

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 681**

51 Int. Cl.:

B29B 15/12 (2006.01)

B29C 70/38 (2006.01)

B29C 70/50 (2006.01)

B29K 101/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2015 PCT/FR2015/050334**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121586**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2015 E 15709244 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3105027**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un material fibroso preimpregnado de polímero termoplástico mediante un gas supercrítico**

30 Prioridad:

13.02.2014 FR 1451140

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

26.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GAILLARD, PATRICE;
HOCHSTETTER, GILLES y
SAVART, THIBAUT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 710 681 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 preparación de un material fibroso preimpregnado de polímero termoplástico mediante un gas supercrítico

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material fibroso preimpregnado, en particular en forma de cinta, que comprende un refuerzo de fibra y una matriz de polímero termoplástico.

La invención se refiere también a la utilización del procedimiento para la fabricación de cintas calibradas apropiadas para la fabricación de piezas de materiales compuestos en tres dimensiones (3D) por deposición automática por robots de esas cintas.

10 La fabricación de materiales fibrosos preimpregnados de polímero termoplástico, o de una mezcla de polímeros termoplásticos, por vía fundida, designado igualmente por resina termoplástica, permite conformar estos materiales fibrosos preimpregnados en forma de bandas, calibradas, utilizables para fabricar materiales compuestos. Los materiales fibrosos preimpregnados se utilizan en la fabricación de piezas de estructura para aligerarlas manteniendo a la vez una resistencia mecánica comparable a la obtenida para piezas de estructura metálicas y/o garantizando la
15 descarga de cargas eléctricas y/o garantizando protección térmica y/o química.

En la presente descripción, se utiliza el término «banda» para designar bandas de material fibroso cuyo ancho es mayor o igual a 100 mm. Se utiliza el término «cinta» para designar cintas de ancho calibrado y menor o igual a 100 mm.

20 Dichos materiales fibrosos preimpregnados están destinados especialmente a la realización de materiales compuestos ligeros para la fabricación de piezas mecánicas con una estructura en tres dimensiones y con propiedades de buena resistencia mecánica y térmica, y capaces de descargar cargas electrostáticas, es decir, propiedades compatibles con la fabricación de piezas especialmente en los campos de la mecánica, la náutica y aeronáutica, el campo del automóvil, de la energía, de la construcción (edificios), de la medicina y de la salud, del ejército y el armamento, de los deportes y el ocio y de la electrónica. Así, los materiales compuestos se utilizan para la realización de piezas en tres dimensiones
25 (3D), pudiendo hacerse la realización de estos materiales compuestos por un procedimiento conocido de deposición de bandas asistida por un robot (procedimiento AFP (Automatic Fiber Placement, por sus siglas en inglés, por ejemplo).

Los materiales compuestos obtenidos comprenden el material fibroso, constituido por fibras de refuerzo, y una matriz constituida por el polímero de impregnación. La primera función de esta matriz es mantener las fibras de refuerzo en una forma compacta y dar la forma deseada al producto final. Dicha matriz sirve, entre otros, para proteger a las fibras
30 de refuerzo de la abrasión y de un entorno agresivo, para controlar el aspecto de la superficie y dispersar cargas eventuales entre las fibras. La función de esta matriz es importante para el comportamiento del material compuesto a largo plazo, especialmente en lo que se refiere a la fatiga y la fluencia.

En la presente invención, se entiende por «material fibroso» un ensamblaje de fibras de refuerzo. Antes de su conformación, se presenta en forma de mechones. Después de su conformación, se presenta en forma de bandas o
35 láminas o trenzas o pedazos. Cuando las fibras de refuerzo son continuas, su ensamblaje constituye un tejido. Cuando las fibras son cortas, su ensamblaje constituye un fieltro o un no tejido.

Las fibras que pueden formar parte de la composición del material fibroso son, más específicamente, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de basalto, fibras de carburo de silicio (SiC), fibras a base de polímeros, fibras vegetales o fibras
celulósicas utilizadas solas o mezcladas.

40 Una buena cualidad de las piezas tridimensionales de materiales compuestos fabricadas a partir de materiales fibrosos preimpregnados pasa por el dominio de una parte del procedimiento de impregnación de las fibras de refuerzo en el polímero termoplástico y, por otra parte, del procedimiento de conformación del material fibroso preimpregnado en forma de producto semiacabado.

Hasta ahora, la fabricación de bandas de materiales fibrosos preimpregnados reforzadas por impregnación de polímero termoplástico podía realizarse mediante varios procedimientos elegidos especialmente según la naturaleza
45 del polímero, el tipo de material compuesto final deseado y su campo de aplicación. Las tecnologías de deposición de polvo o de extrusión de polímero fundido se utilizan para impregnar polímeros termoendurecibles como resinas epoxídicas, por ejemplo, tal como se describe en la patente internacional WO2012/066241A2. Estas tecnologías no son aplicables, generalmente, de manera directa a la impregnación de polímeros termoplásticos, en particular los de
50 alta temperatura de fusión que tienen una viscosidad en estado fundido demasiado importante para obtener productos de buena calidad.

Las compañías comercializan bandas de materiales fibrosos obtenidas por un método de impregnación de fibras unidireccionales por el paso de las fibras, de manera continua, por un baño de masa fundida de polímero termoplástico que contiene un disolvente orgánico tal como benzofenona. Se puede hacer referencia, por ejemplo, al documento de
55 patente de EE. UU. 4 541 884 de Impérial Chemical Industries. La presencia de disolvente orgánico permite

especialmente adaptar la viscosidad de la mezcla fundida y garantizar un buen recubrimiento de las fibras. Las fibras así preimpregnadas se conforman a continuación. Pueden cortarse, por ejemplo, en bandas de diferentes anchos, disponerse después bajo una prensa, calentarse después a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del polímero para garantizar la cohesión del material y especialmente la adherencia del polímero en las fibras. Este método de impregnación y de conformación permite realizar piezas de estructura de alto comportamiento mecánico.

Uno de los inconvenientes de esta técnica reside en la temperatura de calentamiento necesaria para la obtención de estos materiales. La temperatura de fusión de los polímeros depende especialmente de su naturaleza química. Puede ser relativamente elevada para los polímeros del tipo poli(metacrilato de metilo) (PMMA), incluso muy elevada para polímeros de tipo poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(éter éter cetona) (PEEK) o poli(éter cetona cetona) (PEKK) (todos por sus siglas en inglés), por ejemplo. La temperatura de calentamiento puede subir, pues, a temperaturas mayores que 250 °C y aún mayores que 350 °C, temperaturas que son mucho mayores que la temperatura de ebullición y el punto de inflamación del disolvente, que son respectivamente 305 °C y 150 °C para la benzofenona. En este caso, se observa una salida brusca del disolvente que induce una fuerte porosidad en el seno de las fibras y que provoca, por consiguiente, la aparición de defectos en el material compuesto. El procedimiento es, pues, difícilmente reproducible e implica riesgos de explosión que ponen en peligro a los operadores. Finalmente, hay que evitar la utilización de disolventes orgánicos por razones medioambientales y de higiene y de seguridad de los operadores.

Se puede hacer referencia al estado de la técnica más cercano constituido por el documento de patente internacional WO2008/061170 (D1) de Honeywell International Inc. En este documento se describe un procedimiento de realización de una estructura de fibras orientadas de manera unidireccional. Se prevé la utilización de fibras de igual naturaleza o de un ensamblaje de las fibras (página 12, líneas 25 a 29). Sin embargo, este procedimiento consiste en disponer las fibras de manera unidireccional y a bañarlas o impregnarlas por el paso por un baño que contiene un líquido viscoso. Este líquido viscoso puede estar constituido, por ejemplo, por una resina termoplástica cuya viscosidad es el parámetro más importante (página 14, líneas 6 a 9). Después de remojo, se suceden tres etapas: extensión, uniformización y secado del depósito para obtener el producto final. Las fibras de la disposición se pegan, así, unas con otras y forman la estructura deseada. Para obtener la viscosidad deseada, se utilizan disolventes si es necesario. Los inconvenientes de esta técnica son similares a los inconvenientes descritos a propósito de la técnica precedente, a saber, la utilización de disolvente para reducir la viscosidad que lleva durante la fusión del polímero cuando la temperatura es elevada, a una salida brusca de dicho disolvente que induce una fuerte porosidad en el seno de las fibras y que provoca, así, la aparición de defectos en el material compuesto. Además, hay que evitar la utilización de disolventes orgánicos por razones medioambientales y de higiene y de seguridad de los operadores.

