

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 060**

51 Int. Cl.:

<b>B29B 15/10</b>	(2006.01)
<b>B29C 70/48</b>	(2006.01)
<b>B29B 15/12</b>	(2006.01)
<b>D06M 15/55</b>	(2006.01)
<b>B29K 105/00</b>	(2006.01)
<b>B29B 13/02</b>	(2006.01)
<b>B29C 70/30</b>	(2006.01)
<b>B29C 70/02</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/10</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/24</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2010 PCT/FR2010/050892**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2010 WO10130930**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2010 E 10727774 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 2430081**

54 Título: **Sustrato fibroso, procedimiento de fabricación y utilización de un sustrato fibroso de este tipo**

30 Prioridad:

**12.05.2009 FR 0953135**  
**20.08.2009 US 235475 P**  
**31.12.2009 FR 0959684**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GAILLARD, PATRICE y**  
**KORZHENKO, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 688 060 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**

Sustrato fibroso, procedimiento de fabricación y utilización de un sustrato fibroso de este tipo

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un sustrato fibroso.

5 Por sustrato fibroso se entienden los tejidos, fieltros, los materiales no tejidos, que se pueden presentar en forma de bandas, entramados, trenzas, mechas o trozos.

Un sustrato fibroso comprende una asociación de una o varias fibras. Cuando las fibras son continuas, su asociación constituye tejidos. Cuando las fibras son cortas, su asociación constituye un sustrato de tipo fieltro o no tejido.

Las fibras capaces de constituir un sustrato fibroso pueden ser fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras a base de polímeros, fibras vegetales solas o mezcladas.

10 Entre las fibras a base de polímero se pueden citar las fibras de polímero orgánico tales como las fibras de polímero termoplástico o las fibras de polímero termoendurecible.

15 La presente invención tiene interés por materiales compuestos ligeros que permitan la fabricación de piezas mecánicas que tengan una estructura capaz de ser de 3 dimensiones y que posean propiedades de buena resistencia mecánica, térmica y ser capaces de evacuar las cargas electrostáticas, es decir propiedades compatibles con la fabricación de piezas en el sector mecánico, aeronáutico y náutico.

20 Es conocido el utilizar tejidos refractarios preimpregnados con 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 sector de la aeronáutica o del automóvil. Se podrá hacer referencia a la patente europea nº 0 398 787 que describe una capa de protección térmica que comprende un tejido refractario, destinado a proteger el cilindro de una cámara de un motor estatorreactor. Además de la complejidad de realización de esta capa de protección térmica, el tejido refractario embutido en esta capa no cumple más que la función de escudo térmico.

25 Después de algunos años, se ha recurrido igualmente a fibras compuestas para fabricar especialmente diversas piezas aeronáuticas o del automóvil. Estas fibras compuestas que se caracterizan por buenas resistencias termodinámicas y químicas están constituidas por un refuerzo filamentario que forma una armadura destinada a repartir los esfuerzos de resistencia a la tracción, la flexión o a la compresión, a conferir en ciertos casos una protección química al material y a darle su forma.

30 Se podrá hacer referencia, por ejemplo, a la solicitud de patente FR 07 04620 publicada con el nº 2 918 081 el 02 de enero 2009, que describe un procedimiento de impregnación de fibras continuas con una matriz polimérica compuesta que contiene un polímero termoplástico.

Los procedimientos de fabricación de piezas compuestas a partir de estas fibras revestidas comprenden diversas técnicas tales como, por ejemplo, el moldeo por contacto, el moldeo por proyección, el drapeado en autoclave o el moldeo a baja presión.

35 Una técnica para realizar piezas huecas es la denominada de enrollamiento filamentario, que consiste en impregnar fibras secas con una resina, después enrollarlas sobre un mandrín formado por armaduras, y de forma adaptada a la pieza a 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, después a prensarla en un molde con el fin de consolidar el compuesto estratificado obtenido.

