

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 700**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/10** (2006.01)

**C08J 5/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2018** **E 18178994 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019** **EP 3418323**

54 Título: **Material fibroso impregnado de polímero termoplástico**

30 Prioridad:

**22.06.2017 FR 1755702**

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

**29.05.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOCHSTETTER, GILLES;  
CAPELOT, MATHIEU;  
HUZE, DENIS;  
TANGUY, FRANÇOIS;  
SAVART, THIBAUT;  
BABEAU, ARTHUR, PIERRE y  
GAILLARD, PATRICE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 763 700 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Material fibroso impregnado de polímero termoplástico

**[Campo de la invención]**

La presente invención se refiere a un material fibroso, monocapa, impregnado de polímero termoplástico.

- 5 Más en particular, la invención se refiere a un material fibroso, monocapa, impregnado de polímero termoplástico, en particular, el número de fibras para fibras de carbono es mayor o igual que 30 K, especialmente mayor o igual que 50 K o el gramaje para la fibra de vidrio es mayor o igual que 1200 tex, y cuya tasa de fibras en volumen es especialmente constante, en particular, la tasa de fibras en volumen es constante en al menos el 70 % del volumen de la banda o cinta.
- 10 En la presente descripción, se entiende por «material fibroso» un ensamble de fibras de refuerzo. Antes de su conformación, se presenta en forma de mechas. Después de su conformación, se presenta en forma de bandas (o tira), de cinta o de bandas continuas. Cuando las fibras de refuerzo son continuas su ensamble constituye un refuerzo unidireccional o un tejido o no tejido (NCF, por sus siglas en inglés). Cuando las fibras son cortas, su ensamble constituye un fieltro o una fibra no tejida.
- 15 Dichos materiales fibrosos impregnados se destinan especialmente a la realización de materiales compuestos ligeros para la fabricación de piezas mecánicas que tengan una estructura tridimensional y que posean buenas propiedades mecánicas y térmicas. Cuando las fibras son de carbono o cuando la resina está cargada de aditivos adaptados, estos materiales fibrosos pueden disipar las cargas electrostáticas. La utilización de resinas ignífugas o de aditivos ignífugos en las resinas que no lo son, permite que los materiales fibrosos impregnados sean resistentes al fuego. Poseen, por
- 20 lo tanto, propiedades compatibles con la fabricación de piezas especialmente en los campos mecánico, aeronáutico, náutico, automovilístico, del gas y el petróleo, en particular *offshore*, de almacenamiento del gas, energético, sanitario y de la industria médica, de los deportes y el ocio y electrónico.

- Dichos materiales fibrosos impregnados se denominan, igualmente, materiales compuestos. Comprenden el material fibroso, constituido por fibras de refuerzo, y una matriz constituida por el polímero que impregna las fibras. La primera
- 25 función de esta matriz es mantener las fibras de refuerzo en una forma compacta y dar la forma deseada al producto final. Esta matriz asegura, igualmente, la transferencia de carga entre las fibras y, por lo tanto, condiciona la resistencia mecánica del material compuesto. Dicha matriz sirve, igualmente, para proteger las fibras de refuerzo frente a la abrasión y a un entorno agresivo, para controlar el aspecto de la superficie y dispersar eventuales cargas entre las fibras. La función de esa matriz es importante para el comportamiento a largo plazo del material compuesto,
- 30 especialmente en lo que se refiere a la fatiga y a la fluencia.

**[Técnica anterior]**

Una buena cualidad de las piezas tridimensionales de materiales compuestos fabricadas a partir de materiales fibrosos impregnados pasa especialmente por el dominio del procedimiento de impregnación de las fibras de refuerzo mediante el polímero termoplástico y, por lo tanto, del material fibroso impregnado obtenido.

- 35 En la presente descripción se utiliza el término «banda» para designar bandas de material fibroso cuyo ancho es mayor o igual que 400 mm. Se utiliza el término «cinta» para designar cintas de ancho calibrado y menor o igual que 400 mm. El término «mecha» se emplea igualmente para designar el material fibroso.

- Hasta ahora, la fabricación de bandas de materiales fibrosos reforzadas por impregnación de polímero termoplástico o de polímero termoendurecible se efectuaba siguiendo varios procedimientos que dependían especialmente de la
- 40 naturaleza del polímero, del tipo de material compuesto final deseado y de su campo de aplicación, estando constituidos algunos de estos procedimientos por una etapa de impregnación seguida por una etapa de calandrado en caliente del material fibroso impregnado o por una etapa de secado eventualmente seguida por una etapa de fusión del polímero termoplástico.

- Así, las tecnologías de impregnación por vía húmeda o mediante un precursor líquido o de muy baja viscosidad, que polimerizan *in situ*, a menudo se utilizan para impregnar las fibras de refuerzo por polímeros termoendurecibles, como las resinas epoxídicas, por ejemplo, como se describe en la Patente Internacional WO2012/066241A2. Estas tecnologías generalmente no son aplicables de manera directa a la impregnación por polímeros termoplásticos, puesto que estos rara vez disponen de precursores líquidos.

- Los procedimientos de impregnación por extrusión con cabezal transversal de un polímero fundido se adaptan a la
- 50 utilización de polímeros termoplásticos de poca viscosidad únicamente. Los polímeros termoplásticos, en particular los de alta temperatura de transición vítrea tienen una viscosidad en estado fundido demasiado importante para permitir la impregnación satisfactoria de las fibras y de los productos semiacabados o acabados de buena calidad.

En la Solicitud de Patente Estadounidense US 2014/0005331A1 se describe un procedimiento de preparación de fibras impregnadas con una resina polimérica, siendo la banda obtenida asimétrica, es decir, que posee una cara rica en

polímero y una cara opuesta rica en fibras.

El procedimiento se efectúa por vía fundida con un dispositivo que no permite la impregnación mayoritaria más que en una de las caras.

