímeros (o resinas) fenoxi,
- sus mezclas,

y preferiblemente entre, los polímeros termoplásticos que presentan una temperatura de fusión, Tf, elevada, es decir a partir de 130°C y superior, como poliamidas (PA) y sus copolímeros, poli(metacrilato de metilo) (PPMA) y sus copolímeros, policarbonatos (PC), poli(tereftalatos de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poliéterimididas (PEI), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), polietercetona-cetona (PEKK), polieteretercetona (PEEK), polímeros fluorados, como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), hexafluoropropileno (HFP), copolímeros de fluoroetileno/propileno (FEP), copolímeros de etileno con bien fluoroetileno/propileno (FEP), bien tetrafluoroetileno (TFE), bien perfluorometilvinil-éter (PMVE) o bien clorotrifluoroetileno (CTFE).

9. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la etapa de impregnación, que consiste en calentar dicho polímero termoplástico de impregnación a su temperatura de fusión, se asocia a una conformación del material compuesto formado por dicho material fibroso y dicho polímero termoplástico de impregnación.

10. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en el momento de la etapa de inserción de dicho oligómero, se dispone además en el polímero termoplástico fundido, un aditivo constituido por cargas minerales conductoras en forma de polvo, elegidas entre: 45 polvo de metal, o nanotubos de carburo de silicio, carbonitruro de boro, nitruro de boro o silicio o nanocargas de

origen carbónico, tales como nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, negro de carbono, grafenos, fibrillas, grafitos o sus mezclas.

11. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado según la reivindicación 10, caracterizado porque las cargas minerales conductoras utilizadas como aditivo son nanotubos de carbono.

5 12. Procedimiento de fabricación de un material fibroso pre-impregnado según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicho polímero termoplástico de impregnación se calienta por medio de una radiación infrarroja, por inducción o por microondas.

10 13. Material compuesto pre-impregnado que comprende fibras de refuerzo recubiertas por una matriz de polímero termoplástico, caracterizado porque la matriz de polímero termoplástico comprende un agente lubricante que contiene al menos un oligómero, o una mezcla de oligómeros, elegido entre oligómeros de éster cíclico, oligómeros de éter cíclico, oligómeros de compuesto organomineral, estando introducido dicho al menos un oligómero, o mezcla de oligómeros, en dicho polímero termoplástico en proporciones en peso comprendidas entre 0,2 y 5%.