

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 863**

51 Int. Cl.:

**B29B 15/12** (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/FR2015/050331**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121583**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2015 E 15709241 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3105025**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado con polímero termoplástico en lecho fluidizado**

30 Prioridad:

**13.02.2014 FR 1451137**

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

**24.03.2020**

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 2 749 863 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado con polímero termoplástico en lecho fluidizado

**Campo de la invención**

5 La presente invención concierne a un procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado de polímero termoplástico.

Más en particular, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado que comprende una etapa de impregnación seguida de una etapa de conformado para la obtención de cintas de material fibroso preimpregnado, de dimensiones calibradas, utilizables directamente para la fabricación de piezas de material compuesto tridimensionales.

10 En la presente descripción, se entiende por "material fibroso" un ensamblaje de fibras de refuerzo. Antes de su conformado, éste se materializa en forma de mechas. Después de su conformado, se materializa en forma de bandas, o de napas, o de trozos. 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.

15 Las fibras que pueden entrar en la composición del material fibroso son, más en especial, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de basalto, fibras de carburo de silicio, fibras basadas en polímeros, fibras vegetales o fibras celulósicas utilizadas solas o en mezcla.

20 Tales materiales fibrosos preimpregnados están destinados, en especial, a la realización de materiales compuestos ligeros para la fabricación de piezas mecánicas que tienen una estructura en tres dimensiones y que cuentan con propiedades de buena resistencia mecánica, térmica, y capaces de evacuar cargas electrostáticas, es decir, propiedades compatibles con la fabricación de piezas especialmente en los campos de la mecánica, de la aeronáutica y náutica, de la automoción, de la energía, sanitario y médico, del ejército y del armamento, del deporte y el ocio, y de la electrónica.

25 Tales materiales fibrosos preimpregnados también se denominan materiales compuestos. Comprenden el material fibroso, constituido a partir de las fibras de refuerzo, y una matriz constituida por el polímero de impregnación. La misión primera de esta matriz es la de mantener las fibras de refuerzo en una forma compacta y la de dar la forma buscada al producto final. Tal matriz sirve, entre otras cosas, para proteger las fibras de refuerzo contra la abrasión y un entorno agresivo, para controlar el aspecto superficial y para dispersar eventuales cargas entre las fibras. La misión de esta matriz es importante para la durabilidad a largo plazo del material compuesto, especialmente en lo referente a la fatiga y a la deformación plástica permanente.

**30 Técnica anterior**

Una buena calidad de las piezas de material compuesto tridimensionales fabricadas a partir de materiales fibrosos preimpregnados conlleva consecuentemente un dominio, por una parte, del procedimiento de impregnación de las fibras de refuerzo con el polímero termoplástico y, por otra, del procedimiento de conformado del material fibroso preimpregnado en forma de producto semiacabado.

35 En la presente descripción, se emplea el término "banda" para designar bandas de material fibroso cuya anchura es igual o superior a 100 mm. Se emplea el término "cinta" para designar cintas de anchura calibrada e igual o inferior a 100 mm.

40 Hasta ahora, la fabricación de bandas de materiales fibrosos reforzadas por impregnación de polímero termoplástico o de polímero termoendurecible se venía efectuando siguiendo varios procedimientos que especialmente dependen de la naturaleza del polímero, del tipo de material compuesto final que se desee y de su campo de aplicación. Las tecnologías de deposición de polvo o de extrusión de polímero fundido son utilizadas para impregnar las fibras de refuerzo con polímeros termoendurecibles, como las resinas epoxi, por ejemplo, tal y como se describe en la patente WO 2012/066241 A2. Estas tecnologías generalmente no son aplicables directamente en la impregnación con polímeros termoplásticos, en particular aquéllos de alta temperatura de fusión que tienen una viscosidad demasiado grande en estado fundido para conseguir una impregnación satisfactoria de las fibras y de los productos semiacabados o acabados de buena calidad.

45 Otro procedimiento conocido de impregnación es el paso en continuo de las fibras por una dispersión acuosa de polvo polimérico o dispersión acuosa de partículas de polímero o emulsión o suspensión acuosa de polímero. Cabe remitirse, por ejemplo, al documento EP 0324680. Se utiliza, en este procedimiento, una dispersión de polvos de tamaño micrométrico (aproximadamente 20 µm). Previo empapamiento en la solución acuosa, las fibras se impregnan con el polvo polimérico. El procedimiento conlleva entonces una etapa de secado consistente en hacer pasar las fibras impregnadas por un primer horno, con el fin de evaporar el agua absorbida durante el empapamiento. Se necesita a continuación una etapa de tratamiento térmico, consistente en hacer pasar las fibras impregnadas y secadas por una segunda zona de calentamiento, a alta temperatura, para fundir el polímero con el  
55 fin de que adhiera, se reparta y recubra las fibras.

El principal inconveniente de este método es la homogeneidad del depósito, que en muchos casos es imperfecta. Otro problema relacionado con este procedimiento es la acusada porosidad inducida por la distribución defectuosa del polímero en el seno de las fibras, que puede persistir después de la etapa de tratamiento térmico, llevando consigo, consecuentemente, la aparición de un gran número de defectos en el material fibroso preimpregnado. El material fibroso preimpregnado precisa ser conformado a continuación en forma de cintas, por ejemplo. La técnica de conformado puede, adicionalmente, alterar aún más el material y volverlo aún más frágil, debido a la presencia de estos defectos.

Hay empresas que comercializan bandas de materiales fibrosos obtenidas mediante un método de impregnación de fibras unidireccionales por paso de las fibras, en continuo, por un baño fundido de polímero termoplástico que contiene un disolvente orgánico tal como la benzofenona. Cabe remitirse, por ejemplo, al documento US 4541884 de la Imperial Chemical Industries. La presencia del disolvente orgánico permite especialmente adaptar la viscosidad de la mezcla fundida y asegurar un correcto recubrimiento de las fibras. Las fibras así preimpregnadas se conforman a continuación. Por ejemplo, pueden ser recortadas en bandas de diferentes anchuras, con posterior disposición bajo una prensa, y luego calentadas a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero para asegurar la cohesión del material y, especialmente, la adherencia del polímero sobre las fibras. Este método de impregnación y de conformado permite realizar piezas estructurales con un elevado comportamiento mecánico.

Uno de los inconvenientes de esta técnica radica 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 polímeros de tipo poli(metacrilato de metilo) (PMMA), y aun muy elevada para polímeros de tipo poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(éter-éter-cetona) (PEEK) o poli(éter-cetona-cetona) (PEKK), por ejemplo. Por lo tanto, la temperatura de calentamiento puede ascender a temperaturas superiores a 250 °C, e incluso superiores a 350 °C, temperaturas que son muy superiores a la temperatura de ebullición y al punto de inflamación del disolvente, que respectivamente son de 305 °C y 150 °C para la benzofenona. En este caso, asistimos a una repentina separación del disolvente que induce una acusada porosidad en el seno de las fibras y que, consecuentemente, provoca la aparición de defectos en el material compuesto. Por lo tanto, el procedimiento es difícilmente reproducible y supone riesgos de explosión que ponen en peligro a los operarios. Finalmente, ha de evitarse la utilización de disolventes orgánicos por motivos medioambientales y de higiene y seguridad de los operarios.

Por su parte, el documento EP 0406067, presentado conjuntamente a nombre de Atochem y del Estado francés, así como el documento EP 0201367 describen una técnica de impregnación sobre lecho fluidizado de polvo de polímero. Las fibras penetran en una cuba de fluidización cerrada, donde eventualmente son separadas entre sí por medio de roldanas o de cilindros acanalados, cargándose electrostáticamente las fibras por rozamiento al contacto con estas roldanas o cilindros. Esta carga electrostática permite que el polvo de polímero se pegue en la superficie de las fibras y, así, las impregne.