40 Se han emprendido investigaciones con el fin de optimizar la composición de la resina de impregnación de manera que sea suficientemente líquida para impregnar las fibras, pero sin que se originen fugas cuando se retiran las fibras del baño.

45 Así, se ha propuesto una composición de impregnación que contiene una resina termoendurecible (tal como una resina epoxídica, por ejemplo, el diglicidiléter de bisfenol A, asociada a un agente endurecedor) combinada con un agente particular, regulador de la reología, miscible con dicha resina, de tal manera que la composición tenga un comportamiento newtoniano a alta temperatura (40 a 150°C). El agente regulador de la reología es preferentemente un polímero de bloques que comprende al menos un bloque compatible con la resina, tal como un homopolímero de metacrilato de metilo o un copolímero de metacrilato de metilo con especialmente dimetilacrilamida, un bloque incompatible con la resina, constituido por ejemplo por monómeros de 1,4-butadieno o acrilato de n-butilo y, eventualmente, un bloque de poliestireno. Como variante, el agente regulador de la reología puede comprender dos bloques incompatibles entre si y con la resina, tales como un bloque de poliestireno y un bloque de 1,4-polibutadieno.

50 Si esta solución permite remediar efectivamente los inconvenientes de la técnica anterior en razón del carácter newtoniano de la composición y de su viscosidad, adaptada al recubrimiento a temperatura elevada, así como de su

carácter pseudoplástico a baja temperatura, está limitada a la obtención de materias compuestas a base de resina termoendurecible.

Otra solución que emplea una composición de revestimiento termoplástico, consiste en revestir las fibras con una poliéteréter cetona (PEEK), con poli(sulfuro de fenileno) (PPS) o con polifenilsulfona (PPSU), por ejemplo.