5 Otro procedimiento de impregnación conocido 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. Se puede hacer referencia, por ejemplo, al Documento de Patente Europea EP0324680. En este procedimiento se utiliza una dispersión de polvos de tamaño micrométrico (aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ ). Después de inmersión en la solución acuosa, las fibras se impregnan de polvo polimérico. El procedimiento implica, entonces, una etapa de secado que consiste en hacer pasar las fibras impregnadas por un primer horno para evaporar el agua absorbida durante la inmersión. Se requiere, a continuación, una etapa de tratamiento térmico, que consiste en hacer pasar las fibras impregnadas y secadas a una segunda zona de calentamiento, a alta temperatura, para fundir el polímero a fin de que se adhiera, se reparta y recubra las fibras.

10 El principal inconveniente de este método es que la homogeneidad del depósito a veces no es perfecta, un recubrimiento efectuado únicamente en la superficie. Además, la granulometría de los polvos utilizados normalmente es fina (típicamente 20  $\mu\text{m}$  de volumen D50) y eso aumenta igualmente el coste final de la cinta o de la banda continua impregnadas.

Por otra parte, la etapa de secado de este método induce una porosidad en las fibras impregnadas por evaporación de agua. Además, el material obtenido es un material fibroso recubierto de polímero y, por lo tanto, un material multicapa.

20 En el Documento de Patente Europea EP 0 406 067, depositado con los nombres conjuntos de Atochem y del Estado francés, así como en el Documento de Patente EP0 201 367 se describe una técnica de impregnación en lecho fluidizado de polvo de polímero. Las fibras penetran en un tanque de fluidización cerrado donde, en lo que se refiere a la Patente Europea EP 0 406 067, se separan eventualmente entre sí mediante ruedecillas o cilindros estriados, cargándose las fibras electrostáticamente, por frotamiento en contacto con estas ruedecillas o estos cilindros. Esta carga electrostática permite que el polvo de polímero se pegue a la superficie de las fibras y, así, las impregne.

25 Como anteriormente, el material obtenido es, por lo tanto, un material fibroso recubierto de polímero y, por lo tanto, un material multicapa.

30 En la Solicitud de Patente Internacional WO 2016/062896 se describe un técnica de empolvado de la mecha por un procedimiento electrostático de carga voluntaria, por aislamiento de la mecha y aplicación de una diferencia de potencial entre la punta de una pistola o de difusores de empolvado y la mecha.

35 En el Documento de Patente Internacional WO2008/135663 se describe, en una tercera variante, la realización de una cinta de fibras impregnada. En este documento, la cinta de fibras ya está preformada previamente a la etapa de impregnación, en forma de cinta formada por fibras mantenidas juntas por medios de contención. La cinta así preformada se carga previamente de electricidad estática y se sumerge en un recinto que contiene un lecho fluidizado de partículas finas de polímero en suspensión en aire comprimido, de manera que se revista la cinta con una capa de revestimiento polimérico. Dicho documento no permite realizar la impregnación de una o varias mechas de fibras de manera simultánea ni una conformación, en continuo, de mechas impregnados en forma de cintas.

40 En la Solicitud de Patente Internacional WO 2015/121583 se describe un procedimiento de fabricación de un material fibroso impregnado por impregnación de dicho material en lecho fluidizado, después calandrado en caliente de dicha mecha que permite la conformación de dicha mecha o de dichas mechas paralela de dicho material.

45 El calandrado en caliente se efectúa después del dispositivo de impregnación y permite homogeneizar el reparto del polímero y la impregnación de las fibras, pero no permite obtener una cinta impregnada de manera homogénea. No se cuantifica la porosidad obtenida. En el Documento de Patente Europea EP0335186 se describe la posibilidad de utilizar una calandria o una prensa para compactar un material compuesto que comprende fibras metálicas impregnadas, utilizado para la fabricación de cuerpos moldeados para blindaje contra radiación electromagnética. No se describe el hecho de impregnar una o varias mechas de fibras y conformarlas, en continuo, en forma de una o varias cintas paralelas unidireccionales por calentamiento después de impregnación mediante un rodillo tensor conductor del calor y al menos un sistema de calentamiento.

50 La calidad de las cintas de material fibroso impregnado y, por lo tanto, la calidad del material compuesto final, dependen no solamente de la homogeneidad de la impregnación de las fibras y, por lo tanto, del control y la reproducibilidad de la porosidad del material fibroso impregnado y de su aspecto monocapa, sino igualmente de la dimensión y, más en particular, del ancho y el espesor de las cintas finales. La regularidad y el control de estos parámetros dimensionales permiten, en efecto, mejorar el comportamiento mecánico de los materiales compuestos obtenidos (a partir de las cintas).

55 Las técnicas actuales de impregnación de material fibroso y la conformación de tales materiales fibrosos impregnados en forma de cintas calibrados presentan, por lo tanto, varios inconvenientes. Es difícil, por ejemplo, calentar de manera

homogénea una mezcla fundida de polímeros termoplásticos en una boquilla de extrusora y a la salida de la misma, hasta el centro del material, lo que altera la calidad de la impregnación. Además, la diferencia de temperatura existente entre las fibras y una mezcla fundida de polímeros en la boquilla de impregnación altera igualmente la calidad y la homogeneidad de la impregnación. Además, este modo de impregnación por vía fundida no permite la obtención de tasas considerables de fibras o de grandes velocidades de producción debido a la gran viscosidad de las resinas termoplásticas, especialmente cuando presentan temperaturas de transición vítrea elevadas, lo que es necesario para la obtención de materiales compuestos de alto rendimiento.

La división de las bandas continuas para la obtención de cintas calibradas y el empalme de estas cintas induce un coste suplementario de fabricación. La división genera además problemas importantes de polvos que contaminan las cintas de materiales fibrosos impregnados utilizados para el depósito robot y puede conllevar malos funcionamientos de los robots o imperfecciones en los materiales compuestos. Esto conlleva potencialmente costes de reparación de los robots, una detención de la producción y el desecho de los productos no conformes. Por último, durante la etapa de división, se deteriora una cantidad no despreciable de fibras, lo que induce una pérdida de propiedades y especialmente una reducción de la resistencia mecánica y de la conductividad, de las cintas de material fibroso impregnado.