El documento WO 2008/135663 describe, en una tercera variante, la realización de una cinta de fibras impregnada. En este documento, la cinta de fibras ya está preformada con anterioridad a la etapa de impregnación, en forma de una cinta configurada por fibras mantenidas juntas por unos medios de contención. La cinta así preformada se carga previamente de electricidad estática y se sumerge dentro de un recinto que contiene un lecho fluidizado de partículas finas de polímero en suspensión en aire comprimido, en orden a revestir la cinta con una capa de revestimiento de polímero. Tal documento no permite realizar una impregnación de una o varias mechas de fibras simultáneamente, ni un conformado, en continuo, de las mechas preimpregnadas en forma de cintas.

El documento EP 2586585 también describe el principio de impregnar fibras pasándolas por un lecho fluidizado de partículas de polímero. En cambio, no describe un conformado en continuo de una o varias mechas así impregnadas, en forma de una o varias cintas paralelas unidireccionales.

El documento EP 0335186 describe la posibilidad de utilizar una calandria o una prensa para compactar un material compuesto que comprende fibras metálicas preimpregnadas, utilizado para la fabricación de cuerpo moldeado para el apantallamiento frente a la radiación electromagnética. No describe el hecho de impregnar una o varias mechas de fibras y de conformarlas, en continuo, en forma de una o varias cintas paralelas unidireccionales por calandrado en caliente.

En lo referente al conformado de los materiales fibrosos preimpregnados en forma de cintas calibradas, adecuadas para la fabricación de piezas de material compuesto tridimensionales por deposición automática por medio de un robot, ésta se realiza, por lo general, en postratamiento.

De este modo, el documento WO 92/20521 describe la posibilidad de impregnar una mecha de fibras pasándolas por un lecho fluidizado de partículas de polvo termoplástico. Las fibras así recubiertas de partículas de polímero son calentadas en un horno o un dispositivo de calentamiento para que el polímero penetre bien y recubra las fibras. Puede consistir un postratamiento del refuerzo fibroso preimpregnado obtenido en hacerlo pasar por un conjunto de rodillo de pulido que permite mejorar la impregnación con la matriz todavía líquida. Se pueden colocar además, entre dos rodillos, uno o varios refuerzos fibrosos superpuestos, en orden a configurar una banda. Tal documento no permite realizar una impregnación de una o varias mechas de fibras y un conformado, en continuo, de las mechas

preimpregnadas en forma de una o varias cintas paralelas unidireccionales.

5 La calidad de las cintas de material fibroso preimpregnado y, por tanto, la calidad del material compuesto final dependen no sólo de la homogeneidad de la impregnación de las fibras y, por tanto, del control y de la reproducibilidad de la porosidad del material fibroso preimpregnado, sino también de la dimensión y, más en particular, de la anchura y del espesor de las cintas finales. Una regularidad y un control de estos dos parámetros dimensionales permiten efectivamente mejorar el comportamiento mecánico de los materiales.

10 Actualmente, cualquiera que sea el procedimiento utilizado para la impregnación de los materiales fibrosos, la fabricación de cintas de poca anchura, es decir, de anchura inferior a 100 mm, generalmente precisa de un corte longitudinal (es decir, un recorte) de bandas de anchura superior a 500 mm, todavía denominadas napas. Las cintas así dimensionadas se retoman a continuación para ser depositadas por un robot con el concurso de un cabezal.

15 Adicionalmente, al no sobrepasar los rollos de napas una longitud del orden de 1 km, las cintas obtenidas tras el recorte generalmente no son lo suficientemente largas para fabricar ciertos materiales de considerable tamaño en la deposición por robot. Por lo tanto, las cintas se tienen que empalmar para conseguir una mayor longitud, creando entonces sobreespesores. Estos sobreespesores conllevan la aparición de heterogeneidades que son perjudiciales para la obtención de materiales compuestos de buena calidad.

20 Por lo tanto, las actuales técnicas de impregnación de materiales fibrosos y de conformado de tales materiales fibrosos preimpregnados en forma de cintas calibradas presentan varios inconvenientes. Por ejemplo, es difícil calentar homogéneamente una mezcla fundida de polímeros termoplásticos en una hilera y a la salida de la hilera, hasta el núcleo del material, lo cual altera la calidad de la impregnación. Además, la diferencia de temperatura existente entre las fibras y una mezcla fundida de polímeros en correspondencia con la hilera de impregnación altera, asimismo, la calidad y la homogeneidad de la impregnación. La utilización de disolventes orgánicos generalmente implica la aparición de defectos en el material, así como riesgos medioambientales, sanitarios y de seguridad en general. El conformado, por postratamiento a alta temperatura del material fibroso preimpregnado en forma de bandas, no deja de ser difícil, pues no siempre permite una homogénea repartición del polímero en el seno de las fibras, lo cual lleva consigo la obtención de un material de menor calidad, con una porosidad mal controlada. La cortadura longitudinal de napas para la obtención de cintas calibradas y el empalme de estas cintas inducen un coste añadido de fabricación. La cortadura longitudinal genera, además, serios problemas de polvo que contamina las cintas de materiales fibrosos preimpregnados utilizados para la deposición por robot, y puede llevar consigo disfunciones de los robots y/o imperfecciones en los materiales compuestos. Esto lleva consigo, potencialmente, costes de reparación de los robots, un paro de la producción y el rechazo de productos no conformes. Finalmente, en la etapa de cortadura longitudinal, se deteriora una cantidad nada despreciable de fibras, induciendo una pérdida de propiedades y, en especial, una reducción de la resistencia mecánica y de la conductividad, de las cintas de material fibroso preimpregnado.

### Problema técnico

35 La invención tiene, pues, por finalidad subsanar al menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior. La invención pretende especialmente proponer un procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado, que asocia una técnica de impregnación y una técnica de conformado en continuo, con el fin de evitar toda etapa de postratamiento del material fibroso y de obtener un material fibroso preimpregnado que presenta una impregnación homogénea de las fibras y unas dimensiones controladas, con una porosidad controlada y reproducible de la que dependen las prestaciones de la pieza de material compuesto final.

### Breve descripción de la invención

45 A tal efecto, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado que comprende un material fibroso en fibras continuas y una matriz de polímero termoplástico, caracterizado por que dicho material fibroso preimpregnado se realiza en una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales y por que dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

- i. impregnación de dicho material fibroso, que se materializa en forma de varias mechas paralelas y sin contacto entre sí, con dicho polímero termoplástico, que se materializa en forma de un polvo en lecho fluidizado,
- 50 ii. conformado de dichas mechas paralelas de dicho material fibroso impregnado según la etapa i), por calandrado por medio de al menos una calandria calefactora, en forma de una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales, incluyendo dicha calandria calefactora una pluralidad de gargantas de calandrado, preferentemente hasta 200 gargantas de calandrado, de conformidad con el número de dichas cintas y con una presión y/o un distanciamiento entre los rodillos de dicha calandria regulados por un servosistema.

55 De este modo, el calandrado en caliente de las mechas preimpregnadas, inmediatamente aguas abajo del dispositivo de impregnación en continuo, por lecho fluidizado, permite homogeneizar la repartición del polímero y la impregnación de las fibras, controlar y reducir la proporción de poros en el seno del material fibroso preimpregnado y

obtener varias cintas de gran longitud y de anchura y espesor calibrados. El procedimiento según la invención permite, pues, evitar la utilización de polímero fundido, de viscosidad demasiado elevada, la utilización nociva de disolventes orgánicos y, asimismo, permite conformar cintas de dimensiones calibradas sin tener que acudir a una etapa de cortadura longitudinal y de empalme.