- 5 La técnica descrita en esta solicitud de patente permite obtener fibras continuas, impregnadas con una matriz polimérica compuesta, es decir fibras revestidas con un polímero termoplástico que contiene NTC. Estas fibras impregnadas pueden ser utilizadas directamente o en forma de tejido constituido por una red bidireccional de fibras impregnadas. Las fibras se pueden utilizar para la fabricación de tejidos que entran en la composición de placas compuestas.
- 10 Hasta hoy en día, ninguna solución propone un material distinto a los materiales fabricados a partir de fibras preimpregnadas y, eventualmente, tejidas después de la impregnación, como alternativa del metal para la realización de piezas con estructura de engranaje, en particular móviles, con objeto de aligerarlas al mismo tiempo que las confiere una resistencia mecánica comparable a las realizadas con piezas de estructura metálica, y/o de asegurar una protección térmica y/o de asegurar la evacuación de cargas electrostáticas.
- 15 Por lo tanto, se siente la necesidad de tener un material ligero que asegure una resistencia mecánica comparable al metal, procurando un aumento de la resistencia eléctrica y/o térmica de la pieza mecánica realizada, con objeto de asegurar la evacuación del calor y/o de la carga electrostática, para la realización sencilla de cualquier estructura mecánica en 3D, especialmente para el automóvil, la aeronáutica y el sector náutico.
- 20 Se podrá hacer referencia al estado de la técnica constituido por el documento FR 2 562 467. Este documento describe la fabricación de un material compuesto por recubrimiento de una mecha de fibras, en particular de vidrio, impregnadas a fondo con un fino polvo de poliamida 6, por medio de una funda ligera de poliamida 12; este recubrimiento se hace por extrusión, después por secado al aire ambiental. No obstante, en este documento no se ha previsto la adición de polvo conductor, tal como un polvo de nanotubos de carbono con objeto de mejorar las propiedades mecánicas y/o térmicas y/o eléctricas de una pieza mecánica a base de este material compuesto.
- 25 Igualmente, se podrá hacer referencia al estado de la técnica constituido por el documento WO2007/044889. Este documento describe un material compuesto de fricción que comprende una esterilla de fibras afelpadas no tejidas, una matriz de resina y nanotubos de carbono introducidos en una cantidad muy pequeña para mejorar las propiedades de fricción del material. Este material se ha previsto para aplicaciones en las cuales las piezas son piezas de fricción como, por ejemplo, discos de freno, discos de embrague. Las NTC representan aproximadamente entre 0,004 y 0,08 partes en volumen del material compuesto de fricción, así realizado. No se describe ni se sugiere información alguna sobre la tasa en peso de NTC en relación al peso del polímero. Se trata de una esterilla de fibras afelpadas no tejidas, es decir de un material no tejido obtenido por medio de una técnica específica adaptada a la realización de piezas de fricción, impregnada con una resina, y en la cual se introducen los NTC, sin información sobre la tasa en relación al polímero.
- 30
- 35 Igualmente, también se podrá hacer referencia al estado de la técnica constituido por el documento WO2009/007617 considerado como el estado de la técnica más reciente. Este documento describe un procedimiento de impregnación de fibras continuas con una matriz polimérica compuesta que contiene un polímero termoplástico y nanotubos de carbono. El procedimiento se refiere a la impregnación de fibras continuas. Las fibras se presentan en forma de hilos unidireccionales o, después de una etapa de tejido, en forma de tejido constituido por una red bidireccional de fibras.
- 40 Este documento no describe ni sugiere un procedimiento de fabricación de un sustrato fibroso que comprenda una asociación de una o varias fibras continuas como los tejidos o una asociación de fibras cortas como los fieltros y los materiales no tejidos, que se pueden presentar en forma de bandas, entramados, trenzas, mechas, trozos, preimpregnado con un polímero orgánico o con una mezcla de polímeros orgánicos que contienen nanotubos de carbono (NTC), que permite tener una mejor dispersión/reparto de los NTC en el seno del sustrato, lo que conduce a
- 45 una mejor homogeneidad de las propiedades fisicoquímicas y, por consiguiente, con mejores propiedades globales del producto final.
- En este documento no se describe un sustrato fibroso que constituya fieltros o materiales no tejidos, impregnados con un polímero orgánico o mezclado con polímeros que contienen nanotubos de carbono, en el cual los nanotubos de carbono representan de 0,1 a 30% y preferentemente de 0,3 a 15% en peso del polímero orgánico o de la
- 50 mezcla.
- La firma solicitante ha tratado de realizar un material que preferentemente pueda ser a la vez ligero y mecánicamente resistente, servir de escudo térmico, lo cual se busca especialmente durante la entrada de las aeronaves en la atmósfera, y adaptado para la evacuación de las cargas electrostáticas, con un procedimiento de fabricación sencillo.
- 55 La solución propuesta por la presente invención responde a todos estos criterios y es fácil de utilizar en la fabricación de piezas que tienen una estructura de tres dimensiones como especialmente las alas de avión, el

fuselaje de un avión, el casco de un barco, los alerones o “spoilers” de un automóvil o también los discos de frenos, el cuerpo de cilindro o los volantes de dirección.

5 A este efecto, la invención propone un procedimiento de fabricación de un sustrato fibroso en el cual el sustrato fibroso comprende una asociación de una o varias fibras continuas como los tejidos, o una asociación de fibras cortas como los fieltros y los materiales no tejidos, pudiendo presentarse en forma de bandas, entramados, trenzas, mechas, trozos, principalmente caracterizado por que comprende:

- la impregnación de dicho sustrato fibroso con un polímero orgánico o una mezcla de polímeros orgánicos que contienen nanotubos de carbono (NTC), después

10 - el calentamiento de dicho sustrato fibroso impregnado hasta una temperatura de reblandecimiento del polímero, efectuándose el calentamiento por microondas o por inducción.

15 Se ha observado, de forma sorprendente, que el calentamiento por microondas o inducción se adapta particularmente bien en presencia de cargas conductoras en el sustrato tales como nanotubos de carbono en el sustrato preimpregnado, puesto que entonces se obtiene una mejor dispersión/reparto de los NTC en el seno del sustrato, que conduce a una mejor homogeneidad de las propiedades fisicoquímicas y, por consiguiente, a mejores propiedades globales del producto final.