Además del sobrecoste y del deterioro de las cintas inducidos por la división, otro inconveniente de la división de las bandas continuas de ancho mayor que 400 mm es especialmente la longitud máxima de las cintas obtenidas. En efecto, la longitud de las bandas continuas solo supera raras veces los 1000-1200 metros lineales, especialmente debido al peso final de las bandas continuas obtenidas que debe ser compatible con el procedimiento de división. Ahora bien, para la realización de numerosas piezas de material compuesto por depósito de cintas calibradas, especialmente para piezas de grandes dimensiones, una bobina de 1000 metros es demasiado corta para no tener que realimentar el robot durante la fabricación de la pieza, induciendo allí nuevamente un sobrecoste. Para aumentar las dimensiones de las cintas divididas, es posible empalmar varias bobinas; este procedimiento consiste en la superposición y soldadura en caliente de dos cintas, induciendo un sobreespesor en la cinta final y, por lo tanto, defectos inminentes durante el depósito con un sobreespesor dispuesto de manera aleatoria en la pieza final.

Por otra parte, los diferentes procedimientos descritos anteriormente no permiten la obtención de una impregnación homogénea de la mecha y, por lo tanto, de un material fibroso monocapa, lo que es desfavorable para las aplicaciones enumeradas anteriormente.

La invención tiene pues por objeto remediar al menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior y especialmente para la obtención de material fibroso monocapa. La invención tiene por objetivo especialmente proponer un material fibroso impregnado, monocapa, y en particular cuyo número de fibras para fibras de carbono sea mayor o igual que 30 K, especialmente mayor o igual que 50 K o el gramaje para la fibra de vidrio sea mayor o igual que 1200 tex, especialmente mayor o igual que 2400 tex, mayor o igual que 4800 tex y cuya tasa de fibras en volumen sea especialmente constante en al menos el 70 % del volumen de la banda o cinta, siendo la impregnación de las fibras homogénea, teniendo dicho material dimensiones controladas, con una porosidad reducida, controlada y reproducible así como un reparto homogéneo de las fibras de dicho material fibroso de lo que dependen los rendimientos de la pieza de material compuesto final. En resumen, se busca una solución alternativa a la propuesta en la Solicitud de Patente Internacional WO 2017/017388 en que se utiliza un polímero de cristales líquidos.

#### **[Breve descripción de la invención]**

A tal fin, la invención tiene por objeto un material fibroso impregnado que comprende un material fibroso de fibras continuas y al menos una matriz polimérica termoplástica, caracterizado por que al menos dicho polímero termoplástico es un polímero amorfo no reactivo cuya temperatura de transición vítrea es tal que  $T_g \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , especialmente  $T_g \geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , en particular  $\geq 120 \text{ }^\circ\text{C}$ , especialmente  $\geq 140 \text{ }^\circ\text{C}$  o un polímero semicristalino no reactivo cuya temperatura de fusión  $T_f \geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , la tasa de fibras en volumen es constante en al menos el 70 % del volumen de la banda o cinta, especialmente en al menos el 80 % del volumen de la banda o cinta, en particular en al menos el 90 % del volumen de la banda o cinta, más en particular en al menos el 95 % del volumen de la banda o cinta, estando comprendida la tasa de fibras en dicho material fibroso impregnado entre el 45 % y el 65 % en volumen, preferiblemente, entre el 50 % y el 60 % en volumen, especialmente entre el 54 % y el 60 % en las dos caras de dicho material fibroso, siendo la tasa de porosidad en dicho material fibroso impregnado menor que el 10 %, especialmente menor que el 5 %, en particular menor que el 2 %.

Ventajosamente, dicho material fibroso impregnado no es flexible. Efectuándose la impregnación profunda en el procedimiento de la invención, se hace no flexible el material fibroso impregnado por oposición a los materiales fibrosos impregnados de la técnica en los que la impregnación es parcial, lo que conduce a la obtención de un material fibroso flexible. Dicho material fibroso impregnado carece de polímeros de cristal líquido (LCP, por sus siglas en inglés).

Ventajosamente, el número de fibras en dicho material fibroso es para fibras de carbono mayor o igual que 30 K, preferiblemente mayor o igual que 50 K. Ventajosamente, el gramaje para la fibra de vidrio es mayor o igual que 1200 tex, especialmente mayor o igual que 2400 tex, mayor o igual que 4800 tex. Tex significa que 1000 metros de hilo base pesan 1 gramo.

Ventajosamente, el reparto de las fibras es homogéneo en al menos el 95 % del volumen de la banda o cinta.

La medida de la tasa de fibras en volumen se efectúa localmente sobre un volumen elemental representativo (VER).

El término «constante» significa que la tasa de fibras en volumen es constante con una incertidumbre de la medida cerca que es de más o menos el 1 %.

- 5 El término «homogéneo» significa que la impregnación es uniforme y que no hay fibras secas, es decir, no impregnadas, en al menos el 95 % del volumen de la banda o cinta de material fibroso impregnado.

Dicho material fibroso impregnado es monocapa.

- 10 El término «monocapa» significa que cuando se efectúa la impregnación del material fibroso, efectuándose la impregnación de manera particularmente homogénea y profunda, y con al menos expansión durante la impregnación, dicho material fibroso y el polímero son indisociables uno del otro y forman un material constituido por una sola capa a base de fibras y polímero.

Matriz polimérica

- 15 Se entiende por termoplástico, o polímero termoplástico, un material generalmente sólido a temperatura ambiente, que puede ser semicristalino o amorfo y que se ablanda durante un aumento de temperatura, en particular después del paso de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y fluye a temperatura más alta cuando es amorfo, o que puede presentar una fusión clara con el paso de su temperatura denominada de fusión ( $T_f$ ) cuando es semicristalino y que vuelve a ser sólido durante una disminución de temperatura por debajo de su temperatura de cristalización (para uno semicristalino) y por debajo de su temperatura de transición vítrea (para uno amorfo).

- 20 La  $T_g$  y la  $T_f$  se determinan por análisis calorimétrico diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) según la norma 11357-2:2013 y 11357-3:2013, respectivamente.

- 25 La matriz polimérica es un polímero amorfo no reactivo que presenta una temperatura de transición vítrea  $T_g$  mayor o igual que 80 °C, especialmente mayor o igual que 100 °C, en particular mayor o igual que 120 °C, especialmente mayor o igual que 140 °C, o es un polímero semicristalino no reactivo cuya temperatura de fusión  $T_f$  es mayor que 150 °C. La expresión «polímero no reactivo» significa que el peso molecular ya no es susceptible de cambiar significativamente, es decir, que su masa molecular numérica ( $M_n$ ) cambia menos del 50 % durante su aplicación y corresponde, por lo tanto, al polímero de poliamida final de la matriz termoplástica.