En lo que se refiere a la conformación de materiales fibrosos preimpregnados en forma de cintas calibradas, adaptados a la fabricación de piezas de materiales compuestos tridimensionales por deposición automática mediante un robot, esta se realiza, en general, en postratamiento.

La calidad de las cintas de material fibroso preimpregnado y la calidad, pues, del material compuesto final dependen no solamente de la homogeneidad de la impregnación de las fibras, sino igualmente de la dimensión y, más en particular, del ancho y el espesor de las cintas. La regularidad y el control de estos dos parámetros dimensionales permiten, en efecto, mejorar el comportamiento mecánico de los materiales.

Actualmente, cualquiera que sea el procedimiento utilizado para la obtención de cintas de materiales fibrosos, la fabricación de cintas de escaso ancho, es decir, de ancho menor que 100 mm, requiere igualmente una división (es decir, un corte) de las bandas de ancho mayor que 500 mm, que se siguen denominando láminas. Las cintas dimensionadas, así, se retoman a continuación para que un robot las deposite mediante un cabezal.

Asimismo, las bobinas de las láminas no sobrepasan una longitud del orden de 1 km, las cintas obtenidas después de corte no son, en general, suficientemente largas para fabricar ciertos materiales de tamaño importante durante la deposición mediante robot. Las cintas deben empalmarse, pues, para obtener una longitud más importante, creándose entonces sobreespesores. Estos sobreespesores provocan la aparición de heterogeneidades que son perjudiciales para la obtención de materiales compuestos de buena calidad.

Las técnicas actuales de impregnación de materiales fibrosos y de conformación de dichos materiales fibrosos preimpregnados en forma de cintas calibradas presentan, pues, varios inconvenientes. Es difícil, por ejemplo, calentar de manera homogénea una mezcla fundida de polímeros termoplásticos en una hilera y a la salida de la hilera, hasta el núcleo del material, lo que modifica la calidad de la impregnación. Además, la diferencia de temperatura existente entre las fibras y una mezcla fundida de polímeros al nivel de la hilera de impregnación modifica igualmente la calidad y la homogeneidad de la impregnación. La utilización de disolventes orgánicos implica generalmente la aparición de defectos en el material así como riesgos medioambientales y de seguridad. La conformación, por postratamiento a alta temperatura del material fibroso preimpregnado en forma de cintas, sigue siendo difícil puesto que no permite nunca un reparto homogéneo del polímero en el seno de las fibras lo que provoca la obtención de un material de menor calidad. La división de las láminas para la obtención de cintas calibradas y el empalme de estas cintas induce un coste suplementario de fabricación. La división genera, asimismo, problemas importantes de polvos que contaminan las cintas de materiales fibrosos preimpregnados utilizados para la deposición mediante robot y pueden provocar malos funcionamientos de los robots y/o imperfecciones en los materiales compuestos. Esto provoca potencialmente costes de reparación de los robots, una detención de la producción y el desecho de los productos no

conformes. Finalmente, durante la etapa de división, se deteriora una cantidad no despreciable de fibras, que induce a una pérdida de propiedades y especialmente a una reducción de la resistencia mecánica y de la conductividad, de las cintas de material fibroso preimpregnado.

La patente europea EP 2 664 643 forma parte del estado de la técnica y en ella se describe un procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende un refuerzo de fibra continuo (A'), un polímero termoplástico de polisulfuro de arileno (B') y una resina termoplástica (C) ligada a dicho material compuesto. En particular según este documento, dicho material compuesto se prepara impregnando dicho sustrato (A') por una dispersión o una solución de prepolímero de polisulfuro de arileno (B) en fase líquida, en un disolvente orgánico inerte frente a la polimerización de dicho prepolímero B) (polimerización en presencia de catalizador D) o E) que son compuestos a base de metal de transición específico o a base de hierro) o, como alternativa, en un disolvente mineral (CO₂, nitrógeno o agua) pudiendo estar en estado supercrítico. El problema técnico ya descrito en este documento, no es el mismo que el del procedimiento de la presente invención, ya que según este documento el polímero (B') utilizado que es la matriz final de dicho material compuesto no se utiliza como tal para la impregnación de dicho sustrato fibroso (A') sino su prepolímero precursor polisulfuro de arileno (B) en dispersión o en solución en dicho disolvente. Así, la función técnica de dicho disolvente es dispersar o disolver dicho prepolímero de polisulfuro de arileno (B) precursor del polímero (B') y ni se describe en absoluto ni se sugiere en dicho documento que dicho compuesto disolvente se utilice como agente auxiliar en la aplicación por reducción de la viscosidad en el estado fundido del polímero final como en el procedimiento de la presente invención. En el caso del procedimiento de la presente invención, es este polímero final y la matriz de dicho material compuesto que se utilizan para la impregnación directa de dicho sustrato fibroso con la ayuda de dicho gas en estado supercrítico. En el documento citado, dicho disolvente sirve como disolvente de polimerización de dicho prepolímero (B) para la preparación de dicho polímero (B') de cadena más larga. En el caso del procedimiento de la presente invención, el problema se plantea para un polímero termoplástico de cadena larga en estado fundido y no para un prepolímero precursor para el que no se plantea el mismo problema de impregnación de dicho sustrato fibroso. Por consiguiente, dicho procedimiento difiere igualmente por el hecho de que dicho disolvente no se utiliza más que como disolvente de dicho prepolímero (B) de escasa masa y no de dicho polímero (B') de masa molecular más elevada como es el caso en el procedimiento de la presente invención.

Se podrá hacer referencia también al estado de la técnica constituido por el documento Miller A *et al.*: «Imprégnation techniques for thermoplastic matrix composites», *Polymers and Polymer Composites*, Rapra Technology, vol. 4, n.º 7, 1 de enero de 1996 (01/01/1996, páginas 459-481, XP000658227, ISSN: 0967-3911. En este documento se describen métodos de impregnación de un sustrato fibroso por una resina termoplástica, especialmente por inyección de dicha resina en estado fundido (páginas 461-462) y por dispersión de dicha resina en un disolvente (páginas 463-464). Se enumeran ciertos inconvenientes conocidos inherentes a la utilización de dichos disolventes y a la presencia de disolventes residuales, en la página 464, párrafo 1. En todos los casos, este documento no se refiere a la impregnación de un material fibroso mediante un polímero en estado fundido que contiene durante dicha impregnación un gas neutro en estado supercrítico.

Problema de la técnica

La invención tiene por objeto, pues, subsanar al menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior. La invención tiene por objetivo especialmente proponer un procedimiento de preparación de un material fibroso preimpregnado, en particular en forma de cinta, que comprende un refuerzo de fibra y una matriz de polímero termoplástico en el que la impregnación del polímero se realiza por vía fundida sin restricción sobre la elección del polímero termoplástico ligada a la temperatura de fusión/viscosidad de dicho polímero y a la obtención de un material fibroso preimpregnado que presenta una impregnación homogénea de las fibras y que tiene una porosidad y dimensiones controladas y reproducibles.

Breve descripción de la invención

A este respecto, la invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de un material fibroso preimpregnado, en particular en forma de cinta, que comprende un refuerzo de fibra y una matriz de polímero termoplástico, principalmente caracterizado por que comprende la etapa siguiente:

i) impregnación de dicho material fibroso en forma de un único mechón o de varios mechones paralelos en dicho polímero en estado fundido, conteniendo dicho polímero en estado fundido durante dicha impregnación un gas neutro en estado supercrítico, utilizado como agente auxiliar para la aplicación por reducción de la viscosidad en estado fundido, preferiblemente siendo dicho gas CO₂ supercrítico.

Así, utilizando un agente auxiliar para la reducción de la viscosidad del polímero en estado fundido, mediante un gas neutro, que puede ser una mezcla de gases neutros, en estado supercrítico, la impregnación por vía fundida de material fibroso en forma de un único mechón o de varios mechones paralelos en dicho polímero puede aplicarse sin restricción sobre la elección del polímero termoplástico y se garantiza una impregnación homogénea alrededor de las fibras con control y reproducibilidad de la porosidad y, en particular, para los preimpregnados «listos para su uso» una reducción significativa de la porosidad hasta la ausencia de porosidades.