20 El sustrato fibroso obtenido por el procedimiento según la invención comprende una asociación de una o varias fibras continuas como los tejidos, o una asociación de fibras cortas como los fieltros y los materiales no tejidos, pudiendo presentarse en forma de bandas, entramados, trenzas, mechas, preimpregnada con un polímero orgánico o una mezcla de polímeros orgánicos que contienen nanotubos de carbono (NTC), obtenida por el procedimiento de la invención.

El procedimiento conforme a la invención está particularmente adaptado para la preparación de sustratos constituidos por fibras cortas.

25 Los sustratos fibrosos obtenidos por el procedimiento según la invención comprende una asociación de una o varias fibras que constituyen fieltros o materiales no tejidos que se pueden presentar en forma de bandas, entramados, trenzas, mechas, trozos, preimpregnada con un polímero orgánico o una mezcla de polímeros orgánicos que contienen nanotubos de carbono (NTC), en los cuales los nanotubos de carbono representan 0,1 a 30% y preferentemente 0,3 a 15% en peso del polímero orgánico o de la mezcla de polímeros orgánicos.

30 La impregnación del sustrato fibroso se puede hacer colocando este sustrato fibroso en un baño de polímero orgánico fluido, que contiene los nanotubos de carbono. En el sentido de la invención se entiende por “fluido” un medio que fluye por su propio peso y que no tiene forma propia (a la inversa de un sólido), como un líquido que puede ser más o menos viscoso o un polvo suspendido en un gas (aire, por ejemplo), conocido generalmente por el vocablo “lecho fluidizado”.

35 Por polímero orgánico se entienden los polímeros termoplásticos. Los sustratos fibrosos obtenidos por el procedimiento según la invención están adaptados particularmente bien para la realización de piezas de dos o tres dimensiones, preferentemente para la realización de piezas en tres dimensiones.

La utilización de sustratos fibrosos para la realización de piezas en tres dimensiones puede emplear, por ejemplo, las etapas siguientes:

- los sustratos fibrosos se preimpregnan con una composición que contiene un polímero orgánico termoplástico o una mezcla de polímeros orgánicos termoplásticos y los NTC;

40 - estos sustratos fibrosos preimpregnados con polímero y NTC se disponen sobre una preforma de forma arbitraria y de forma que se superponen al menos en parte hasta la obtención del grosor deseado,

- a continuación, se calientan hasta la temperatura de reblandecimiento del polímero,

- después del enfriamiento se retira la preforma.

Los sustratos fibrosos se pueden disponer, por ejemplo, por medio de un robot.

45 El sustrato fibroso obtenido por el procedimiento según la invención se puede utilizar para la fabricación de piezas en tres dimensiones, utilizando, por ejemplo, una de las técnicas conocidas siguientes:

- inyección a baja presión (R.T.M) o,

- la técnica de pultrusión o también,

- la técnica del enrollamiento filamentario.

Los sustratos obtenidos por el procedimiento según la invención se pueden utilizar para la fabricación de piezas mecánicas en 3D, especialmente alas de avión, el fuselaje de un avión, el casco de un barco, los alerones o "spoiler" de un automóvil o los discos de frenos o también el cuerpo de cilindro o los volantes de dirección.

5 Otras particularidades y ventajas de la invención aparecerán claramente en la lectura de la descripción, la cual se hace a continuación y que se da a título de ejemplo ilustrativo y no limitativo.