- 30 Respecto al polímero de constitución de la matriz de impregnación del material fibroso, es ventajosamente un polímero termoplástico o una mezcla de polímeros termoplásticos. Este polímero o esta mezcla de polímeros termoplásticos pueden molerse en polvo, para poderlo utilizar en un dispositivo como un tanque, especialmente en lecho fluidizado o en dispersión acuosa.

- 35 El dispositivo en forma de tanque, especialmente en lecho fluidizado puede estar abierto o cerrado. De manera optativa, el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos comprenden además cargas carbonadas, en particular de negro de carbono o nanocargas carbonadas, preferiblemente elegidas entre nanocargas carbonadas, en particular grafenos o nanotubos de carbono o nanofibrillas de carbono o sus mezclas. Estas cargas permiten conducir la electricidad y el calor y permiten, por consiguiente, facilitar la fusión de la matriz polimérica cuando se calienta.

- 40 Opcionalmente, dicho polímero termoplástico comprende al menos un aditivo, especialmente elegido entre catalizador, antioxidante, estabilizante térmico, estabilizante ultravioleta, estabilizante a la luz, lubricante, carga, plastificante, agente ignífugo, agente nucleante, colorante, agente conductor de la electricidad, agente conductor térmico o una mezcla de estos.

Ventajosamente, dicho aditivo se elige entre un agente ignífugo, un agente conductor eléctrico y un agente conductor térmico.

Los polímeros termoplásticos que entran en la constitución de la matriz de impregnación del material fibroso, pueden elegirse entre:

- 45 - polímeros y copolímeros de la familia de las poliamidas (PA) alifáticas, cicloalifáticas o PA semiaromáticas (incluso denominadas poliftalamidas (PPA)),  
 - poliureas, en particular, aromáticas,  
 - polímeros y copolímeros de la familia de los compuestos acrílicos como poli(acrilatos) y más particularmente poli(metacrilato de metilo) (PMMA) o sus derivados  
 50 - polímeros y copolímeros de la familia de las poliariletercetonas (PAEK) como poli(eteretercetona) (PEEK) o poli(ariletercetona) (PAEKK) como poli(etercetona) (PEKK) o sus derivados,

- polieterimidadas (PEI) aromáticas,
  - poliarilsulfuros, en particular sulfuros de polifenileno (PPS),
  - poliarilsulfonas, en particular polifenilenosulfonas (PPSU),
  - poliolefinas, en particular polipropileno (PP);
- 5 - poli(ácido láctico) (PLA),
- alcohol polivinílico (PVA),
  - polímeros fluorados, en particular poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE) o policlorotrifluoroetileno (PCTFE)
- y sus mezclas.
- 10 Ventajosamente, cuando dicho polímero es una mezcla de dos polímeros P1 y P2, la proporción en peso de polímero P1 y P2 varía entre un porcentaje del 1 % al 99 % y del 99 % al 1 %.
- Ventajosamente, cuando dicho polímero termoplástico es una mezcla y en el procedimiento de preimpregnación se utiliza un polvo seco, esta mezcla se presenta en forma de polvo obtenido por «mezcla seca» antes de la introducción en el tanque de preimpregnación o por «mezcla seca» realizada directamente en el tanque o incluso por molienda de un compuesto realizada de antemano en una extrusora.
- 15 Ventajosamente, esta mezcla está compuesta por un polvo obtenido por «mezcla seca», antes de la introducción en el tanque o directamente en el tanque, y esta mezcla de dos polímeros P1 y P2 es una mezcla de PEKK y PEI.
- Ventajosamente, la mezcla PEKK/PEI está comprendida en el intervalo que varía del 90 % al 10 % al intervalo del 60 % al 40 %, en peso, en particular en el intervalo que varía del 90 % al 10 % al intervalo del 70 % al 30 %, en peso.
- 20 La masa molecular media numérica Mn de dicho polímero final de la matriz termoplástica está preferiblemente en una franja que va de 10 000 a 40 000, preferiblemente de 12 000 a 30 000. Estos valores de Mn pueden corresponder a viscosidades inherentes mayores o iguales que 0,8 tal como se determinan en m-cresol según la norma ISO 307:2007, pero cambiando el disolvente (utilización de m-cresol en lugar de ácido sulfúrico y siendo la temperatura de 20 °C).
- 25 Los Mn se determinan, en particular, por el cálculo a partir de la tasa de funciones terminales determinada por titulación potenciométrica en disolución.
- Las masas Mn pueden determinarse igualmente por cromatografía de exclusión estérica o por RMN.
- La nomenclatura utilizada para definir las poliamidas se describe en la norma ISO 1874-1:2011 «Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1: Désignation», especialmente en la página 3 (tablas 1 y 2) y es conocida para el experto en la materia.
- 30 La poliamida puede ser una homopoliamida o una copoliamida o una mezcla de estas. Ventajosamente, los polímeros de constitución de la matriz se eligen entre poliamidas (PA), en particular elegidas entre poliamidas alifáticas, poliamidas cicloalifáticas y poliamidas semiaromáticas (poliitalamidas) eventualmente modificadas por restos urea y sus copolímeros, polimetacrilato de metilo (PPMA) y sus copolímeros, polieterimidadas (PEI), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(sulfona de fenileno) (PPSU), polietercetonacetona (PEKK), polietereterceton (PEEK), polímeros fluorados como el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).
- 35 Para 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 comprenda en peso al menos el 50 % en masa de VDF y al menos otro monómero copolimerizable con VDF. El contenido de VDF debe ser mayor que el 80 % en masa, incluso mejor el 90 % en masa, para asegurar una buena resistencia mecánica y química a la pieza de estructura, sobre todo cuando sea sometida a limitaciones térmicas y químicas. El comonómero puede ser un monómero fluorado como, por ejemplo, el fluoruro de vinilo.
- 40 Para piezas de estructura que deban resistir temperaturas elevadas, además de polímeros fluorados, se utilizan ventajosamente según la invención PAEK poli(ariletercetonas) como poli(etercetonas) PEK, poli(eteretercetonas) PEEK, poli(etercetonacetona) PEKK, poli(etercetonacetona) PEKEKK o PA de alta temperatura de transición vítrea Tg).
- 45 Ventajosamente, dicho polímero termoplástico es un polímero de poliamida amorfo y no reactivo cuya temperatura de transición vítrea es tal que  $T_g \geq 80 \text{ °C}$ , especialmente  $T_g \geq 100 \text{ °C}$ , en particular  $\geq 120 \text{ °C}$ , especialmente  $\geq 140 \text{ °C}$  o un polímero semicristalino no reactivo con temperatura de fusión  $T_f \geq 150 \text{ °C}$ .
- Ventajosamente, el polímero semicristalino no reactivo tiene una temperatura de fusión  $T_f \geq 150 \text{ °C}$  y temperatura de