Asimismo, el procedimiento comprende además de la etapa i) las etapas suplementarias siguientes:

ii) conformación de dicho mechón o de dichos mechones paralelos de dicho material fibroso impregnado según la etapa i), por calandrado por al menos una calandria de calentamiento, en forma de una única cinta unidireccional o varias cintas paralelas unidireccionales, en este último caso comprendiendo dicha calandria de calentamiento varias ranuras de calandrado, preferiblemente hasta 200 ranuras de calandrado, de acuerdo con el número de dichas cintas y con una presión y/o una distancia entre las bobinas de dicha calandria, reguladas por un sistema de control.

Así, el procedimiento permite igualmente obtener una o varias cintas de gran longitud y de ancho y espesor calibrados y de conformación de las cintas de dimensiones calibradas sin recurrir a una etapa de división y empalme.

Según otras características opcionales del procedimiento:

- dicho polímero es un polímero termoplástico o una mezcla de polímeros termoplásticos;

- dicho polímero termoplástico o dicha mezcla de polímeros termoplásticos comprende, asimismo, cargas carbonadas, en particular de negro de carbono o nanocargas carbonadas, elegidas preferiblemente entre grafenos y/o nanotubos de carbono y/o nanofibrillas de carbono o sus mezclas;

- el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos comprende, asimismo, polímeros de cristal líquido o de poli(tereftalato de butileno) ciclados o mezclas que contienen como aditivo:

- dicho polímero, o mezcla de polímeros termoplásticos, se selecciona entre polímeros amorfos cuya temperatura de transición vítrea es tal que $T_g \geq 80 \text{ °C}$ y/o entre polímeros semicristalinos cuya temperatura de fusión es $T_f \geq 150 \text{ °C}$;

- el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos se selecciona entre: poliaril éter cetonas, en particular PEEK, o poliaril éter cetona cetona, en particular PEKK o poliéter-imidas (PEI) aromáticas o poliarilsulfonas, en particular, polifenilensulfonas (PPS), o poliarilsulfuros, en particular polifenilensulfuros, o entre poliamidas (PA) en particular poliamidas aromáticas eventualmente modificadas por unidades urea, o poliácridatos, en particular poli(metacrilato de metilo) (PMMA), o polímeros fluorados, en particular poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) (todos por sus siglas en inglés);

- comprende, asimismo, una etapa iii) de bobinado de dicha cinta o de dichas cintas en uno o varios carretes, siendo el número de carretes idéntico al número de cintas, asignándose un carrete a cada cinta;

- la etapa de impregnación i) se completa por una etapa de recubrimiento de dicho único mechón o de dichos diversos mechones paralelos después de impregnación en el polímero fundido según la etapa i), en un polímero fundido que puede ser idéntico a dicho polímero de impregnación i), o diferente de él, antes de dicha etapa de calandrado ii), preferiblemente siendo dicho polímero fundido idéntico a dicho polímero de impregnación i), preferiblemente efectuándose dicho recubrimiento por extrusión en el cabezal transversal con respecto a dicho único mechón o con respecto a dichos diversos mechones paralelos;

- dicho material fibroso comprende fibras continuas seleccionadas entre: fibras de carbono, de vidrio, de carburo de silicio, de basalto, naturales en particular de lino o de cáñamo, de sisal, de seda, o celulósicas, en particular de viscosa, o fibras termoplásticas de T_g mayor que la T_g de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es amorfo o tiene una T_f mayor que la T_f de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es semicristalino, o una mezcla de dos o de varias de dichas fibras, preferiblemente fibras de carbono, de vidrio o de carburo de silicio o su mezcla, en particular fibras de carbono;

- según un ejemplo de realización, el porcentaje en volumen de dicho polímero o dicha mezcla de polímeros con respecto a dicho material fibroso varía de 40 % a 250 %, preferiblemente de 45 % a 125 % y más preferiblemente de 45 % a 80 %;

- según otro ejemplo de realización, el porcentaje en volumen de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros con respecto a dicho material fibroso varía entre 0,2 % y 15 %, preferiblemente entre 0,2 % y 10 % y más preferiblemente entre 0,2 % y 5 %;

- la etapa de calandrado ii) se realiza mediante una diversidad de calandrias de calentamiento;

- favorablemente, dicha(s) calandria(s) de calentamiento de la etapa ii) comprende(n) un sistema de calentamiento integrado por inducción o por microondas y preferiblemente por microondas, asociado a la presencia de cargas carbonadas en dicho polímero termoplástico o en dicha mezcla de polímeros termoplásticos;

- favorablemente, cada calandria de calentamiento está asociada a un dispositivo de calentamiento rápido;

- favorablemente, dicha etapa de impregnación se realiza utilizando una técnica de extrusión;

- dicha técnica de impregnación es la extrusión en el cabezal transversal con respecto a dicho único mechón o con respecto a dichos diversos mechones paralelos;

- dicho gas neutro en estado supercrítico es un gas neutro supercrítico o una mezcla de gases neutros supercríticos;

- dicho gas neutro en estado supercrítico es el gas CO₂ supercrítico o una mezcla de gases neutros en estado supercrítico que contienen CO₂ y un gas fluorado o una mezcla a base de CO₂ y nitrógeno;

- dicho gas supercrítico, preferiblemente CO₂ supercrítico se inyecta al nivel del cabezal de extrusión;

5 - dicho gas supercrítico, preferiblemente CO₂ supercrítico se mezcla con dicho polímero fundido de impregnación i) en un mezclador estático,

- favorablemente, el procedimiento comprende una etapa de calentamiento de los mechones de fibras, antes de la etapa de impregnación i). El medio de calentamiento preferido es un calentamiento por microondas.

10 La invención tiene por objeto igualmente la utilización del procedimiento tal como se definió preferentemente, para la fabricación de cintas calibradas apropiadas para la fabricación de piezas de materiales compuestos en 3D por deposición automática mediante un robot de dichas cintas.

La invención se refiere finalmente a una unidad de aplicación del procedimiento de preparación de una material fibroso preimpregnado, en particular en forma de cinta, tal como se definió anteriormente, estando caracterizada dicha unidad especialmente por que comprende:

15 a) un dispositivo de impregnación continua de un mechón o una diversidad de mechones paralelos de material fibroso que comprende una hilera de impregnación alimentada con polímero en estado fundido que contiene gas neutro en estado supercrítico,

b) un dispositivo de calandrado continuo de dicho mechón o dichos mechones paralelos, con conformación, en forma de una única cinta o en forma de diversas cintas paralelas unidireccionales, que comprende:

20 b1) al menos una calandria de calentamiento, en particular varias calandrias de calentamiento en serie, llevando dicha calandria una ranura de calandrado o diversas ranuras de calandrado y preferiblemente teniendo en este último caso hasta 200 ranuras de calandrado,

b2) un sistema de control de regulación de la presión y/o de la distancia entre bobinas de calandrado.

25 Favorablemente, la unidad de aplicación del procedimiento, comprende un dispositivo de calentamiento dispuesto antes del dispositivo de impregnación, eligiéndose dicho dispositivo de calentamiento entre los dispositivos siguientes: un dispositivo de microondas o de inducción, un dispositivo de infrarrojos IR o láser u otro dispositivo que permita un contacto directo con la fuente de calor tal como un dispositivo de llama y preferiblemente un dispositivo de microondas.

Diseño de los dibujos

Otras particularidades y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la lectura de la descripción hecha como ejemplo ilustrativo y no limitante, con referencia a las figuras adjuntas, que representan:

30 • la figura 1, un esquema de vista lateral de una unidad de aplicación del procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado en forma de cintas calibradas según la invención,

• la figura 2, un esquema de vista desde arriba de una unidad de aplicación del procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado en forma de cintas calibradas según la invención,

35 • la figura 3, un esquema en sección de dos bobinas constitutivas de una calandria tal como la utilizada en la unidad de la figura 1 o 2.

Descripción detallada de la invención

Matriz polimérica

40 Se entiende por termoplástico, o polímero termoplástico, un material generalmente sólido a temperatura ambiente, que puede ser cristalino, semicristalino o amorfo, y que se ablanda durante el aumento de la temperatura, en particular después de pasar su temperatura de transición vítrea (T_g) si es amorfo y fluye a más alta temperatura y pudiéndose observar una fusión evidente al paso de su temperatura denominada de fusión (T_f) si es cristalino o semicristalino, y que vuelve a ser sólido durante una disminución de la temperatura por debajo de su temperatura de fusión y por debajo de su temperatura de transición vítrea.

45 En cuanto al polímero de constitución de la matriz de impregnación del material fibroso de la presente invención, este polímero es, favorablemente, un polímero termoplástico o una mezcla de polímeros termoplásticos. El polímero o la mezcla de polímeros termoplásticos se introduce en una hilera de impregnación conectada a un sistema de extrusión de polímero apto para extruir el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos en estado fundido en presencia de gas neutro en estado supercrítico, pudiendo ser una mezcla de gases neutros en estado supercrítico.