5 De acuerdo con otras características opcionales del procedimiento:

- éste comprende, además, una etapa iii) de bobinado de dichas cintas sobre varias bobinas, siendo el número de bobinas idéntico al número de cintas, asignándose una bobina a cada cinta,
- dicha etapa de impregnación i) se completa con una etapa de recubrimiento de dicha pluralidad de mechas paralelas, previa impregnación con el polvo según la etapa i), con un polímero termoplástico fundido, que puede ser igual o distinto a dicho polímero en forma de polvo en lecho fluidizado, realizándose dicha etapa de recubrimiento antes de dicha etapa de calandrado ii), siendo preferentemente dicho polímero fundido de la misma naturaleza que dicho polímero en forma de polvo en lecho fluidizado, preferentemente efectuándose dicho recubrimiento por extrusión con cabezal transversal con respecto a dicha pluralidad de mechas paralelas,
- dicho polímero en forma de polvo en lecho fluidizado es un polímero termoplástico o una mezcla de polímeros termoplásticos,
- dicho polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos comprende, además, cargas carbonadas, en particular, negro de carbón o nanocargas carbonadas, preferentemente elegidas entre nanocargas carbonadas, en particular grafenos y/o nanotubos de carbono y/o nanofibrillas de carbono o sus mezclas,
- el polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos comprende, además, polímeros de cristal líquido o poli(butilén-tereftalato) ciclizado, o mezclas que los contienen, como aditivo,
- dicho polímero, o mezcla de polímeros termoplásticos, se selecciona de 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  $T_f$  es  $\geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- el polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos se selecciona de entre: las poliaryl-éter-cetonas (PAEK), en particular la poli(éter-éter-cetona) (PEEK); las poliaryl-éter-cetona-cetonas (PAEKK), en particular la poli(éter-cetona-cetona) (PEKK); las polieterimidias (PEI) aromáticas; las poliaryl-sulfonas, en particular las polifenilén-sulfonas (PPSU); los poliarylsulfuros, en particular los polifenilén-sulfuros (PPS); las poliamidas (PA), en particular poliamidas aromáticas opcionalmente modificadas por unidades urea; los poliacrilatos, en particular el polimetacrilato de metilo (PMMA); o los polímeros fluorados, en particular el polifluoruro de vinilideno (PVDF); y sus mezclas,
- dicho material fibroso comprende fibras continuas seleccionadas de entre las fibras de carbono, de vidrio, de carburo de silicio, de basalto, de sílice, las fibras naturales, en particular de lino o de cáñamo, de sisal, de seda, o celulósicas, en particular de viscosa, o las fibras termoplásticas de temperatura de transición vítrea  $T_g$  superior a la  $T_g$  de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es amorfo, o de temperatura de fusión  $T_f$  superior a 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, preferentemente una mezcla de fibras de carbono, de vidrio o de carburo de silicio, en particular, fibras de carbono,
- la razón en volumen de dicho polímero o mezcla de polímeros con respecto a dicho material fibroso varía del 40 al 250 %, preferentemente del 45 al 125 % y más preferentemente del 45 al 80 %,
- la razón en volumen de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros con respecto a dicho material fibroso varía del 0,2 al 15 %, preferentemente entre el 0,2 y el 10 % y más preferentemente del 0,2 al 5 %,
- la etapa de calandrado ii) se realiza por medio de una pluralidad de calandrias calefactoras,
- dicha(s) calandria(s) calefactora(s) de la etapa ii) comprende(n) un sistema de calentamiento integrado por inducción o por microondas, preferentemente por microondas, acoplado a la presencia de cargas carbonadas en dicho polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos,
- dicha(s) calandria(s) calefactora(s) de la etapa ii) está(n) acoplada(s) a un dispositivo de calentamiento complementario rápido, situado antes y/o después de dicha (cada) calandria, en particular, un dispositivo de calentamiento por microondas o inducción acoplado a la presencia de cargas carbonadas en dicho polímero o en dicha mezcla de polímeros, o un dispositivo de calentamiento por infrarrojos IR, o láser o por contacto directo con otra fuente de calor como una llama.

Asimismo, la invención se refiere a una cinta unidireccional de material fibroso preimpregnado, en particular, cinta arrollada sobre bobina, caracterizada por que se obtiene mediante un procedimiento tal y como se ha definido anteriormente.

5 De acuerdo con una característica opcional, la cinta tiene una anchura y un espesor adecuados para una deposición por robot en la fabricación de piezas en tres dimensiones, sin necesidad de cortadura longitudinal, y preferentemente tiene una anchura de al menos 5 mm y pudiendo llegar hasta 100 mm, preferentemente comprendida entre 5 y 50 mm y de manera aún más preferida comprendida entre 5 y 10 mm.

10 La invención también se refiere a una utilización del procedimiento tal y como se ha definido anteriormente para la fabricación de cintas calibradas adecuadas para la fabricación de piezas de material compuesto en tres dimensiones por deposición automática de dichas cintas por medio de un robot.

15 La invención trata, además, de una utilización de la cinta tal y como se ha definido anteriormente en la fabricación de piezas en tres dimensiones. Dicha fabricación de dichas piezas de material compuesto concierne a los campos del transporte, en particular automoción, aeronáutica civil o militar, náutica, ferroviario; de las energías renovables, en particular eólica, de las corrientes de marea, los dispositivos de almacenamiento de energía, los paneles solares; de los paneles de protección térmica; del deporte y el ocio, sanitario y médico, de la balística con piezas para arma o misil, de la seguridad y de la electrónica.

Asimismo, la invención concierne a una pieza de material compuesto en tres dimensiones, caracterizada por que resulta de la utilización de al menos una cinta unidireccional de material fibroso preimpregnado tal y como se ha definido anteriormente.

20 Finalmente, la invención trata de una unidad de puesta en práctica del procedimiento de fabricación tal y como se ha definido anteriormente, estando dicha unidad caracterizada por comprender:

- a) un dispositivo de impregnación en continuo de una pluralidad de mechas paralelas y sin contacto entre sí de material fibroso, que comprende una cuba de lecho fluidizado para polímero en polvo,
- 25 b) un dispositivo de calandrado en continuo de dichas mechas paralelas, con conformado, en forma de varias cintas paralelas unidireccionales, que comprende:
  - b1) al menos una calandria calefactora, en particular varias calandrias calefactoras en serie, siendo dicha calandria portadora de una garganta de calandrado o de varias gargantas de calandrado, y preferentemente hasta 200 gargantas de calandrado,
  - b2) un sistema de regulación de la presión y/o del distanciamiento entre rodillos de calandrado.

30 De acuerdo con otras características opcionales de dicha unidad:

- ésta comprende, además, un dispositivo de bobinado de las cintas de material fibroso preimpregnado, que incluye un número de bobinas idéntico al número de cintas, asignándose una bobina a cada cinta,
- dicho dispositivo de impregnación comprende, además y a continuación de dicha cuba de lecho fluidizado, un dispositivo de recubrimiento de dichas mechas impregnadas, según etapa i), con un polímero fundido, 35 comprendiendo preferentemente dicho dispositivo de recubrimiento un dispositivo de extrusión con cabezal transversal con respecto a dichas mechas paralelas,
- dicha(s) calandria(s) calefactora(s) comprende(n) un sistema de calentamiento integrado por inducción,
- dicha(s) calandria(s) calefactora(s) está(n) acoplada(s) a un dispositivo complementario de calentamiento rápido, situado antes y/o después de dicha (cada) calandria, eligiéndose dicho dispositivo de calentamiento 40 rápido de entre un dispositivo de microondas o de inducción, en particular cuando está acoplado a la presencia de cargas carbonadas, o un dispositivo por IR o láser u otro dispositivo que permita un contacto directo con la fuente de calor, tal como un dispositivo por llama.