Las fibras que constituyen los sustratos fibrosos pueden ser fibras de carbono o fibras de vidrio o fibras a base de polímeros o fibras vegetales, solas o mezcladas como, por ejemplo:

- las fibras poliméricas sintéticas a base especialmente:

(i) de poli(alcohol vinílico),

10 (ii) de poliamida tal como la poliamida 6 (PA-6), la poliamida 11 (PA-11), la poliamida 12 (PA-12), la poliamida 6.6 (PA-6.6), la poliamida 4.6 (PA-4.6), la poliamida 6.10 (PA-6.10), la poliamida 6.12 (PA-6.12), las poliamidas aromáticas, en particular las poliftalamidas y la aramida, y los copolímeros de bloques, especialmente poliamida/poliéster,

15 (iii) de poliolefinas tales como el polietileno de alta densidad, el polipropileno y los copolímeros de etileno y/o de propileno,

(iv) de poliésteres tales como los polihidroxialcanoatos;

(v) de poliarilétercetona (PAEK) tal como el la poliéterétercetona (PEEK) y la poliétercetona-cetona (PEKK);

(vi) de polímero fluorado, seleccionado especialmente entre:

(a) aquellos que comprenden al menos 50% molar de al menos un monómero fluorado de fórmula (I):

20  $CFX_1=CX_2 X_3$  (I)

en donde  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  designan independientemente un átomo de hidrógeno o de halógeno (en particular de flúor o de cloro), tales como el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), de preferencia en forma  $\alpha$ , el (politrifluoroetileno) (PVF3), el politetrafluoroetileno (PTFE), los copolímeros de fluoruro de vinilideno con, o bien el hexafluoropropileno (HFP), o bien el trifluoroetileno (VF3), o bien el tetrafluoroetileno (TFE) o bien el clorotrifluoroetileno (CTFE), los copolímeros

25 fluoroetileno / propileno (FEP), los copolímeros de etileno con, o bien fluoroetileno/propileno (FEP), o bien tetrafluoroetileno (TFE), o bien clorotrifluoroetileno (CTFE);

(b) aquellos que comprenden al menos 50% molar de al menos un monómero fluorado de fórmula (II):

$R-O-CH=CH_2$  (II)

30 en donde R designa un radical alquilo perhalogenado (en particular perfluorado), tales como el perfluoropropil viniléter (PPVE), el perfluoroetil-viniléter (PEVE) y los copolímeros de etileno con perfluorometil-viniléter (PMVE),

(vii) de poliuretano termoplástico (TPU);

(viii) de politereftalatos de etileno o de butileno,

(ix) de policloruro de vinilo;

(x) de polímeros (o resinas) fenoxi;

35 (xi) de poliésteres insaturados, de resinas epoxi, de ésteres vinílicos, de resinas fenólicas, de poliuretanos, de cianoacrilatos y de poliimididas, tales como las resinas de bis-maleimida, los aminoplastos (resultantes de la reacción de una amina tal como la melamina con un aldehído tal como el glioxal o el formaldehído) y sus mezclas;

- las fibras de carbono;

- las fibras de vidrio, especialmente de tipo E, R o S2;

40 - las fibras de boro;

- las fibras de sílice,

- las fibras naturales tales como el lino, el cáñamo o el yute, la seda; y

- sus mezclas, tales como las mezclas de fibras de vidrio, carbono y aramida.

Por nanotubos de carbono según la invención se entienden partículas huecas (a la inversa de las nanofibras que son partículas planas) de forma alargada, con una relación de longitud / diámetro superior a 1 y más especialmente superior a 10 y cuyo diámetro es inferior a la micra. Estos nanotubos comprenden una o varias paredes cilíndricas dispuestas coaxialmente según el eje de la dimensión más grande.

- 5 Los nanotubos de carbono utilizables según la invención pueden ser de tipo monopared, de doble pared o de paredes múltiples formadas por laminillas gráficas. Los nanotubos de doble pared se pueden preparar especialmente como se describe por FLAHAUT y al. en Chem. Com. (2003) 1442. Los nanotubos de paredes múltiples, por su parte, se pueden preparar como se describe en el documento WO 03/02456.