50 De manera opcional, el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos comprende asimismo cargas carbonadas, en particular de negro de carbono o nanocargas carbonadas, preferiblemente elegidas entre nanocargas

carbonadas, en particular grafenos y/o nanotubos de carbono y/o nanofibrillas de carbono o sus mezclas. Estas cargas permiten conducir la electricidad y el calor y permiten, por consiguiente, mejorar la lubricación de la matriz polimérica cuando se calienta.

5 Según otra variante, el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos puede comprender, asimismo, aditivos, tales como polímeros de cristales líquidos o poli(tereftalato de butileno) ciclado o mezclas que los contengan, como la resina CBT100 comercializada por la compañía CYCLICS CORPORATION. Estos aditivos permiten especialmente fluidificar la matriz polimérica en estado fundido, para una mejor penetración en el núcleo de las fibras. Según la naturaleza del polímero o de la mezcla de polímeros termoplásticos utilizados para realizar la matriz de impregnación, especialmente su temperatura de fusión, se elegirá uno u otro de estos aditivos.

10 De manera favorable, el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos se selecciona entre polímeros amorfos cuya temperatura de transición vítrea es tal que $T_g \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ y/o entre polímeros semicristalinos cuya temperatura de fusión es $T_f \geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Más en particular, los polímeros termoplásticos que están en la constitución de la matriz de impregnación del material fibroso, pueden elegirse entre (todos por sus siglas en inglés):

15 - polímeros y copolímeros de la familia de las poliamidas (PA), tales como poliamida de alta densidad, 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 eventualmente modificadas por unidades urea, en particular poliftalamidas y aramida, y copolímeros de bloque, especialmente poliamida/poliéter,

- poliureas, en particular aromáticas,

20 - polímeros y copolímeros de la familia de los acrílicos como poli(acrilato) y más en particular poli(metacrilato de metilo) (PMMA) o sus derivados,

- polímeros y copolímeros de la familia de las poli(éter cetona) (PAEK) como poli(éter éter cetona) (PEEK), o poli(éter éter cetona) (PAEKK) como poli(éter cetona cetona) (PEKK) o sus derivados,

- poliéter-imidas (PEI) aromáticas,

25 - poliarilsulfuros, en particular polifenilensulfuros (PPS),

- poliarilsulfonas, en particular polifenilensulfonas (PPSU),

- poliolefinas en particular polietileno (PE);

- ácido poliláctico (PLA),

- alcohol polivinílico (PVA),

30 - polímeros fluorados, en particular poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), o politetrafluoroetileno (PTFE) o policlorotrifluoroetileno (PCTFE)

- y sus mezclas.

35 Preferiblemente, los polímeros de constitución de la matriz se eligen entre polímeros termoplásticos que presentan una temperatura de fusión T_f elevada, a saber, a partir de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y más, como las poliamidas (PA) en particular poliamidas aromáticas eventualmente modificadas por unidades urea y sus copolímeros, poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y sus copolímeros, poliéter imidas (PEI), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(sulfona de fenileno) (PPSU), poliéter cetona cetona (PEKK), poliéter éter cetona (PEEK), polímeros fluorados como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) (todos por sus siglas en inglés).

40 Y de manera más preferida, el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos se selecciona entre: poli(éter cetona), en particular PEEK, o poli(éter cetona cetona), en particular PEKK o poliéter-imidas (PEI) aromáticas o poliarilsulfonas, en particular polifenilensulfonas (PPS), o poliarilsulfuros, en particular polifenilensulfuros, o entre poliamidas (PA) en particular poliamidas aromáticas eventualmente modificadas por unidades urea, o poli(acrilato) en particular poli(metacrilato de metilo) (PMMA), o polímeros fluorados, en particular poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).

45 Para los polímeros fluorados, se prefiere utilizar un homopolímero de fluoruro de vinilideno (VDF de fórmula $\text{CH}_2=\text{CF}_2$) o copolímero de VDF que comprende en peso al menos un 50 % en masa de VDF y al menos otro monómero copolimerizable con VDF. El contenido en VDF debe ser mayor que un 80 % en masa, o incluso mejor un 90 % en masa, para garantizar una buena resistencia mecánica a la pieza de estructura, sobre todo cuando esté sometida a estrés térmico. El comonómero puede ser un monómero fluorado elegido, por ejemplo, entre fluoruro de vinilo.

50 Para las piezas de estructura que deben resistir temperaturas elevadas, además de los polímeros fluorados, se utilizan

favorablemente según la invención: PAEK (poliariletercetona) tales como poliéter cetonas PEK, poli(éter éter cetona) PEEK, poli(éter cetona cetona) PEKK, poli(éter cetona éter cetona cetona) PEKEKK, etc.

Material fibroso

5 Respecto a las fibras de constitución de material fibroso, son especialmente fibras de origen mineral, orgánico o vegetal como fibras de carbono, de vidrio, de carburo de silicio, de basalto, naturales en particular de lino o de cáñamo, de sisal, de seda, o celulósicas, en particular de viscosa, o fibras termoplásticas de Tg mayor que la Tg de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es amorfo o tiene una Tf mayor que la Tf de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es semicristalino, o una mezcla de dos o de varias de dichas fibras, preferiblemente fibras de carbono, de vidrio o de carburo de silicio o su mezcla, en particular fibras de carbono.

10 Entre las fibras de origen mineral, se pueden elegir fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de basalto, fibras de silicio o fibras de carburo de silicio, por ejemplo. Entre las fibras de origen orgánico, se pueden elegir fibras a base de polímero termoplástico o termoendurecible, tales como fibras de poliamidas aromáticas, fibras de aramida o fibras de poliolefinas, por ejemplo. Preferiblemente, son a base de polímero termoplástico y presentan una temperatura de transición vítrea Tg mayor que la Tg del polímero o mezcla de polímero termoplástico de constitución de la matriz de impregnación cuando este último es amorfo o una temperatura de fusión Tf mayor que la Tf del polímero o mezcla de polímero termoplástico de constitución de la matriz de impregnación cuando este último es semicristalino. Así, no hay ningún riesgo de fusión para las fibras orgánicas de constitución del material fibroso. Entre las fibras de origen vegetal, se pueden elegir fibras naturales a base de lino, de cáñamo, de seda, especialmente de araña, de sisal, y otras fibras celulósicas, en particular de viscosa. Estas fibras de origen vegetal pueden utilizarse puras, tratadas o bien revestidas de una capa de revestimiento, para facilitar la adherencia y la impregnación de la matriz de polímero termoplástico.

20 Las fibras que constituyen el material fibroso pueden utilizarse solas o mezcladas. Así, las fibras orgánicas pueden mezclarse con las fibras minerales para que se impregnen de polímero termoplástico y formar el material fibroso preimpregnado.

25 Las fibras son a elegir monohebra, multihebra o una mezcla de dos y pueden tener diversos gramajes. Pueden presentar, asimismo, diversas geometrías. Así, se pueden presentar en forma de fibras cortas, que comprenden entonces fieltros o no tejidos que pueden presentarse en forma de bandas, láminas, trenzas, mechones o trozos o en forma de fibras continuas, que comprenden los tejidos 2D, fibras o mechones de fibras unidireccionales (UD) o no tejidos. Las fibras de constitución del material fibroso pueden presentarse, asimismo, en forma de mezcla de estas fibras de refuerzo de diferentes geometrías. Preferiblemente, las fibras son continuas.

30 Preferiblemente, el material fibroso está constituido por fibras continuas de carbono, de vidrio o de carburo de silicio o su mezcla, en particular fibras de carbono. Se utiliza en forma de mechón(es).

Según la relación en volumen de polímero con respecto a material fibroso, es posible realizar materiales preimpregnados denominados «listos para su uso» o materiales preimpregnados denominados «secos».

35 En los materiales preimpregnados denominados «listos para su uso», el polímero o la mezcla de polímeros termoplásticos de impregnación se reparte uniformemente y de manera homogénea alrededor de las fibras. En este tipo de material, el polímero termoplástico de impregnación debe repartirse de la manera más homogénea posible en el seno de las fibras para obtener un mínimo de porosidades, es decir, vacíos entre las fibras. En efecto, la presencia de porosidades en este tipo de materiales puede actuar como puntos de concentraciones de estrés, cuando se somete a un estrés mecánico de tracción por ejemplo, y que forman entonces puntos de iniciación de ruptura del material fibroso preimpregnado y lo debilitan mecánicamente. Un reparto homogéneo del polímero o de la mezcla de polímeros mejora, pues, el comportamiento mecánico y la homogeneidad del material compuesto formado a partir de estos materiales fibrosos preimpregnados.