45 Otras particularidades y ventajas de la invención se irán poniendo de manifiesto con la lectura de la descripción que se lleva a cabo a título de ejemplo ilustrativo y no limitativo, con referencia a las figuras que se acompañan, las cuales representan:

la figura 1, un esquema de una unidad de puesta en práctica del procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado según la invención,

la figura 2, un esquema en sección de dos rodillos constitutivos de una calandria tal y como se utiliza en la unidad de la figura 1,

50 la figura 3, una fotografía con microscopio electrónico de barrido de una vista en sección de una mecha de fibra de vidrio de 1200 Tex, impregnada hasta el núcleo con un polvo de poliamida PA11 de 100 µm, en promedio,

la figura 4, una fotografía con microscopio electrónico de barrido de una vista en sección de una cinta de material compuesto obtenida por calandrado de la mecha de fibras de vidrio de la figura 3, y

5 la figura 5, una fotografía tomada con microscopio electrónico de barrido de una vista en sección de una cinta de material compuesto obtenida por calandrado de una mecha de fibras de carbono de 12K, preimpregnada con el polvo de poliamida PA11.

### Descripción detallada de la invención

#### Matriz de polímero

10 Se entiende por termoplástico, o polímero termoplástico, un material generalmente sólido a temperatura ambiente, que puede ser cristalino, semicristalino o amorfo, y que se reblandece con un aumento de temperatura, en particular después de pasada su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), y fluye a temperatura más alta y con posibilidad de acusar una franca fusión al pasar su temperatura llamada de fusión ( $T_f$ ) (cuando es semicristalino), y que se vuelve de nuevo sólido con una disminución de temperatura por debajo de su temperatura de fusión y por debajo de su temperatura de transición vítrea.

15 En lo referente al polímero de constitución de la matriz de impregnación del material fibroso, éste es ventajosamente un polímero termoplástico o una mezcla de polímeros termoplásticos. Este polímero o mezcla de polímeros termoplásticos está triturado en forma de polvo, con el fin de poder utilizarlo en lecho fluidizado. Las partículas de polvo presentan un diámetro medio preferentemente inferior a 125  $\mu\text{m}$ , con el fin de poder penetrar en la o las mechas de fibras.

20 Con carácter facultativo, el polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos comprende además cargas carbonadas, en particular negro de carbón o nanocargas carbonadas, preferentemente escogidas de 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, consecuentemente, permiten mejorar la lubricación de la matriz de polímero cuando es calentada.

25 De acuerdo con otra variante, el polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos puede, además, comprender aditivos, tales como polímeros de cristal líquido o poli(butilén-tereftalato) ciclizado, o mezclas que los contienen como la resina CBT100, comercializada por la firma CYCLICS CORPORATION. Estos aditivos permiten especialmente fluidizar la matriz de polímero en estado fundido, para una mejor penetración en el núcleo de las fibras. De acuerdo con la naturaleza del polímero, o mezcla de polímeros termoplásticos, utilizado para realizar la matriz de impregnación, en especial su temperatura de fusión, se escogerá uno u otro de estos aditivos.

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

Más en particular, los polímeros termoplásticos que entran en la constitución de la matriz de impregnación del material fibroso se pueden escoger entre:

- 35
- los polímeros y copolímeros de la familia de las poliamidas (PA), tales como la poliamida de alta densidad, 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, opcionalmente modificadas por unidades urea, en particular las polifalamidas y la aramida, y los copolímeros en bloque, especialmente poliamida/poliéter,

40

  - las poliureas, en particular aromáticas,
  - los polímeros y copolímeros de la familia de los acrílicos como los poliacrilatos y, más en particular, el polimetacrilato de metilo (PMMA) o sus derivados,
  - los polímeros y copolímeros de la familia de las poliariléter-cetonas (PAEK) como el poli(éter-éter-cetona) (PEEK), o las poliariléter-cetona-cetonas (PAEKK) como el poli(éter-cetona-cetona) (PEKK) o sus derivados,

45

  - las polieterimidias (PEI) aromáticas,
  - los poliarilsulfuros, en particular los polifenilén-sulfuros (PPS),
  - las poliarilsulfonas, en particular las polifenilén-sulfonas (PPSU),
  - las poliolefinas, en particular el polipropileno (PP);

50

  - el ácido poliláctico (PLA),

- el alcohol polivinílico (PVA),
- los polímeros fluorados, en particular el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), o el politetrafluoroetileno (PTFE) o el policlorotrifluoroetileno (PCTFE),
- y sus mezclas.

5 Preferentemente, los polímeros de constitución de la matriz se eligen de entre los polímeros termoplásticos que presentan una temperatura de fusión  $T_f$  elevada, a saber, a partir de 150 °C y más, como las Poliamidas (PA), en particular las poliamidas aromáticas opcionalmente modificadas por unidades urea, y sus copolímeros, el Polimetacrilato de metilo (PPMA) y sus copolímeros, las Polietirimidas (PEI), el Poli(sulfuro de fenileno) (PPS), la Polí(sulfona de fenileno) (PPSU), la Poliéter-cetona-cetona (PEKK), la Poliéter-éter-cetona (PEEK), los polímeros fluorados como el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).

10 En cuanto a los polímeros fluorados, se puede utilizar un homopolímero del fluoruro de vinilideno (VDF de fórmula  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ) o un copolímero del VDF que comprende en peso al menos el 50 % en masa de VDF y al menos otro monómero copolimerizable con el VDF. El contenido de VDF debe ser superior al 80 % en masa, e incluso, mejor, al 90 % en masa, para brindar a la pieza estructural una buena resistencia mecánica, sobre todo cuando es sometida a tensiones mecánicas. El comonómero puede ser un monómero fluorado tal como, por ejemplo, el fluoruro de vinilo.

15 Para piezas estructurales que deban resistir elevadas temperaturas, aparte de los polímeros fluorados, se utilizan ventajosamente según la invención las PAEK (PoliAriÉterCetona) tales como las poliéter-cetonas PEK, la poli(éter-éter-cetona) PEEK, la poli(éter-cetona-cetona) PEKK, la poli(éter-cetona-éter-cetona-cetona) PEKEKK, etc.

#### Material fibroso

20 En lo referente a las fibras de constitución del material fibroso, especialmente son fibras de origen mineral, orgánico o vegetal. Entre las fibras de origen mineral, cabe citar las fibras de carbono, las fibras de vidrio, las fibras de basalto, las fibras de sílice o las fibras de carburo de silicio, por ejemplo. Entre las fibras de origen orgánico, cabe citar las fibras basadas en polímero termoplástico o termoendurecible, tales como fibras de poliamidas aromáticas, fibras de aramida o fibras de poliolefinas, por ejemplo. Preferentemente, éstas están basadas en polímero termoplástico y presentan una temperatura de transición vítrea  $T_g$  superior a la  $T_g$  del polímero o mezcla de polímero termoplástico de constitución de la matriz de impregnación cuando este último es amorfo, o una temperatura de fusión  $T_f$  superior a la  $T_f$  del polímero o mezcla de polímero termoplástico de constitución de la matriz de impregnación cuando este último es semicristalino. De este modo, no hay riesgo alguno de fusión para las fibras orgánicas de constitución del material fibroso. Entre las fibras de origen vegetal, cabe citar las fibras naturales basadas en lino, en cáñamo, en seda, especialmente de araña, en sisal y en otras fibras celulósicas, en particular, en viscosa. Estas fibras de origen vegetal pueden ser utilizadas puras, tratadas o bien recubiertas con una capa de recubrimiento, en vistas a facilitar la adherencia y la impregnación de la matriz de polímero termoplástico.

30 Estas fibras de constitución se pueden utilizar solas o en mezclas. De este modo, se pueden mezclar fibras orgánicas con las fibras minerales para ser impregnadas con polímero termoplástico y configurar el material fibroso preimpregnado.

35 Las fibras son, potestativamente, monohebra, multihebra o una mezcla de ambas, y pueden tener varios gramajes. Pueden presentar, además, varias geometrías. De este modo, pueden materializarse en forma de fibras cortas, que componen entonces los fieltros o los no tejidos con posibilidad de materializarse en forma de bandas, napas, trenzas, mechas o trozos, o en forma de fibras continuas, que componen los tejidos 2D, las fibras o mechas de fibras unidireccionales (UD) o no tejidas. Las fibras de constitución del material fibroso pueden, además, materializarse en forma de una mezcla de estas fibras de refuerzo de diferentes geometrías. Preferentemente, las fibras son continuas.