- 10 Los nanotubos de carbono tienen habitualmente un diámetro medio que va de 0,1 a 200 nm, preferentemente de 0,1 a 100 nm, más preferentemente e 0,4 a 50 nm y mejor, de 1 a 30 nm y, ventajosamente, una longitud de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ . La relación longitud/diámetro es preferentemente superior a 10 y lo más frecuentemente superior a 100. Su superficie específica está comprendida, por ejemplo, entre 100 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$  y su densidad aparente puede estar comprendida especialmente entre 0,05 y 0,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  y, más preferentemente, entre 0,1 y 0,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Los nanotubos multipared pueden comprender, por ejemplo, 5 a 15 paredes y, más preferentemente, 7 a 10 paredes,

- 15 Estos nanotubos de carbono pueden ser brutos o tratados en superficie especialmente para hacerlos hidrófilos. Así, estos nanotubos pueden ser purificados y/o tratados (por ejemplo, oxidados) y/o triturados y/o funcionalizados antes de su empleo en el procedimiento según la invención.

Un ejemplo de nanotubos de carbono brutos está especialmente disponible en el comercio a partir de la sociedad ARKEMA bajo la denominación comercial Graphistrength® C100.

- 20 El polímero orgánico se elige entre los polímeros termoplásticos.

La mezcla, es decir la composición polimérica termoplástica o el polímero termoplástico, se elige entre:

- 25 - las poliamidas tales como la poliamida 6 (PA-6), la poliamida 11 (PA-11), la poliamida 12 (PA-12), la poliamida 6.6 (PA-6.6), la poliamida 4.6 (PA-4.6), la poliamida 6.10 (PA-6.10) y la poliamida 6.12 (PA-6.12), así como los copolímeros, especialmente los copolímeros de bloques, que contienen monómeros de amidas y otros monómeros tales como el politetrametilenglicol (PTMG);
- las poliamidas aromáticas tales como la poliftalamidas;
- los polímeros fluorados seleccionados entre:
- (i) aquellos que comprenden al menos 50% molar de al menos un monómero fluorado y preferentemente constituidos por monómeros de fórmula (I):

- 30  $\text{CFX}_1=\text{CX}_2 \text{X}_3$  (I)

en donde  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$  y  $\text{X}_3$  designan independientemente un átomo de hidrógeno o de halógeno (en particular de flúor o de cloro), tales como

- el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), de preferencia en forma  $\alpha$ ,
- el poli(trifluoroetileno) (PVF3),
- 35 - el politetrafluoroetileno (PTFE), los copolímeros de fluoruro de vinilideno con o bien hexafluoropropileno (HFP), o bien
- el trifluoroetileno (VF3), o bien
- el tetrafluoroetileno (TFE), o bien
- 40 - el clorotrifluoroetileno (CTFE), los copolímeros fluoroetileno / propileno (FEP), los copolímeros de etileno con, o bien
- fluoroetileno/propileno (FEP), o bien el tetrafluoroetileno (TFE), o bien
- el clorotrifluoroetileno (CTFE);

(ii) aquellos que comprenden al menos 50% molar de al menos un monómero y preferentemente constituido por monómeros de fórmula (II):

- 45  $\text{R-O-CH}=\text{CH}_2$  (II)

en donde R designa un radical alquilo perhalogenado (en particular perfluorado), tales como:

- el poifluoropropilviniléter (PPVE),
- el perfluoroetilviniléter (PEVE) y los copolímeros de etileno con perfluorometilviniléter (PMVE),
- clos poliariléter-cetonas (PAEK) tales como la poliéterééter-cetona (PEEK) y la poliétercetona-cetona (PEKK);
- 5 - las poliéterimididas (PEI);
- los polisulfuros de fenileno (PPS);
- las poliolefinas tales como el polietileno (PE), el polipropileno (PP) y los copolímeros de etileno y de propileno (PE/PP), eventualmente funcionalizados con un grupo ácido o anhídrido;
- los poliuretanos termoplásticos (TPU);
- 10 - los politereftalatos de etileno o de butileno;
- los policloruros de vinilo;
- los poli(meta)acrilatos de alquilo de C1 a C8 como los (meta)acrilatos de metilo, etilo o butilo, o de 2-etilhexilo;
- los ácidos poli(meta)acrílicos;
- 15 - los policarbonatos;
- los polímeros de siliconas;
- los polímeros (o resinas) fenoxi; y sus mezclas o copolímeros.