40 Así, en el caso de materiales preimpregnados denominados «listos para su uso», el porcentaje en volumen del polímero o de la mezcla de polímeros termoplásticos con respecto al material fibroso varía de un 40 % a 250 %, preferiblemente de un 45 % a 125 % y más preferiblemente de un 45 % a 80 %.

45 Los materiales fibrosos preimpregnados denominados «secos», en cuanto a ellos se refiere, comprenden porosidades entre las fibras y una cantidad más escasa de polímero termoplástico de impregnación que recubre las fibras en la superficie para mantenerlas juntas. Estos materiales preimpregnados «secos» se adaptan a la fabricación de preformas para materiales compuestos. Estas preformas pueden utilizarse, a continuación, para hacer la infusión de resina termoplástica o de resina termoendurecible, por ejemplo. Las porosidades permiten en este caso facilitar el transporte ulterior de la resina polimérica infundada, en el seno del material fibroso preimpregnado, para mejorar las propiedades finales del material compuesto y especialmente su cohesión mecánica. En este caso, la presencia del polímero termoplástico de impregnación sobre el material fibroso preimpregnado denominado «seco» permite hacer compatible la resina de infusión.

50 Así, en el caso de materiales preimpregnados denominados «secos», el porcentaje en volumen de polímero o de mezcla de polímeros con respecto al material fibroso varía favorablemente entre un 0,2 % y 15 %, preferiblemente entre un 0,2 % y 10 % y más preferiblemente entre un 0,2 % y 5 %. En este caso se habla de velo polimérico, de

escaso gramaje, depositado sobre el material fibroso para mantener juntas las fibras.

Etapas de impregnación

5 El procedimiento para la preparación de un material fibroso preimpregnado, en particular en forma de cinta, según la invención, se realiza por un dispositivo de impregnación continuo de un mechón o de una diversidad de mechones paralelos de material fibroso que comprende, favorablemente, una hilera de impregnación alimentada con polímero en estado fundido que contiene gas neutro en estado supercrítico.

El procedimiento y la unidad de aplicación de este procedimiento se describen a continuación, a la vista de las figuras 1 y 2 que esquematizan, de manera muy simplificada, los elementos constitutivos de esta unidad 200.

10 Favorablemente, la etapa de impregnación del material fibroso se realiza por una técnica de extrusión. Más en particular, se realiza una extrusión en el cabezal transversal con respecto al único mechón o con respecto a los diversos mechones paralelos.

Favorablemente, la impregnación se realiza por el paso de uno o de diversos mechones F por un dispositivo 40 de impregnación continua, este dispositivo de impregnación 40 comprende un cabezal de impregnación 404, designado igualmente por hilera de impregnación.

15 Cada mechón que se tiene que impregnar se extiende para ello mediante un dispositivo 10 con devanadoras 11 bajo la tracción engendrada por los cilindros (cuyos ejes se representan). Preferiblemente, el dispositivo 10 comprende una diversidad de devanadoras 11, permitiendo cada devanadora que se extienda un mechón que se tiene que impregnar. Así, es posible impregnar diversos mechones de fibras simultáneamente. Cada devanadora 11 está provista de un freno (no representado) para aplicar una tensión en cada mechón de fibras. En este caso, un módulo de alineamiento
20 permite disponer los mechones de fibras paralelamente unos respecto a otros. De esta manera los mechones de fibras no pueden estar en contacto unos con otros, lo que permite evitar la degradación mecánica de las fibras especialmente.

25 De manera opcional, la impregnación puede completarse por una etapa de recubrimiento de dicho único mechón o de dichos diversos mechones paralelos después de la impregnación en el polímero fundido, pudiendo ser el polímero fundido idéntico a dicho polímero de impregnación o diferente de él, antes de la etapa de calandrado. Preferiblemente, el polímero fundido es idéntico al polímero de impregnación y preferiblemente el recubrimiento se efectúa por extrusión en el cabezal transversal con respecto al único mechón o con respecto a dichos diversos mechones paralelos. La utilización de un polímero diferente puede permitir, por ejemplo, añadir propiedades al material compuesto obtenido o mejorar sus propiedades, con respecto a las proporcionadas con el polímero de impregnación. El cabezal transversal
30 está aprovisionado entonces de polímero termoplástico fundido por una extrusora, este conjunto está simbolizado por la fecha 41 en las figuras 1 y 2. En efecto, dicho recubrimiento permite no solamente completar la etapa de impregnación de las fibras para obtener un porcentaje en volumen final de polímero en el intervalo deseado, especialmente para la obtención de los materiales fibrosos de dominados «listos para su uso» de buena calidad, sino que permite, asimismo, mejorar los rendimientos de material compuesto obtenido.

35 Antes del paso al cabezal de impregnación 404, el mechón de fibras o los mechones de fibras paralelos pasan a un dispositivo de calentamiento 30 cuya temperatura está controlada y es variable, yendo de temperatura ambiente hasta 1000 °C. Sin embargo, esta temperatura se reducirá para los polímeros orgánicos que se degraden completamente hacia 500 °C y deberá estar en los límites de la temperatura que no se tiene que sobrepasar para la impregnación. Esta temperatura de calentamiento no sobrepasará en este caso 250 °C. Este calentamiento permite llevar los mechones de fibras a una temperatura que facilite su impregnación sin minimizar, no obstante, el efecto técnico
40 producido por el gas supercrítico mezclado con el polímero fundido, a saber, una viscosidad reducida. En efecto, este calentamiento previo a la impregnación permite evitar, así, una recristalización demasiado rápida del polímero por contacto con los mechones. El dispositivo de calentamiento 30 puede permitir, también, iniciar la polimerización del material previamente depositado sobre los mechones de fibras o modificar incluso degradar, incluso degradar totalmente por vía térmica el apresto de las fibras. El apresto corresponde a la escasa cantidad de polímero que recubre generalmente los mechones de fibras para garantizar la unión entre estas fibras en el seno del mechón, pero también una compatibilidad con la matriz polimérica durante el procedimiento de infusión de resina, por ejemplo. Este dispositivo de calentamiento 30 puede elegirse, por ejemplo, entre los siguientes dispositivos: un dispositivo de microondas o de inducción, un dispositivo de infrarrojos IR o láser u otro dispositivo que permita un contacto directo
45 con la fuente de calor tal como un dispositivo de llama. Un dispositivo de microondas o por inducción es muy favorable, en particular cuando se asocia a la presencia de nanocargas carbonadas en el polímero o mezcla de polímeros puesto que las nanocargas carbonadas aumentan el efecto de calentamiento y lo transmiten hasta el núcleo del material.

55 A la salida de este dispositivo de calentamiento 30, los diferentes mechones de fibras pasan al cabezal de impregnación 404. Este cabezal de impregnación está constituido por una parte superior 401 y una parte inferior 402 que permite ajustar la abertura de la hilera al nivel de la entrada de los mechones de fibras y al nivel de la salida. El cabezal de impregnación 404 está unido a un dispositivo 403 de extrusión de polímero de tipo tornillo sin fin, capaz de extruir el polímero o la mezcla de polímeros en vía fundida, estando el polímero, por consiguiente, a alta temperatura y en presencia de un gas o una mezcla de gases supercríticos G.

Favorablemente, el dispositivo de extrusión del polímero está constituido por una extrusora de un solo tornillo 403 que comprende zonas de desgasificación (no representadas). Esta extrusora está unida preferiblemente a un mezclador estático 405 unido él mismo a una bomba de engranajes (no representada) que asegura un caudal de polímero constante en la hilera.

- 5 Para evitar una nueva subida de gas supercrítico en la tolva de alimentación (no representada), se inyecta gas supercrítico G, preferiblemente a una distancia alejada de la tolva de alimentación y se adaptan los parámetros de extrusión de manera que haya una cantidad suficiente de polímero viscoso entre la entrada de gas y la tolva de alimentación y se impida una nueva subida del gas hacia dicha tolva, preferiblemente siendo inyectado dicho gas en una zona controlada de dicho mezclador estático con depresión regulada.
- 10 A la salida del dispositivo de impregnación se desprenden el mechón o los mechones preimpregnados y son arrastrados hacia un dispositivo de calandrado.