40 Preferentemente, 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. Es utilizado en forma de una mecha o de varias mechas.

45 De acuerdo con la relación volumétrica de polímero con respecto al material fibroso, es posible realizar materiales preimpregnados llamados "listos para su uso" o materiales preimpregnados llamados "secos".

50 Dentro de los materiales preimpregnados llamados "listos para su uso", el polímero o mezcla de polímeros termoplásticos de impregnación está repartido uniforme y homogéneamente alrededor de las fibras. En este tipo de material, el polímero termoplástico de impregnación debe repartirse lo más homogéneamente posible en el seno de las fibras con el fin de obtener el mínimo de porosidades, es decir, de vacíos entre las fibras. En efecto, la presencia de porosidades en este tipo de materiales puede actuar como puntos de concentración de tensiones, en una sollicitación a carga mecánica de tracción, por ejemplo, y que determinan entonces puntos de iniciación de ruptura del material fibroso preimpregnado y lo debilitan mecánicamente. Por lo tanto, una homogénea repartición del polímero o mezcla de polímeros mejora el comportamiento mecánico y la homogeneidad del material compuesto configurado a partir de estos materiales fibrosos preimpregnados.

De este modo, en el caso de materiales preimpregnados llamados "listos para su uso", la razón en volumen del polímero o mezcla de polímeros termoplásticos con respecto al material fibroso varía del 40 al 250 %, preferentemente del 45 al 125 %, y más preferentemente del 45 al 80 %.

5 Los materiales fibrosos preimpregnados llamados "secos", por su parte, comprenden porosidades entre las fibras y una menor cantidad de polímero termoplástico de impregnación que recubre las fibras en su superficie para mantenerlas juntas. Estos materiales preimpregnados "secos" son adecuados para la fabricación de preformas para materiales compuestos. Estas preformas se pueden utilizar a continuación para llevar a cabo infusión de resina termoplástica o de resina termoendurecible, por ejemplo. Las porosidades permiten, en este caso, facilitar el posterior transporte de la resina polimérica infundida al seno del material fibroso preimpregnado, con el fin de  
10 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 llamado "seco" permite hacer compatible la resina de infusión.

De este modo, en el caso de materiales preimpregnados llamados "secos", la razón en volumen del polímero o de la mezcla de polímeros con respecto al material fibroso varía ventajosamente del 0,2 al 15 %, preferentemente entre el 0,2 y el 10 % y más preferentemente del 0,2 al 5 %. En este caso, se habla de velo polimérico, de escaso gramaje, depositado sobre el material fibroso para mantener juntas las fibras.

El procedimiento de fabricación de un material fibroso según la invención comprende ventajosamente dos etapas: una primera etapa de impregnación del material fibroso con el polímero termoplástico, y luego una etapa de conformado del material fibroso preimpregnado en forma de una o varias cintas unidireccionales cuyos longitud y espesor están calibrados.

#### Etapa de impregnación

Pasamos a describir el procedimiento de fabricación y la unidad de puesta en práctica de este procedimiento, en relación con la figura 1 que, de manera muy simplificada, esquematiza los elementos constitutivos de esta unidad 100.

25 De manera ventajosa, la etapa de impregnación del material fibroso se realiza mediante paso de una o varias mechas por un dispositivo de impregnación en continuo, que comprende una cuba de lecho fluidizado 20 de polvo polimérico.

Cada mecha que ha de impregnarse se desenrolla entonces de un dispositivo 10 de devanaderas 11 bajo la tracción originada por unos cilindros (no representados). Preferentemente, el dispositivo 10 comprende una pluralidad de devanaderas 11, permitiendo cada devanadera desenrollar una mecha que ha de impregnarse. De este modo, es posible impregnar simultáneamente varias mechas de fibras. Cada devanadera 11 está provista de un freno (no representado), en orden a aplicar una tensión sobre cada mecha de fibras. En este caso, un módulo de alineamiento 12 permite disponer las mechas de fibras paralelamente unas respecto a las otras. De esta manera, las mechas de fibras no pueden estar en contacto entre sí, lo cual permite evitar, en especial, una degradación mecánica de las fibras.

La mecha de fibras o las mechas de fibras paralelas pasan entonces a una cuba 20 de lecho fluidizado 22, tal y como está descrito en la patente EP 0406067. El polvo de polímero(s) se pone en suspensión en un gas G (aire, por ejemplo) introducido en la cuba y circulante por la cuba a través de una tolva 21. La o las mechas se ponen en circulación en este lecho fluidizado 22. El diámetro medio de las partículas de polvo de polímero dentro del lecho fluidizado es preferentemente inferior a 125 µm, con el fin de poder penetrar en la o las mechas de fibras. Esta impregnación se realiza con el fin de permitir una adhesión del polvo polimérico sobre las fibras. La o las mechas preimpregnadas con el polvo vuelven a salir a continuación de la cuba para dirigirse hacia un dispositivo de calandrado calefactor, con posibilidad de precalentamiento antes del calandrado y eventual calentamiento poscalandrado.

45 Con carácter facultativo, esta etapa de impregnación se puede completar con una etapa de recubrimiento de la mecha o de las mechas preimpregnadas, inmediatamente a la salida de la cuba de impregnación 20, con el polvo en lecho fluidizado 22, e inmediatamente antes de la etapa de conformado por calandrado. Para ello, la cámara de salida de la cuba de fluidización 20 (lecho fluidizado 22) puede estar conectada a un dispositivo de recubrimiento 30 que puede incluir un cabezal transversal de recubrimiento, como igualmente se describe en la patente EP 0406067.  
50 Más en particular, dicho dispositivo de recubrimiento comprende un cabezal transversal abastecido de polímero termoplástico fundido por una extrusora 30. El polímero de recubrimiento puede ser igual o distinto al polvo de polímero en lecho fluidizado. Preferentemente, es de la misma naturaleza. Tal recubrimiento no sólo permite completar la etapa de impregnación de las fibras para obtener una razón de volumen final de polímero dentro del margen deseado, especialmente para la obtención de materiales fibrosos llamados "listos para su uso" de buena calidad, sino que además permite mejorar las prestaciones del material compuesto obtenido.

#### Etapa de conformado

Ya desde su salida de la cuba de fluidización 20, la mecha (las mechas paralelas) preimpregnada(s), eventualmente recubierta(s) con un polímero fundido, se conforma(n) en forma de cinta única unidireccional o de una pluralidad de cintas unidireccionales paralelas, por medio de un dispositivo de calandrado en continuo que comprende una o varias calandrias calefactoras.

- 5 Hasta la fecha, no cabía contemplar el calandrado en caliente para una etapa de conformado, sino sólo para una etapa de acabado, ya que no permitía calentar a temperaturas suficientes, en particular cuando el polímero, o mezcla de polímeros termoplásticos, de impregnación comprende polímeros de alta temperatura de fusión.

10 De manera ventajosa, las calandrias calefactoras del dispositivo de calandrado están acopladas a unos medios de calentamiento rápido que permiten calentar el material, no sólo en su superficie, sino también hasta el núcleo. La tensión mecánica de las calandrias acoplada a estos medios de calentamiento rápido permite eliminar la presencia de porosidades y repartir homogéneamente el polímero, especialmente cuando el material fibroso es un material llamado "listo para su uso".

15 De manera ventajosa, este calandrado en caliente permite no sólo calentar el polímero de impregnación para que penetre, adhiera y recubra de manera uniforme las fibras, sino también controlar el espesor y la anchura de la o las cintas de material fibroso preimpregnado.