transición vítrea  $T_g \geq 80$  °C, especialmente  $T_g \geq 100$  °C, en particular  $\geq 120$  °C, especialmente  $\geq 140$  °C.

Ventajosamente, dicha poliamida se elige entre poliamidas alifáticas, poliamidas cicloalifáticas y poliamidas semiaromáticas (poliftalamidas). Ventajosamente, dicho prepolímero de poliamida alifática se elige entre:

- 5 - poliamida 6 (PA-6), poliamida 11 (PA-11), poliamida 12 (PA-12), poliamida 66 (PA-66), poliamida 46 (PA-46), poliamida 610 (PA-610), poliamida 612 (PA-612), poliamida 1010 (PA-1010), poliamida 1012 (PA-1012), poliamida 11/1010 y poliamida 12/1010 o una mezcla de estas o una copoliamida de estas y copolímeros de bloque, especialmente poliamida/poliéter (PEBA) y dicha poliamida semiaromática es una poliamida semiaromática, eventualmente modificada por unidades urea, especialmente PA MXD6 y PA MXD10 o una poliamida semiaromática de fórmula X/YAr, tal como se describe en la Patente Europea EP1505099, especialmente una poliamida semiaromática de fórmula A/XT en la que A se elige entre un resto obtenido a partir de un aminoácido, un resto obtenido a partir de una lactama y un resto que responde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido en Cb), representando a el número de átomos de carbono de la diamina y representando b el número de átomos de carbono del diácido, estando cada uno de a y b comprendido entre 4 y 36, ventajosamente entre 9 y 18, eligiéndose el resto (diamina en Ca) entre diaminas alifáticas, lineales o ramificadas, diaminas cicloalifáticas y diaminas alquilaromáticas y eligiéndose el resto (diácido en Cb) entre diácidos alifáticos, lineales o ramificados, diácidos cicloalifáticos y diácidos aromáticos;

20 X.T designa un resto obtenido a partir de la policondensación de una diamina en Cx y del ácido tereftálico, representando x el número de átomos de carbono de la diamina en Cx, estando x comprendida entre 6 y 36, ventajosamente entre 9 y 18, especialmente una poliamida de fórmula A/6T, A/9T, A/10T o A/11T, siendo A tal como se definió anteriormente, en particular una poliamida PA 6/6T, PA 66/6T, PA 6I/6T, PA MPMDT/6T, PA PA11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T.

T corresponde al ácido tereftálico, MXD corresponde a la m-xililenodiamina, MPMD corresponde a la metilpentametilendiamina y BAC corresponde al bis(aminometil)ciclohexano.

Material fibroso:

25 Respecto a las fibras de constitución de dicho material fibroso, son especialmente fibras de origen mineral, orgánico o vegetal en forma de mechas.

Ventajosamente, el número de fibras por mecha es para fibras de carbono mayor o igual que 30 K, en particular es mayor o igual que 50 K.

Ventajosamente, el gramaje para la fibra de vidrio es mayor o igual que 1200 tex, especialmente mayor o igual que 2400 tex, mayor o igual que 4800 tex.

30 Entre las fibras de origen mineral, se pueden citar fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de basalto, fibras de sílice o fibras de carburo de silicio, por ejemplo. Entre las fibras de origen orgánico, se pueden citar fibras a base de polímero termoplástico o termoendurecible, tales como las fibras de poliamidas semiaromáticas, fibras de aramida o fibras de poliolefinas, por ejemplo. Preferiblemente, son a base de polímero termoplástico amorfo y presentan una temperatura de transición vítrea  $T_g$  mayor que la  $T_g$  del polímero o la mezcla de polímero termoplástico de constitución de la matriz de impregnación cuando este último es amorfo, o mayor que la  $T_f$  del polímero o de la mezcla de polímero termoplástico de constitución de la matriz de impregnación cuando este último es semicristalino. Ventajosamente, son a base de polímero termoplástico semicristalino y presentan una temperatura de fusión  $T_f$  mayor que la  $T_g$  del polímero o la mezcla de polímero termoplástico de constitución de la matriz de impregnación cuando este último es amorfo, o mayor que la  $T_f$  del polímero o de la mezcla de polímero termoplástico de constitución de la matriz de impregnación cuando este último es semicristalino. Así, no hay ningún riesgo de fusión para fibras orgánicas de constitución del material fibroso durante la impregnación por la matriz termoplástica del material compuesto final. Entre las fibras de origen vegetal se pueden citar fibras naturales a base de lino, cáñamo, lignina, bambú, seda especialmente de araña, sisal y otras fibras celulósicas, en particular viscosa. Estas fibras de origen vegetal pueden utilizarse puras, tratadas o recubiertas por una capa de recubrimiento, con vistas a facilitar la adherencia y la impregnación de la matriz de polímero termoplástico.

El material fibroso puede ser igualmente un tejido, estar trenzado o tejido con fibras.

Puede corresponder igualmente a fibras con hilos de mantenimiento.

Estas fibras de constitución pueden utilizarse solas o en mezclas. Así, las fibras orgánicas pueden mezclarse con fibras minerales para impregnarse de polímero termoplástico y formar la matriz fibrosa impregnada.