Gas neutro supercrítico

- 15 Se entiende por gas neutro supercrítico una sustancia llevada a una temperatura y una presión mayores que su temperatura y su presión críticas, campo donde no se puede distinguir entre las fases gaseosa y líquida. Las propiedades de un gas neutro supercrítico son intermedias entre las de un gas y las de un líquido. Se habla, por otra parte, indistintamente de gas o de fluido supercrítico.

En la presente invención, el gas neutro en estado supercrítico es un gas neutro supercrítico o una mezcla de gases neutros supercríticos.

- 20 Favorablemente, entre los gases supercríticos se elegirá un gas como, por ejemplo, dióxido de carbono, etano, propano, pentano, agua, metanol, etanol, nitrógeno o mezclas a base de estos gases supercríticos.

Más en particular, se referirá utilizar dióxido de carbono supercrítico (denominado CO₂sc a continuación), o mezclas de gases supercríticos que contengan CO₂sc para fluidizar los polímeros termoplásticos para facilitar su impregnación o en el caso de la fabricación de mechones secos para hacer espuma.

- 25 Favorablemente, el gas neutro en estado supercrítico es el gas CO₂ supercrítico o una mezcla de gases neutros en estado supercrítico que contiene CO₂ y un gas fluorado. Según otra opción, la mezcla es a base de CO₂ y nitrógeno.

El gas supercrítico G, preferiblemente CO₂ supercrítico se inyecta al nivel del cabezal de extrusión 403. De manera preferida, el gas supercrítico, preferiblemente CO₂ supercrítico se mezcla con dicho polímero fundido de impregnación en la etapa i) del procedimiento, en un mezclador estático 405, en particular con depresión regulada en dicho mezclador.

Etapa de conformación

Desde su salida del dispositivo de impregnación 40 y de manera opcional, del dispositivo de recubrimiento 41, el mechón (los mechones paralelos) preimpregnados de un polímero fundido, se conforman en forma de única cinta unidireccional o de una diversidad de cintas unidireccionales paralelas B, mediante un dispositivo de calandrado continuo que comprende una o diversas calandrias de calefacción.

- 35 Con las técnicas anteriores, el calandrado en caliente no podía preverse para una etapa de conformación, sino solamente para una etapa de acabado puesto que no permitía calentar a temperaturas suficientes, en particular cuando el polímero o la mezcla de polímeros termoplásticos de impregnación comprendía polímeros de alta temperatura de fusión.

- 40 De manera ventajosa, este calandrado en caliente permite no solamente calentar el polímero de impregnación para que penetre, se adhiera y recubra de manera uniforme las fibras, sino también para controlar el espesor y el ancho de las cintas de material fibroso preimpregnado y, en particular, su porosidad.

- 45 Para poder realizar una diversidad de cintas paralelas unidireccionales, es decir, tantas cintas como mechones paralelos preimpregnados, por el dispositivo de internación 40, recubierto eventualmente por el dispositivo de recubrimiento 41, las calandrias de calentamiento, referidas 60, 70, 80 en el esquema de la figura 1, comprenden favorablemente una diversidad de ranuras de calandrado, conforme al número de cintas. Este número de ranuras puede ir, por ejemplo, hasta 200. Un sistema de control SYST permite, asimismo, regular la presión y/o la distancia entre las bobinas (601, 602); (701, 702) y (801, 802) de las calandrias. Se ha ilustrado en la figura 3, a modo de ejemplo el detalle de la calandria 70. Se pueden observar en esta figura 3, las bobinas 701, 702 de la calandria 70, efectuándose la regulación de la presión y/o la distancia de manera que se controle el espesor ep de las cintas por un sistema de control SYST dirigido por un programa de ordenador previsto a este efecto.
- 50

El dispositivo de calandrado comprende al menos una calandria de calentamiento 60. Preferiblemente, comprende diversas calandrias de calentamiento 60, 70, 80, montadas en serie. El hecho de tener diversas calandrias en serie permite comprimir las porosidades en el material y disminuir su porcentaje. Esta diversidad de calandrias es, pues, importante cuando se desean realizar materiales fibrosos denominados «listos para su uso». En cambio, para fabricar

materiales fibrosos denominado «secos» puede aceptarse un número de calandrias menor, incluso una sola calandria.

De manera favorable, cada calandria del dispositivo de calandrado dispone de un sistema de calentamiento integrado por inducción o por microondas y preferiblemente por microondas, para calentar el polímero o la mezcla de polímeros termoplásticos. De manera favorable, cuando el polímero o la mezcla de polímeros comprende cargas carbonadas, tales como negro de carbono o nanocargas carbonadas, preferiblemente elegidas entre nanocargas carbonadas, en particular grafenos y/o nanotubos de carbono y/o nanofibrillas de carbono o sus mezclas, el efecto de calentamiento por inducción se multiplica por la presencia de estas cargas que conducen entonces el calor hasta el núcleo del material.

De manera favorable, las calandrias de calefacción del dispositivo de calandrado están acopladas a un dispositivo de calentamiento rápido 50, 51, 52 que permiten calentar el material no solamente en la superficie sino igualmente en el núcleo. El estrés mecánico de las calandrias acopladas a estos dispositivos de calentamiento rápido, permite primero controlar las porosidades y más en particular reducir al mínimo hasta eliminar la presencia de porosidades y repartir de manera homogénea el polímero, especialmente cuando el material fibroso preimpregnado sea un material denominado «listo para su uso». Estos dispositivos de calentamiento rápido se sitúan antes y/o después de cada calandria, a fin de transmitir rápidamente energía térmica al material. El dispositivo de calentamiento rápido puede elegirse, por ejemplo, entre los siguientes dispositivos: un dispositivo de microondas o de inducción, un dispositivo de infrarrojos IR o láser u otro dispositivo que permita un contacto directo con la fuente de calor tal como un dispositivo de llama. Un dispositivo de microondas o por inducción es muy favorable, en particular cuando está asociado a la presencia de nanocargas carbonadas en el polímero o la mezcla de polímeros puesto que las nanocargas carbonadas multiplican el efecto de calentamiento y lo transmiten hasta el núcleo del material.

Según una variante de realización, es posible combinar, asimismo, varios de estos dispositivos de calentamiento.

En el ejemplo de realización, cada calandria 60, 70, 80 del dispositivo de calandrado está acoplada a un dispositivo de calentamiento rápido 50, 51, 52.

De manera opcional, una etapa ulterior consiste en devanar la(s) cinta(s) preimpregnada(s) y conformada(s). Para ello, la unidad 200 de aplicación del procedimiento comprende un dispositivo de devanado 100 que comprende tantos carretes 101 como cintas, asignándose un carrete 101 a cada cinta. Está previsto, en general, un distribuidor 90 para desviar las cintas preimpregnadas hacia sus carretes 101 respectivos, evitándose que las cintas de toquen para evitar cualquier degradación.

La figura 3 esquematiza el detalle de las ranuras 73 de una calandria, en el ejemplo, la calandria 70 vista en sección. La calandria 70 comprende una bobina superior 701 y una bobina inferior 702. Una de las bobinas, por ejemplo la bobina superior 701, comprende una parte dentada 72, mientras que la otra bobina, es decir la bobina inferior 702 en el ejemplo, comprende una parte ranurada 76, siendo la forma de las ranuras complementaria de la forma de las partes que sobresalen 72 de la bobina superior. La distancia E entre las bobinas 701, 75 y/o la presión ejercida por las dos bobinas una contra la otra, permite definir las dimensiones de las ranuras 73, y especialmente su espesor ep y el ancho a. Cada ranura 73 está prevista para alojar un mechón de fibras que se presiona entonces y se calienta entre las bobinas. Los mechones se transforman después en cintas unidireccionales paralelas cuyas dimensiones, el espesor y el ancho se calibran de manera precisa por las ranuras 73 de las calandrias. Cada calandria comprende favorablemente una diversidad de ranuras cuyo número puede ir hasta 200, de manera que se realicen tantas cintas como ranuras y mechones preimpregnados haya. El dispositivo de calandrado comprende, asimismo, el sistema de control SYST que permite regular simultáneamente la presión y/o la distancia de las bobinas de calandrado de todas las calandrias de la unidad 200.

La(s) cinta(s) unidireccional(es) así fabricada(s) presenta(n) un ancho y un espesor adaptados a una deposición por robot en la fabricación de piezas en tres dimensiones, sin necesidad de corte. El ancho de la(s) cinta(s) está comprendido, favorablemente, entre 5 mm y 100 mm, preferiblemente entre 5 mm y 50 mm y de manera incluso más preferida entre 5 mm y 10 mm.