20 Para poder realizar una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales, es decir, tantas cintas como mechas paralelas preimpregnadas, pasadas por el lecho fluidizado, las calandrias calefactoras, referenciadas con 51, 52, 53 en el esquema de la figura 1, comprenden ventajosamente una pluralidad de gargantas de calandrado, de conformidad con el número de cintas. El número de estas gargantas puede llegar, por ejemplo, a 200. Un servosistema SYST permite, además, regular la presión y/o el distanciamiento E entre los rodillos 71, 75 de la calandria 70, en orden a controlar el espesor ep de las cintas. En la figura 2 que a continuación se describe, se esquematiza tal calandria 70.

25 El dispositivo de calandrado comprende al menos una calandria calefactora 51. Preferentemente, comprende varias calandrias calefactoras 51, 52, 53 montadas en serie. El hecho de tener varias calandrias en serie permite compactar las porosidades en el material y disminuir su proporción. Por lo tanto, esta pluralidad de calandrias es importante cuando se desea realizar materiales fibrosos llamados "listos para su uso". En cambio, para fabricar materiales fibrosos llamados "secos", cabe contentarse con un número inferior de calandrias, e incluso con una sola calandria.

30 De manera ventajosa, cada calandria del dispositivo de calandrado dispone de un sistema de calentamiento integrado, por inducción o por microondas, preferentemente por microondas, con el fin de calentar el polímero o mezcla de polímeros termoplásticos. De manera ventajosa, cuando el polímero o mezcla de polímeros comprende cargas carbonadas, tales como negro de carbón, o nanocargas carbonadas, preferentemente 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 o por microondas se ve amplificado por la presencia de estas cargas, que conducen entonces el calor hasta el núcleo del material.

35 De manera ventajosa, cada calandria 51, 52, 53 del dispositivo está acoplada a un dispositivo de calentamiento rápido 41, 42, 43, situado antes y/o después de cada calandria, con el fin de transmitir energía térmica rápidamente al material y de perfeccionar la impregnación de las fibras con el polímero fundido. El dispositivo de calentamiento rápido se puede elegir, por ejemplo, de 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 por llama. Es muy ventajoso un dispositivo de microondas o por inducción, en particular cuando está acoplado a la presencia de nanocargas carbonadas en el polímero o mezcla de polímeros, ya que las nanocargas carbonadas amplifican el efecto de calentamiento y lo transmiten hasta el núcleo del material.

40 De acuerdo con una variante de realización, además es posible combinar varios de estos dispositivos de calentamiento.

El procedimiento puede comprender, además, una etapa de calentamiento de las mechas de fibras, antes de dicha impregnación, con, como medio de calentamiento preferido, el calentamiento por microondas al igual que para el sistema de calentamiento de dicha calandria calefactora.

45 Con carácter facultativo, consiste una posterior etapa en bobinar la o las cintas preimpregnadas y conformadas. Para ello, la unidad 100 de puesta en práctica del procedimiento comprende un dispositivo de bobinado 60 que incluye tantas bobinas 61 como cintas, asignándose una bobina 61 a cada cinta. Por lo general, se prevé un distribuidor 62 para desviar las cintas preimpregnadas hacia sus respectivas bobinas 61, al propio tiempo que se evita que las cintas se toquen, con el fin de evitar toda degradación.

55 La figura 2 esquematiza el detalle de las gargantas 73 de una calandria 70 vista en sección. Una calandria 70 comprende un rodillo superior 71 y un rodillo inferior 75. Uno de los rodillos, por ejemplo el rodillo superior 71, comprende una parte almenada 72, en tanto que el otro rodillo, es decir, el rodillo inferior 75 en el ejemplo,

comprende una parte ranurada 76, siendo la forma de las ranuras complementaria de la forma de las partes salientes 72 del rodillo superior. El distanciamiento E entre los rodillos 71, 75 y/o la presión ejercida por ambos rodillos uno contra el otro permiten definir las dimensiones de las gargantas 73, y en especial, su espesor ep, y de anchura l. Cada garganta 73 está prevista para alojar en ella una mecha de fibras que, entonces, es prensada y calentada entre los rodillos. Las mechas se transforman entonces en cintas unidireccionales paralelas, cuyos espesor y anchura están calibrados por las gargantas 73 de las calandrias. Cada calandria comprende ventajosamente una pluralidad de gargantas, cuyo número puede llegar a 200, en orden a realizar tantas cintas como gargantas y mechas preimpregnadas haya. El dispositivo de calandrado comprende, además, un dispositivo central, referenciado con SYST en la figura 1, pilotado por un programa de ordenador previsto al efecto, que permite regular simultáneamente la presión y/o el distanciamiento de los rodillos de calandrado de todas las calandrias de la unidad 100.

La o las cinta(s) unidireccional(es) así fabricada(s) presenta(n) una anchura l y un espesor ep adecuados para una deposición por robot en la fabricación de piezas en tres dimensiones, sin necesidad de cortadura longitudinal. La anchura de la o las cinta(s) está comprendida ventajosamente entre 5 y 100 mm, preferentemente entre 5 y 50 mm, y de manera aún más preferida entre 5 y 10 mm.

El procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado que se acaba de describir permite, pues, realizar materiales fibrosos preimpregnados con una gran productividad, al propio tiempo que permite una impregnación homogénea de las fibras y el control y la reproducibilidad de la porosidad y, así, el control y la reproducibilidad de las prestaciones del artículo de material compuesto final perseguido. La impregnación homogénea alrededor de las fibras y la ausencia de porosidades quedan cubiertas por la etapa de impregnación sobre lecho fluidizado acoplada a la utilización de un dispositivo de conformado bajo tensión mecánica, acoplado a su vez a sistemas de calentamiento rápido que permiten calentar la materia en su superficie, pero también hasta 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 estructurales en tres dimensiones en los sectores del transporte, como la automoción, la aeronáutica civil o militar, la náutica, ferroviario, de las energías renovables, en particular eólica, corrientes de marea, los dispositivos de almacenamiento de energía, los paneles solares; de los paneles de protección térmica; del deporte y el ocio, sanitario y médico, del armamento y de la balística (piezas para arma o misil), de la seguridad, mediante un procedimiento que puede ser deposición de bandas auxiliada por un cabezal de robot, por ejemplo, y conocido con el nombre de procedimiento AFP (del acrónimo inglés "Automatic Fiber Placement").

Por lo tanto, este procedimiento permite fabricar en continuo cintas de dimensiones calibradas y de gran longitud, a tal punto que permite evitar etapas de cortadura longitudinal y de empalme, costosas y perjudiciales para la calidad de las piezas de material compuesto fabricadas posteriormente. El ahorro ligado a la supresión de la etapa de cortadura longitudinal representa aproximadamente el 30-40 % del coste total de la producción de una cinta de material fibroso preimpregnado.

La asociación de los dispositivos de calentamiento rápido con las calandrias calefactoras facilita el conformado de las cintas en las dimensiones deseadas y permite aumentar significativamente la cadencia de producción de estas cintas con respecto a procedimientos corrientes de conformado. Además, esta asociación permite densificar el material, suprimiendo totalmente las porosidades en los materiales fibrosos llamados "listos para su uso".

Los dispositivos de calentamiento rápido permiten, además, la utilización de numerosos grados de polímeros, incluso los más viscosos, lo cual permite cubrir todas las gamas de resistencia mecánica deseadas.

Para la fabricación específica de cintas de materiales fibrosos llamados "secos", la etapa de impregnación en lecho fluidizado permite obtener un gramaje de polímeros repartido de manera homogénea, controlada y reproducible, con una proporción preferente de polímero depositado del orden de 5 a 7 g/m.

Por lo tanto, el procedimiento permite realizar cintas calibradas de material fibroso preimpregnado adecuadas para la fabricación de piezas de material compuesto en tres dimensiones, mediante deposición automática de dichas cintas por medio de un robot.

Los siguientes ejemplos ilustran, sin sentido limitativo, el alcance de la invención.