50 Las mechas de fibras orgánicas pueden tener varios gramajes. Pueden presentar además varias geometrías. Las fibras pueden presentarse en forma de fibras cortadas que componen entonces fieltros o fibras no tejidas que pueden presentarse en forma de bandas, bandas continuas o trozos o en forma de fibras continuas, que componen los tejidos 2D, no tejidos (NCF), trenzas o mechas de fibras unidireccionales (UD) o no tejidas. Las fibras de constitución de material fibroso pueden además presentarse en forma de mezcla de estas fibras de refuerzo de diferentes geometrías. Preferiblemente, las fibras son continuas.

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 mecha o de varias mechas.

5 En los materiales impregnados también denominados «listos para usar», 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 las fibras para obtener un mínimo de porosidades, es decir, un mínimo de huecos entre las fibras. En efecto, la presencia de porosidades en este tipo de materiales puede actuar como puntos de concentración de tensiones, bajo tensión mecánica de tracción por ejemplo y que forman entonces puntos de iniciación de ruptura del material fibroso impregnado y lo hacen frágil mecánicamente. Un reparto homogéneo del polímero o de la mezcla de polímeros mejora, por lo tanto, el comportamiento mecánico y la homogeneidad del material compuesto formado a partir de estos materiales fibrosos impregnados.

Así, en el caso de materiales impregnados denominados «listos para usar», la tasa de fibras en dicho material fibroso impregnado está comprendida entre el 45 % y el 65 %, en volumen, preferiblemente entre el 50 % y el 60 %, en volumen, especialmente entre el 54 % y el 60 %, en volumen.

15 La medida de la tasa de impregnación puede realizarse por análisis de la imagen (utilización de microscopio o de cámara fotográfica o cámara de tramas digitales, especialmente) de un corte transversal de la cinta, dividiendo la superficie de la cinta impregnada por polímero por la superficie total del producto (superficie impregnada más la superficie de las porosidades). Para obtener una imagen de buena calidad es preferible envolver la cinta cortada en su sentido transversal en una resina de pulido clásica y pulir con un protocolo clásico que permita la observación de la muestra al microscopio con un aumento de 6 veces como mínimo. Ventajosamente, la tasa de porosidad de dicho material fibroso impregnado es menor que el 10 %, especialmente menor que el 5 %, en particular menor que el 2 %.

Hay que observar que una tasa de porosidad nula es difícilmente accesible y que, por consiguiente, ventajosamente, la tasa de porosidad es mayor que el 0 %, pero menor que las tasas citadas anteriormente.

25 La tasa de porosidad corresponde a la tasa de porosidad cerrada y puede determinarse por microscopía electrónica, como estando la desviación negativa entre la densidad teórica y la densidad experimental de dicho material fibroso impregnado como se describe en la parte ejemplos de la presente invención.

Procedimiento de preparación del material fibroso

El material fibroso impregnado, monocapa, puede prepararse en dos etapas:

30 Una primera etapa de preimpregnación por una matriz polimérica y una segunda etapa de calentamiento mediante al menos un rodillo tensor (E) y al menos un sistema de calentamiento.

Primera etapa: preimpregnación

La primera etapa de preimpregnación para obtener un material puede efectuarse según las técnicas conocidas para el experto en la materia y especialmente se eligen entre las descritas anteriormente.

35 Así, se puede efectuar por una tecnología de preimpregnación por depósito de polvo, por vía fundida, especialmente por pultrusión, por extrusión con cabezal transversal de polímero fundido, por paso en continuo de las fibras en dispersión acuosa de polvo polimérico o dispersión acuosa de partículas de polímero o emulsión o suspensión acuosa de polímero, por lecho fluidizado, equipado o no con al menos un rodillo tensor (E'), por proyección por difusor o pistola por vía seca en un tanque, equipado o no con al menos un rodillo tensor (E').

El rodillo tensor puede ser un rodillo de compresión cóncavo, convexo o cilíndrico, en particular es cilíndrico.

40 La figura 1 presenta un ejemplo de tanque provisto de rodillo tensor y la figura 2 presenta un ejemplo de tanque que comprende un lecho fluidizado en el que el rodillo tensor es un rodillo de compresión cilíndrico.

El mismo tanque puede utilizarse sin la presencia de lecho fluidizado y estar equipado con pistola de proyección.

45 La preimpregnación también puede efectuarse con un sistema como se definió anteriormente en el que se presentan uno o varios rodillos tensores (E'') en una fase anterior de dicho sistema, especialmente antes del tanque en el que se efectúa la preimpregnación.

Hay que observar que los rodillos tensores (E) y (E'') pueden ser iguales o diferentes tanto en cuanto al material como en lo que se refiere a la forma y a sus características (diámetro, longitud, ancho, altura... en función de la forma).

Vía fundida

50 La etapa de preimpregnación puede efectuarse por vía fundida, especialmente por pultrusión. Las técnicas de preimpregnación por vía fundida son conocidas para el experto en la materia y se describen en las referencias anteriormente.

La etapa de preimpregnación se efectúa especialmente por extrusión con cabezal transversal de la matriz polimérica y paso de dicha mecha o de dichas mechas por este cabezal transversal y después paso por una boquilla calentada, estando provisto el cabezal transversal eventualmente de rodillos tensores fijos o rotativos sobre los que avanza la mecha provocando así la expansión de dicha mecha y permitiendo la preimpregnación de dicha mecha.

- 5 La preimpregnación puede efectuarse especialmente como se describe en la Patente Estadounidense US 2014/0005331A1 a diferencia de que la alimentación de resina se efectúa desde dos lados de dicha mecha y que no existe superficie de contacto eliminando una parte de la resina sobre una de las dos superficies.

Ventajosamente, la etapa de preimpregnación se efectúa por vía fundida a gran velocidad, es decir, con una velocidad de avance de dicha mecha o de dichas mechas mayor o igual que 5 m/min, en particular mayor que 9 m/min.

- 10 Lecho fluidizado

La etapa de preimpregnación puede efectuarse en lecho fluidizado.

Un ejemplo de unidad de aplicación de un procedimiento de fabricación sin etapa de calentamiento mediante al menos un rodillo tensor se describe en la Solicitud de Patente Internacional WO 2015/121583.

- 15 Este sistema describe la utilización de un tanque que comprende un lecho fluidizado para efectuar la etapa de preimpregnación y puede utilizarse en el ámbito de la invención.