Preferentemente, el polímero termoplástico se selecciona entre los polímeros o copolímeros fluorados que contienen al menos 50% de VDF, las poliamidas o copoliamidas, los poliariléteres tales como los PEKK o también los polivinilalcoholes y los PVC o también el PEI o el PPS:

Los sustratos fibrosos preimpregnados obtenidos por el procedimiento según la invención se utilizan para la fabricación de piezas mecánicas con estructura de 2 o 3D.

Según un primer ejemplo de realización de una utilización:

- 25 - los sustratos fibrosos se preimpregnan con una composición que contiene un polímero orgánico termoplástico o una mezcla de polímeros orgánicos termoplásticos y NTC;
- estos sustratos fibrosos preimpregnados con polímero y NTC se disponen sobre una preforma de manera arbitraria y de forma que se superponen al menos en parte hasta la obtención del grosor deseado. Los sustratos fibrosos se precalientan eventualmente hasta una temperatura de reblandecimiento del polímero y se disponen por ejemplo por medio de un robot.
- 30 El calentamiento se puede hacer por medio de un láser que va a permitir, además, ajustar el posicionado de los sustratos fibrosos en relación a la preforma.
  - después se deja enfriar el conjunto hasta la temperatura ambiente.
  - Se puede haber previsto un recocido por medio, o bien de un incremento de la temperatura, o bien por irradiación según la naturaleza del polímero. A continuación, se retira la preforma.

35 Según otro ejemplo:

El procedimiento emplea la técnica del enrollamiento filamentario ("pullwinding" en terminología anglosajona). Para ello se impregna en forma continua el sustrato fibroso en un baño, después se enrolla, por ejemplo, sobre un tambor y se polimeriza la pieza colocándola en un autoclave.

40 En cualquier caso, también se puede hacer una deposición en línea del polímero orgánico, polímero termoplástico que contiene los NTC, antes de la impregnación. Así, se pueden realizar piezas que tengan una estructura de 2 y 3 dimensiones como, por ejemplo, las alas de un avión, el fuselaje de un avión, el casco de un barco, los alerones o "spoilers" de un automóvil o también los discos de frenos, cilindros, volantes de dirección.

Prácticamente, el calentamiento del sustrato se puede realizar por un calentamiento realizado por inducción o por microondas.