Ejemplos:

50 Ejemplo 1:

Se sumergió una mecha de fibra de vidrio, de 1200 tex, en un lecho de polvo fluidizado, compuesto a partir de un polvo de poliamida PA11, que presentaba una granulometría de 100 µm en promedio. Con anterioridad, el polvo de PA11 se mezcló en seco con 0,2 % (en peso) de un polvo de negro de carbón, de una granulometría de 50 µm.

55 A la salida del lecho fluidizado, se calentó la mecha de fibras de vidrio hasta la temperatura de reblandecimiento del polímero (150 °C) para fijar el polvo a las fibras de vidrio. El procedimiento de impregnación permite una impregnación hasta el núcleo de las mechas de fibras. La fuerza aplicada sobre la mecha es baja y justo suficiente

para tensar la mecha de fibra.

Antes de la introducción en la calandria, se recalentó la mecha preimpregnada con polvo por medio de un horno de infrarrojos (IR), hasta la fusión del polímero, con posterior introducción en una calandria calefactora, la temperatura de cuya pared (es decir, la temperatura de la superficie de la parte almenada y de la parte ranurada) se eleva a 110 °C. La velocidad de paso por el lecho fluidizado y por la calandria es la misma, pues la mecha está en tensión y los dos equipos se hallan en serie. La velocidad lineal de la mecha es de 20 m/min. La calandria esencialmente se caracteriza por una garganta de 6,35 mm de ancho, en la que viene a insertarse, bajo presión, una parte almenada. La presión se controla mediante un dispositivo adaptado y se mantiene constante, igual a 5 bares, a todo lo largo del ensayo de calandrado.

10 Resultados:

La fotografía de la figura 3, tomada con microscopio electrónico de barrido MEB, muestra una vista en sección de la mecha de fibras de vidrio preimpregnadas, previa al calandrado. Se observa que el polvo de polímero efectivamente se halla presente en el núcleo de la mecha de fibras, lo cual prueba la eficacia del modo de impregnación en lecho fluidizado. Los granos de polvos aún son visibles incluso después de la fase de fijación por reblandecimiento del polímero.

En la tabla 1 subsiguiente, se dan las medidas de anchura realizadas sobre una toma de 30 muestras representativas de la mecha preimpregnada previa al calandrado. Se observa que la anchura de la mecha es bastante variable, con un mínimo de 1,26 mm y un máximo de 4,54 mm.

Tabla 1: medidas de anchuras de una muestra representativa de la mecha preimpregnada, previo al calandrado.

	Anchura (mm)
Mín.	1,26
Máx.	4,54
Promedio	2,98
Desviación típica	0,77

En la tabla 2 subsiguiente, se dan las medidas de anchura realizadas sobre una toma de 30 muestras representativas de la cinta tras el calandrado. Se observa que la variación de anchura de la mecha es mucho menor que en el caso de la mecha preimpregnada previa al calandrado, con un mínimo de 5,01 mm y un máximo de 6,85. Asimismo, se observa que el valor medio de la cinta calandrada es claramente superior al de la mecha preimpregnada, previa al calandrado (2,98 mm frente a 6,19) y es cercano al objetivo perseguido de 6,35 mm (tamaño de la garganta de la calandria), lo cual muestra la eficacia del calandrado para acabar la fabricación de la cinta de material compuesto después de la fase de preimpregnación de la mecha de fibras de vidrio.

Tabla 2: medidas de anchuras de una muestra representativa de la cinta calandrada a partir de la mecha de fibras de vidrio de 1200 Tex, preimpregnada con el polvo de PA11.

	Anchura (mm)
Mín.	5,01
Máx.	6,85
Promedio	6,19
Desviación típica	0,34

La figura 4 representa una vista en sección de la cinta de material compuesto tras el calandrado, observada mediante microscopía electrónica de barrido, después de una preparación de la superficie por pulido, siguiendo las reglas del arte. Se observa que los granos de polvo de PA11 han desaparecido, dando paso a una matriz polimérica homogénea del material compuesto, que presenta escasa porosidad. Esto prueba que el calandrado ha permitido fundir el polvo y consolidar la cinta de material compuesto, tal como se deseaba.

Este ejemplo demuestra la eficacia del procedimiento de impregnación con un polvo seco en lecho fluidizado en asociación con el calandrado, para obtener una cinta de material compuesto unidireccional (UD) basada en fibra de vidrio, impregnada con una matriz termoplástica y teniendo una anchura de 6,35 mm (¼ de pulgada), sin tener que

acudir a la cortadura longitudinal de una napa de material compuesto unidireccional.

Ejemplo 2

5 Las condiciones de operación son idénticas al ejemplo 1. La granulometría del polvo de PA11 es diferente (30 µm en promedio frente a 100 µm en el caso del ejemplo 1). En este ejemplo, se utilizaron fibras de carbono constituidas en mecha de 12K. La figura 5 representa una vista en sección de la cinta de material compuesto obtenida, tras el calandrado, observada con microscopio electrónico de barrido (MEB). Al igual que en el ejemplo 1, los granos de polvo se fundieron para dar paso a una matriz de polímero de la cinta de material compuesto, que es homogénea y poco porosa.

10 En la tabla 3, se dan las medidas de anchura de la cinta de material compuesto calandrada, siguiendo el mismo protocolo de medición que en el ejemplo 1.

Tabla 3: medidas de anchuras de una muestra representativa de la cinta calandrada a partir de la mecha de fibras de carbono de 12K preimpregnada con el polvo de PA11.

	Anchura (mm)
Mín.	6,00
Máx.	6,75
Promedio	6,36
Desviación típica	0,13

15 Esto demuestra la eficacia del procedimiento de impregnación con un polvo seco en lecho fluidizado en asociación con el calandrado, para obtener una cinta de material compuesto unidireccional (UD) basada en fibra de carbono, impregnada con una matriz termoplástica y teniendo una anchura de 6,35 mm (¼ de pulgada), sin tener que acudir a la cortadura longitudinal de una napa de material compuesto unidireccional.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado que comprende un material fibroso en fibras continuas y una matriz de polímero termoplástico, caracterizado por que dicho material fibroso preimpregnado se realiza en una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales y por que dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:
- 5
- i) impregnación de dicho material fibroso, que se materializa en forma de varias mechas paralelas y sin contacto entre sí, con dicho polímero termoplástico, o una mezcla de polímeros termoplásticos, que se materializa en forma de un polvo en lecho fluidizado (22),
- 10
- ii) conformado de dichas mechas paralelas de dicho material fibroso impregnado según la etapa i), por calandrado por medio de al menos una calandria calefactora (51, 52, 53), en forma de una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales, incluyendo dicha calandria calefactora una pluralidad de gargantas de calandrado (73), preferentemente hasta 200 gargantas de calandrado, de conformidad con el número de dichas cintas y con una presión y/o un distanciamiento entre los rodillos de dicha calandria regulados por un servosistema.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por comprender, además, una etapa iii) de bobinado de dichas cintas sobre varias bobinas (61), siendo el número de bobinas idéntico al número de cintas, asignándose una bobina a cada cinta.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos comprende, además, cargas carbonadas, en particular, negro de carbón o nanocargas carbonadas, preferentemente elegidas de entre nanocargas carbonadas, en particular grafenos y/o nanotubos de carbono y/o nanofibrillas de carbono o sus mezclas.
- 20
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 3, caracterizado por que el polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos comprende, además, polímeros de cristal líquido o poli(butilén-tereftalato) ciclicizado, o mezclas que los contienen, como aditivo.
- 25
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicho polímero o mezcla de polímeros termoplásticos se selecciona de entre polímeros amorfos cuya temperatura de transición vítrea es tal que  $T_g \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$  y/o de entre polímeros semicristalinos cuya temperatura de fusión  $T_f$  es  $\geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 30
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos se selecciona de entre: las poli(éter-éter-cetona) (PAEK), en particular la poli(éter-éter-cetona) (PEEK); las poli(éter-éter-cetona-cetona) (PAEKK), en particular la poli(éter-cetona-cetona) (PEKK); las polieterimidias (PEI) aromáticas; las poli(éter-sulfona), en particular las polifenilén-sulfonas (PPSU); los poli(éter-sulfuro), en particular los polifenilén-sulfuros (PPS); las poliamidas (PA), en particular poliamidas aromáticas opcionalmente modificadas por unidades urea; los poli(acrilato), en particular el polimetacrilato de metilo (PMMA); o los polímeros fluorados, en particular el polifluoruro de vinilideno (PVDF); y sus mezclas.
- 35
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la etapa de calandrado ii) se realiza por medio de una pluralidad de calandrias calefactoras (51, 52, 53).
8. Utilización del procedimiento tal como está definido según una de las reivindicaciones 1 a 7, para la fabricación de cintas calibradas adecuadas para la fabricación de piezas de material compuesto en tres dimensiones, por deposición automática de dichas cintas por medio de un robot.
- 40
9. Unidad de puesta en práctica del procedimiento tal como está definido según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por comprender:
- 45
- a) un dispositivo de impregnación en continuo de una pluralidad de mechas paralelas y sin contacto entre sí de material fibroso, que comprende una cuba (20) de lecho fluidizado (22) para polímero en polvo,
- b) un dispositivo de calandrado en continuo de dichas mechas paralelas, con conformado, en forma de varias cintas paralelas unidireccionales, que comprende:
- b1) al menos una calandria calefactora (51, 52, 53), en particular varias calandrias calefactoras en serie, siendo dicha calandria portadora de varias gargantas de calandrado, y preferentemente hasta 200 gargantas de calandrado (73),
- b2) un sistema de regulación de la presión y/o del distanciamiento entre rodillos de calandrado (71, 75).
- 50
10. Unidad según la reivindicación 9, caracterizada por comprender, además, un dispositivo de bobinado (60) de las cintas de material fibroso preimpregnado, que incluye un número de bobinas (61) idéntico al número de cintas, asignándose una bobina a cada cinta.