Ventajosamente, el tanque que comprende el lecho fluidizado está provisto de al menos un rodillo tensor (E') (figura 1) que puede ser un rodillo de compresión (figura 2)). Por rodillo tensor (E'), se entiende cualquier sistema sobre el que la mecha tenga la posibilidad de avanzar en el tanque. El rodillo tensor (E') puede tener cualquier forma desde el momento en que la mecha pueda avanzar encima.

- 20 Un ejemplo de rodillo tensor (E'), sin restringir la invención al mismo, se detalla en la figura 1.

Hay que observar que los rodillos tensores (E) y (E') pueden ser iguales o diferentes tanto en cuanto al material como en lo que se refiere a la forma y a sus características (diámetro, longitud, ancho, altura... en función de la forma).

- 25 Sin embargo, el rodillo tensor (E') ni calienta ni se calienta. La etapa de preimpregnación del material fibroso se realiza por paso de una o varias mechas por un dispositivo de preimpregnación, en continuo, que comprende un tanque (10) provisto de al menos un rodillo tensor (E') y que comprende un lecho fluidizado (12) de polvo de dicha matriz polimérica.

El polvo de dicha matriz polimérica o dicho polímero se pone en suspensión en un gas G (del aire, por ejemplo) introducido en el tanque y que circula en el tanque (10) a través de una tolva (11). Las mechas se ponen en circulación en este lecho fluidizado (12).

- 30 El tanque puede tener cualquier forma, especialmente cilíndrica o forma de paralelepípedo, en particular de paralelepípedo rectangular o de cubo, ventajosamente de un paralelepípedo rectangular. El tanque (10) puede ser un tanque abierto o cerrado.

En el caso de que el tanque sea cerrado, está equipado entonces de un sistema de estanqueidad para que el polvo de dicha matriz polimérica no pueda salir de dicho tanque.

- 35 Esta etapa de preimpregnación se efectúa, por lo tanto, por vía seca, es decir, que la matriz de polímero termoplástico está en forma de polvo, especialmente en suspensión en un gas, en particular del aire, pero no puede estar en dispersión en un disolvente o en agua. Cada mecha que se tiene que preimpregnar se produce en un dispositivo con devanaderas bajo la tracción generada por cilindros (no representados).

- 40 Cada devanadera está provista de un freno (no representado) para aplicar una tensión sobre cada mecha de fibras. En este caso, un módulo de alineamiento permite disponer las mechas de fibras paralelamente unas respecto a otras. De esta manera, las mechas de fibras no pueden estar en contacto unas con otras, lo que permite evitar la degradación mecánica de las fibras por frotamiento entre sí.

- 45 La mecha de fibras o las mechas de fibras paralelas pasan entonces por un tanque (10), que comprende en particular un lecho fluidizado (12), equipado con un rodillo tensor (E') que es un rodillo de compresión (24) en el caso de la figura 2. La mecha de fibras o las mechas de fibras paralelas vuelven a salir a continuación del tanque después de la preimpregnación después del control eventual del tiempo de permanencia en el polvo.

La expresión «tiempo de permanencia en el polvo» significa el tiempo durante el cual la mecha está en contacto con dicho polvo en el lecho fluidizado.

Si el material fibroso, como las mechas de fibra de vidrio o de carbono, presenta ensimaje, puede efectuarse una etapa opcional de desensimaje antes del paso del material fibroso por el tanque.

- 50 Ventajosamente, el tanque utilizado comprende un lecho fluidizado con una alimentación y dicha etapa de

preimpregnación se efectúa con la expansión simultánea de dicha mecha o de dichas mechas entre la entrada y la salida del tanque que comprende dicho lecho fluidizado.

La expresión «entrada en el tanque» corresponde a la tangente vertical del borde del tanque que comprende el lecho fluidizado.

- 5 La expresión «salida del tanque» corresponde a la tangente vertical del otro borde del tanque que comprende el lecho fluidizado.

La expansión consiste en distinguir al máximo cada fibra constitutiva de dicha mecha de las otras fibras que la rodean en el espacio más próximo. Corresponde a la extensión transversal de la mecha.

- 10 En otras palabras, la extensión transversal o el ancho de la mecha aumenta entre la entrada del tanque que comprende el lecho fluidizado y la salida del tanque que comprende el lecho fluidizado y permite, así, la preimpregnación mejorada del material fibroso.

La utilización de al menos un rodillo tensor (E'), en particular un rodillo de compresión cilíndrica, en la etapa de preimpregnación permite, por lo tanto, una preimpregnación mejorada con respecto a los procedimientos de la técnica anterior.

- 15 La expresión «rodillo de compresión» significa que la mecha que avanza se apoya parcial o totalmente sobre la superficie de dicho rodillo de compresión, lo que induce la expansión de dicha mecha.

- 20 Ventajosamente, al menos dicho rodillo de compresión es de forma cilíndrica y el porcentaje de expansión de dicha mecha o de dichas mechas entre la entrada y la salida del tanque de dicho lecho fluidizado está comprendido entre el 1 % y el 1000 %, preferiblemente entre el 100 % y el 800 %, preferiblemente entre el 200 % y el 800 %, preferiblemente entre el 400 % y el 800 %. El porcentaje de expansión es igual respecto al ancho final de la mecha sobre el ancho inicial de la mecha multiplicado por 100.

El diámetro de al menos dicho rodillo de compresión está comprendido entre 3 mm y 500 mm, preferiblemente entre 10 mm y 100 mm, en particular entre 20 mm y 60 mm. Por debajo de 3 mm, la deformación de la fibra inducida por el rodillo de compresión es demasiado importante.

- 25 Ventajosamente, el rodillo de compresión es cilíndrico y no estriado y en particular es metálico.

Cuando el rodillo tensor (E') es al menos un rodillo de compresión, según una primera variante, hay un único rodillo de compresión en el lecho fluidizado y dicha preimpregnación se efectúa en el ángulo  $\alpha_1$  formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión.

- 30 El ángulo  $\alpha_1$  formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión permite la formación de una zona en la que se concentrará el polvo conduciendo así a un «efecto rincón» que con la expansión simultánea de la mecha por dicho rodillo de compresión permite una preimpregnación sobre el ancho más grande de la mecha y, por lo tanto, una preimpregnación mejorada comparado con las técnicas de la técnica anterior mejorada.