- 5 Efectivamente, las propiedades de conductividad del sustrato preimpregnado son interesantes en asociación con un calentamiento por inducción o por microondas, puesto que entonces se utiliza la conductividad eléctrica, que contribuye a la obtención de un recocido a fondo y a una mejor homogeneidad del sustrato fibroso. La conducción térmica de las cargas presentes en el sustrato fibroso preimpregnado contribuye igualmente con este tipo de calentamiento a un recocido a fondo que mejora la homogeneidad del sustrato.
- El calentamiento por inducción se obtiene, por ejemplo, por exposición del sustrato a un campo electromagnético alterno por medio de una unidad de altas frecuencias de 650 KHz a 1 MHz.
- El calentamiento por microondas se obtiene, por ejemplo, por exposición del sustrato a un campo electromagnético de hiperfrecuencia por medio de un generador de hiperfrecuencias de 2 a 3 GHz.
- 10 La etapa de preimpregnación de los sustratos fibrosos se puede efectuar según diferentes técnicas, en función especialmente de la forma física del polímero o de la mezcla de polímeros termoplásticos, utilizada: pulverulenta o más o menos líquida.
- 15 La impregnación de los sustratos fibrosos se puede hacer en un baño de polímero líquido que contenga los NTC. Cuando los sustratos fibrosos están en forma de banda o entramado, se pueden disponer de forma que circulen en el baño de polímero fluido, por ejemplo, líquido, que contenga los NTC. Este baño líquido puede contener el polímero o la mezcla de polímeros, solos o dispersos en un disolvente orgánico o también en agua, por ejemplo, en forma de látex.
- 20 La impregnación de un sustrato fibroso se puede hacer igualmente según un procedimiento de impregnación en lecho fluidizado, en el cual la composición polimérica, a saber, la mezcla de polímeros que contiene los NTC se encuentra en forma de polvo. Para ello, los sustratos se pasan por los baños de impregnación en lecho fluidizado de partículas de polímero, cargado de NTC; estas impregnaciones se secan eventualmente y se pueden calentar con el fin de efectuar la impregnación del polímero sobre las fibras o tejidos, y ser calandrados si fuera necesario. Los NTC y el polímero, pulverulentos, se pueden depositar sobre los tejidos fibrosos tal como se describe en el documento FR 2 562 467 o EP 0394900.
- 25 También es posible depositar la mezcla de polvo, de NTC y de polímeros orgánicos directamente sobre el sustrato fibroso, dispuesto en plano sobre un soporte vibrante, con el fin de permitir la distribución del polvo sobre el sustrato.
- También, como variante, es posible extruir directamente un flujo de polímero orgánico termoplástico cargado de NTC sobre el sustrato fibroso que se presenta en forma de entramado o banda o trenza, y efectuar un calandrado.
- 30 Según la invención los nanotubos representan ventajosamente 0,1 a 30% y preferentemente 0,3 a 15% en peso del polímero orgánico termoplástico o mezcla de polímeros orgánicos termoplásticos.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de un sustrato fibroso en el cual el sustrato fibroso comprende una asociación de una o varias fibras continuas como los tejidos, o una asociación de fibras cortas como los fieltros y los materiales no tejidos, pudiendo presentarse en forma de bandas, entramados, trenzas, mechas, trozos, caracterizado por que  
5 comprende:
- la impregnación de dicho sustrato fibroso con un polímero orgánico o una mezcla de polímeros orgánicos que contienen nanotubos de carbono (NTC.), después:
  - el calentamiento de dicho sustrato fibroso impregnado hasta una temperatura de reblandecimiento del polímero, realizándose el calentamiento por microondas o por inducción, siendo dicho(s) polímero(s) orgánico(s) termoplástico(s).  
10
2. Procedimiento de fabricación de un sustrato fibroso según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el calentamiento por inducción se obtiene por exposición del sustrato a un campo electromagnético alterno por medio de una unidad de altas frecuencias de 650 KHz a 1 MHz.
3. Procedimiento de fabricación de un sustrato fibroso según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el calentamiento por microondas se obtiene por exposición del sustrato a un campo electromagnético de hiperfrecuencia por medio de un generador de hiperfrecuencia de 2 a 3 GHz.  
15
4. Procedimiento de fabricación de un sustrato fibroso según la reivindicación 1, **caracterizado** por que la impregnación se realiza disponiendo el sustrato fibroso en un baño de polímero orgánico fluido que contiene los nanotubos de carbono NTC.
5. Procedimiento de fabricación de un sustrato fibroso según la reivindicación 1, **caracterizado** por que la impregnación se realiza disponiendo el sustrato fibroso en lecho fluidizado, en el cual la composición polimérica, a saber la mezcla de polímeros que contienen los NTC se encuentra en estado de polvo.  
20
6. Procedimiento de fabricación de un sustrato fibroso según la reivindicación 1, **caracterizado** por que la impregnación se realiza depositando la mezcla de polvo, NTC y polímero orgánico directamente sobre dicho sustrato fibroso, dispuesto en plano sobre un soporte vibrante, con el fin de permitir la distribución del polvo sobre el sustrato.  
25
7. Procedimiento de fabricación de un sustrato fibroso según la reivindicación 1, **caracterizado** por que la impregnación se realiza extruyendo directamente un flujo de polímero orgánico cargado de NTC sobre el sustrato fibroso, el cual se presenta en forma de entramado o banda o trenza, y realizando un calandrado.