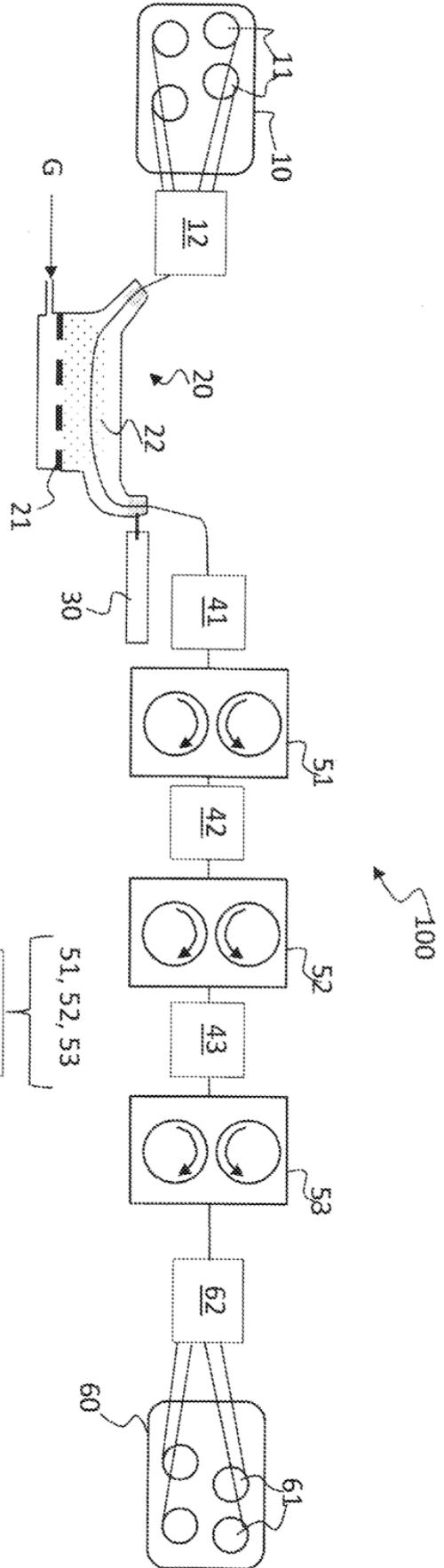


FIG. 1

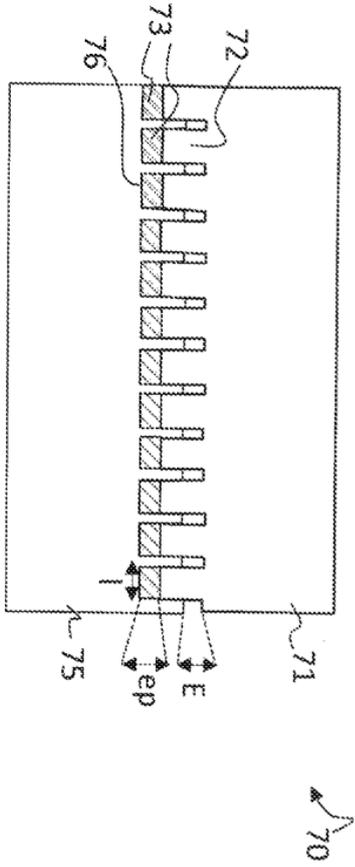


FIG. 2

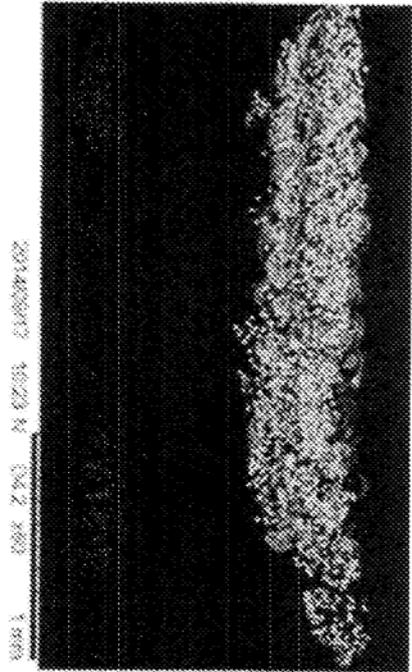


FIG.3

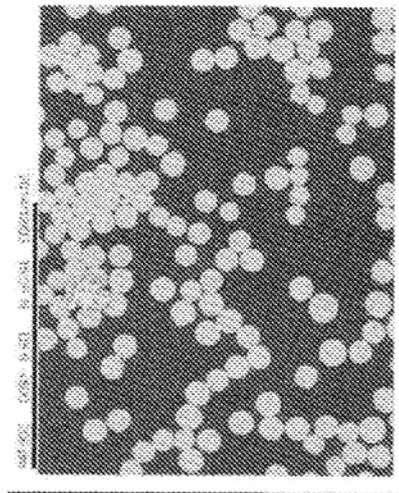


FIG.4

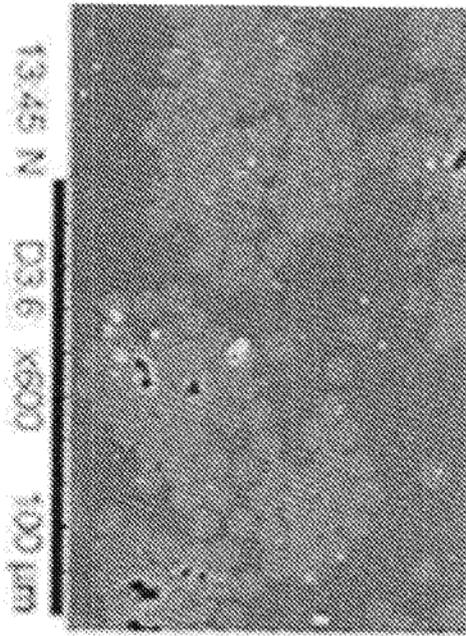


FIG.5