El procedimiento para la preparación de un material fibroso preimpregnado que acaba de describirse permite realizar materiales fibrosos preimpregnados con una gran productividad, permitiendo una impregnación homogénea de las fibras y el control y la reproducibilidad de la porosidad y, así, el control y la reproducibilidad de las realizaciones del artículo de material compuesto final previsto. La impregnación homogénea alrededor de las fibras y la ausencia de porosidades están garantizadas por la etapa de impregnación mediante polímero en estado fundido que contiene un gas neutro o una mezcla de gases neutros en estado supercrítico que ayuda a la aplicación por reducción de la viscosidad en estado fundido de dicho polímero y la utilización de un dispositivo de conformación con estrés mecánico (calandrado de calentamiento) acoplado él mismo a dispositivos de calentamiento rápido que permiten calentar la materia en la superficie, pero también en el núcleo. Los materiales obtenidos son productos semiacabados en forma de cintas calibradas en espesor y en anchura y que se utilizan para la fabricación de piezas de estructura en tres dimensiones en los sectores de los transportes como el automóvil, aeronáutica civil o militar, náutica o ferroviaria, energías renovables, deportes y ocio, de la medicina y de la salud, de armas y misiles, de la seguridad y de la electrónica, por un procedimiento que puede ser la deposición asistida por un cabezal de robot, por ejemplo, y conocido con el nombre de procedimiento AFP (Automatic Fiber Placement, por ejemplo).

ES 2 710 681 T3

Este procedimiento permite, pues, fabricar en continuo cintas de dimensiones calibradas y de gran longitud, si bien permiten evitar etapas de corte y empalme costosas y perjudiciales para la calidad de las piezas de materiales compuestos fabricadas ulteriormente. La economía ligada a la supresión de la etapa de corte representa aproximadamente entre un 30 % y 40 % del coste total de la producción de cinta de material fibroso preimpregnado.

5 La asociación de dispositivos de calentamiento rápido a las calandrias de calentamiento facilita la conformación de las cintas a las dimensiones deseadas y permite aumentar de manera significativa el ritmo de producción de estas cintas con respecto a los procedimientos convencionales de conformación. Además, esta asociación permite densificar el material suprimiendo totalmente las porosidades en los materiales fibrosos denominados «listos para su uso».

10 Los dispositivos de calentamiento rápido permiten, asimismo, la utilización de numerosos grados de polímeros, incluso los más viscosos, lo que permite cubrir todos los intervalos de resistencia mecánica deseados.

Para la fabricación específica de cintas de materiales fibrosos denominados «secos», la etapa de impregnación en un polímero en estado fundido que contiene un gas neutro supercrítico permite obtener un gramaje de polímeros repartido de manera homogénea, con un porcentaje preferente de polímero depositado del orden de 5 g/m a 7 g/m y obtener una buena penetración de las resinas utilizadas para hacer, por ejemplo, infusión sobre las preformas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un material fibroso preimpregnado, en particular en forma de cinta, que comprende un refuerzo de fibra y una matriz de polímero termoplástico, caracterizado por que comprende la etapa siguiente:
- 5 i) impregnación de dicho material fibroso en forma de un único mechón o de varios mechones paralelos en dicho polímero en estado fundido, conteniendo dicho polímero en estado fundido durante dicha impregnación un gas neutro en estado supercrítico, utilizado como agente auxiliar para la aplicación por reducción de la viscosidad en estado fundido, preferiblemente siendo dicho gas CO₂ supercrítico.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho polímero es un polímero termoplástico o una mezcla de polímeros termoplásticos.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que dicho polímero termoplástico o dicha mezcla de polímeros termoplásticos comprende, asimismo, cargas carbonadas, en particular negro de carbono o nanocargas carbonadas, elegidas preferiblemente entre grafenos y/o nanotubos de carbono y/o nanofibrillas de carbono o sus mezclas.
- 15 4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado por que el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos comprende, asimismo, polímeros de cristales líquidos o poli(tereftalato de butileno) ciclado, o mezclas que los contienen, como aditivo.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que dicho polímero, o mezcla de polímeros termoplásticos, se selecciona entre polímeros amorfos cuya temperatura de transición vítrea es tal que
- 20 $T_g \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ y/o entre polímeros semicristalinos cuya temperatura de fusión es $T_f \geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos se selecciona entre: poliaril éter cetonas, en particular PEEK, o poliaril éter cetona cetona, en particular PEKK o poliéter-imidas (PEI) aromáticas o poliarilsulfonas, en particular, polifenilensulfonas (PPS), o poliarilsulfuros, en particular polifenilensulfuros, o entre poliamidas (PA) en particular poliamidas aromáticas eventualmente
- 25 modificadas por unidades urea, o poliacrilatos, en particular poli(metacrilato de metilo) (PMMA), o polímeros fluorados, en particular poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que comprende además de la etapa i) las etapas suplementarias siguientes:
- 30 ii) conformación de dicho mechón o de dichos mechones paralelos de dicho material fibroso impregnado según la etapa i), por calandrado por al menos una calandria de calentamiento, en forma de una única cinta unidireccional o varias cintas paralelas unidireccionales, en este último caso comprendiendo dicha calandria de calentamiento varias ranuras de calandrado, preferiblemente hasta 200 ranuras de calandrado, de acuerdo con el número de dichas cintas y con una presión y/o una distancia entre las bobinas de dicha calandria reguladas por un sistema de control.
- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que comprende, asimismo, una etapa iii) de devanado de dicha cinta o de dichas cintas en uno o en varios carretes, siendo el número de carretes idéntico al número de cintas, asignándose un carrete a cada cinta.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicha etapa de impregnación i) se completa mediante una etapa de recubrimiento de dicho único mechón o de dichos diversos mechones paralelos después de impregnación en el polímero fundido según la etapa i), en un polímero fundido que puede ser idéntico a dicho polímero de impregnación i), o diferente de él, antes de dicha etapa de calandrado ii), preferiblemente siendo dicho polímero fundido idéntico a dicho polímero de impregnación i), preferiblemente efectuándose dicho recubrimiento por extrusión en el cabezal transversal con respecto a dicho único mechón o con respecto a dichos diversos mechones paralelos.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que dicho material fibroso comprende fibras continuas seleccionadas entre fibras de carbono, de vidrio, de carburo de silicio, de basalto, naturales en particular de lino o de cáñamo, de sisal, de seda, o celulósicas en particular de viscosa, o fibras termoplásticas de T_g mayor que la T_g de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es amorfo o de T_f mayor que la T_f de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es semicristalino, o una mezcla de dos o varias de dichas fibras, preferiblemente fibras de carbono, de vidrio o de carburo de silicio o su mezcla, en particular
- 50 fibras de carbono.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado por que el porcentaje en volumen de dicho polímero o dicha mezcla de polímeros con respecto a dicho material fibroso varía de un 40 % a 250 %, preferiblemente de un 45 % a 125 % y más preferiblemente de un 45 % a 80 %.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado por que el porcentaje en volumen de dicho

polímero o de dicha mezcla de polímeros con respecto a dicho material fibroso varía entre 0,2 % y 15 %, preferiblemente entre 0,2 % y 10 % y más preferiblemente entre 0,2 % y 5 %.

13. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la etapa de calandrado ii) se realiza mediante una diversidad de calandrias de calentamiento.
- 5 14. Procedimiento según la reivindicación 7 o 13, caracterizado por que dicha(s) calandria(s) de calentamiento de la etapa ii) comprende(n) un sistema de calentamiento integrado por inducción o por microondas y preferiblemente por microondas, asociado a la presencia de cargas carbonadas en dicho polímero termoplástico o dicha mezcla de polímeros termoplásticos.
- 10 15. Procedimiento según la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que cada calandria de calentamiento está asociada a un dispositivo de calentamiento rápido.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicha etapa de impregnación se realiza utilizando una técnica de extrusión.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que dicha técnica de impregnación es la extrusión en cabezal transversal con respecto a dicho único mechón o con respecto a dichos diversos mechones paralelos.
- 15 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que dicho gas neutro en estado supercrítico es un gas neutro supercrítico o una mezcla de gas neutro supercrítico.
19. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por que dicho gas neutro en estado supercrítico es gas CO₂ supercrítico o una mezcla de gases neutros en estado supercrítico que contiene CO₂ y un gas fluorado o una mezcla a base de CO₂ y nitrógeno.
- 20 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por que dicho gas supercrítico, preferiblemente CO₂ supercrítico se inyecta al nivel del cabezal de extrusión.
21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por que dicho gas supercrítico, preferiblemente CO₂ supercrítico se mezcla con dicho polímero fundido de impregnación i) en un mezclador estático.
- 25 22. Utilización del procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 21, para la fabricación de cintas calibradas apropiadas para la fabricación de piezas de materiales compuestos en 3D por deposición automática por robots de dichas cintas.
23. Unidad de aplicación del procedimiento de preparación de un material fibroso preimpregnado, en particular en forma de cinta, tal como se define en las reivindicaciones 1 a 21, estando caracterizada dicha unidad especialmente por que comprende:
- 30 a) un dispositivo de impregnación continua de un mechón o una diversidad de mechones paralelos de material fibroso que comprende una hilera de impregnación alimentada con polímero en estado fundido que contiene gas neutro en estado supercrítico,
- b) un dispositivo de calandrado continuo de dicho mechón o dichos mechones paralelos, con conformación, en forma de una única cinta o en forma de diversas cintas paralelas unidireccionales, que comprende:
- 35 b1) al menos una calandria de calentamiento, en particular varias calandrias de calentamiento en serie, llevando dicha calandria una ranura de calandrado o diversas ranuras de calandrado y preferiblemente teniendo en este último caso hasta 200 ranuras de calandrado,
- b2) un sistema de control de regulación de la presión y/o de la distancia entre las bobinas de calandrado.
- 40 24. Unidad de aplicación del procedimiento, según la reivindicación 23, caracterizada por que comprende un dispositivo de calentamiento (30), calentamiento dispuesto antes del dispositivo de impregnación, elegido entre los siguientes dispositivos: un dispositivo de microondas o de inducción, un dispositivo de infrarrojos IR o láser u otro dispositivo que permita un contacto directo con la fuente de calor tal como un dispositivo de llama y preferiblemente un dispositivo de microondas.

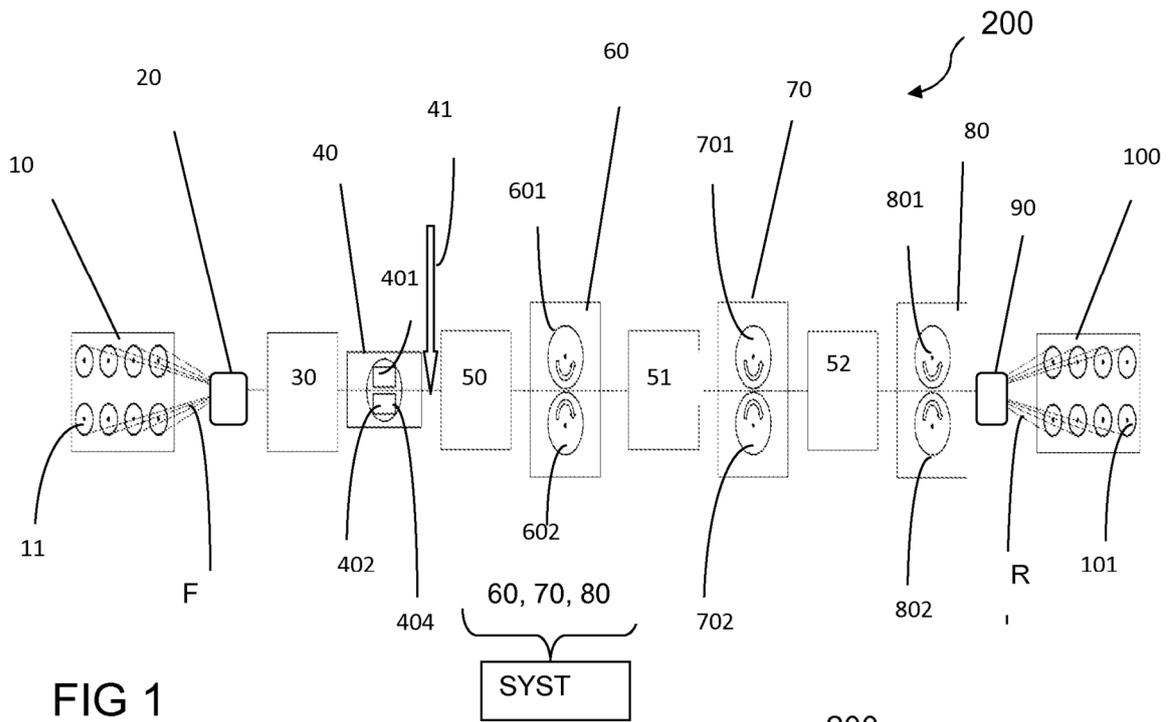


FIG 1

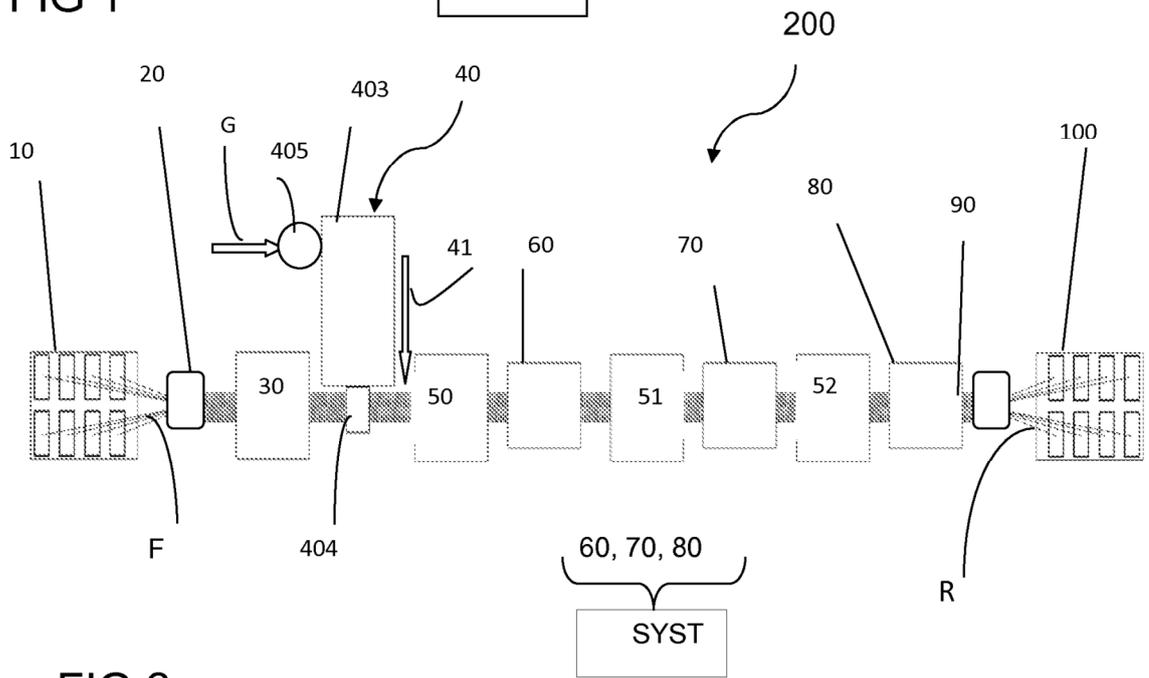


FIG 2

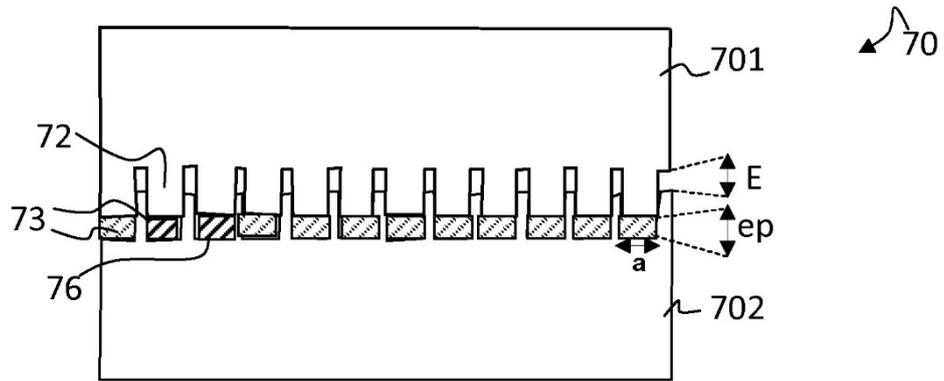


FIG 3