En toda la descripción, todos los valores de ángulo proporcionados se expresan en valores absolutos.

- 35 Ventajosamente, el ángulo  $\alpha_1$  está comprendido entre 0° y 89°, preferiblemente entre 5° y 85°, preferiblemente entre 5° y 45°, preferiblemente entre 5° y 30°.

No obstante, un ángulo  $\alpha_1$  comprendido entre 0° y 5° es susceptible de generar riesgos de carga mecánica, lo que conducirá a la rotura de las fibras y un ángulo  $\alpha_1$  comprendido entre 85° y 89° no crea suficiente esfuerzo mecánico para crear el «efecto rincón».

- 40 Un valor del ángulo  $\alpha_1$  igual que 0° corresponde pues a una fibra vertical. Es evidente que la altura del rodillo de compresión cilíndrica es regulable, permitiendo así poder colocar la fibra verticalmente.

Ventajosamente, el borde de la entrada del tanque (23a) está equipado con un rodillo, especialmente cilíndrico y rotativo sobre el cual avanza dicha mecha o dichas mechas conduciendo, así, a una expansión previa a la preimpregnación.

- 45 Es evidente que el «efecto rincón» provocado por el ángulo  $\alpha_1$  favorece la preimpregnación en una cara, pero la expansión de dicha mecha obtenida gracias al rodillo de compresión permite también tener una preimpregnación sobre la otra cara de dicha mecha. Dicho de otro modo, dicha preimpregnación se favorece sobre una cara de dicha mecha o de dichas mechas en el ángulo  $\alpha_1$  formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de al menos un rodillo de compresión  $R_1$  y la tangente vertical al rodillo de compresión  $R_1$ , pero la expansión permite también preimpregnar la otra cara. El ángulo  $\alpha_1$  es como se definió anteriormente.
- 50

5 Ventajosamente, el diámetro en el volumen D90 de las partículas de polvo de polímero termoplástico está comprendido entre 30 µm y 500 µm, ventajosamente entre 80 µm y 300 µm. Ventajosamente, el diámetro en volumen D10 de las partículas de polvo de polímero termoplástico está comprendido entre 5 µm y 200 µm, ventajosamente entre 15 µm y 100 µm. Ventajosamente, el diámetro en volumen de las partículas de polvo de polímero termoplástico está comprendido en la relación D90/D10, comprendida entre 1,5 y 50, ventajosamente entre 2 y 10.

Ventajosamente, el diámetro medio D50 en volumen de las partículas de polvo de polímero termoplástico está comprendido entre 10 µm y 300 µm, especialmente entre 30 µm y 200 µm, más en particular entre 45 µm y 200 µm.

Los diámetros en volumen de las partículas (D10, D50 y D90) se definen según la norma ISO 9276:2014.

10 «D50» corresponde al tamaño medio en volumen, es decir, el valor del tamaño de partícula que divide la población de partículas examinada exactamente en dos.

«D90» corresponde al valor del 90 % de la curva de valores acumulados de la distribución granulométrica en volumen.

«D10» corresponde al correspondiente tamaño del 10 % en volumen de las partículas.

Según otras variantes, puede haber dos, tres rodillos o más, en el lecho fluidizado.

Pulverización con pistola

15 La etapa de preimpregnación del material fibroso puede efectuarse igualmente por paso de una o varias mechas por un dispositivo de preimpregnación en continuo, por proyección, que comprende uno o varios difusores o una o varias pistolas proyectando el polvo de polímero sobre el material fibroso a la entrada del rodillo.

20 El polvo de polímero o polímero se proyecta en el tanque mediante difusores o pistolas en el rodillo tensor especialmente en el rodillo de compresión (en la entrada) sobre dicho material fibroso. La mecha o las mechas se ponen en circulación en este tanque.

Un ejemplo no limitante con una pistola se presenta en la figura 3. Todas las características de los rodillos tensores y especialmente de los rodillos de compresión, de la expansión y del ángulo  $\alpha_1$  que provoca el efecto rincón y detalladas para el lecho fluidizado son válidas igualmente para la pulverización con pistola.

Según otras variantes, puede haber dos, tres rodillos o más provistos cada uno de una pistola.

25 Segunda etapa: calentamiento

La etapa de preimpregnación puede efectuarse, por lo tanto, por cualquier medio provisto o no de al menos un rodillo tensor (E').

30 La presencia de rodillo tensor permite la expansión de la mecha y favorece la preimpregnación. Sin embargo, la presencia de este rodillo tensor no es indispensable desde el momento en que está el sistema de calentamiento provisto de al menos un rodillo tensor (E) después de la etapa de preimpregnación.

La expresión «rodillo tensor (E)» significa cualquier sistema sobre el que la mecha tenga la posibilidad de avanzar. El rodillo tensor (E) puede tener cualquier forma desde el momento en que la mecha pueda avanzar encima. Puede ser fijo o rotar.

35 El sistema de calentamiento es cualquier sistema que libere calor o que emita una radiación susceptible de calentar el rodillo tensor (E).

Puede calentarse mediante infrarrojos, una lámpara UV, calentamiento por convección.

El rodillo tensor (E) es por consiguiente conductor o absorbe la radiación emitida por el calor.

40 La expresión «rodillo tensor (E) conductor del calor» significa que el rodillo tensor (E) está constituido por un material que puede absorber y conducir el calor. Puede ser igualmente un sistema de calentamiento por microondas o láser. En este caso, el rodillo tensor no es conductor del calor o no absorbe la radiación emitida por el calor.

45 La expresión «rodillo tensor (E) no conductor del calor» significa que el rodillo tensor (E) está constituido por un material que no puede absorber ni conducir el calor. Al menos dicho rodillo tensor (E) está situado o comprendido en el entorno del sistema de calentamiento, es decir, que no está en el exterior del sistema de calentamiento. Ventajosamente, dicho sistema de calentamiento supera a al menos dicho rodillo tensor (E). El sistema de calentamiento tiene una altura suficiente para que el polímero presente sobre la mecha pueda fundirse, pero sin degradar a dicho polímero. Sin embargo, dicho sistema de calentamiento comprende únicamente al menos dicho rodillo tensor (E), pero puede comprender igualmente una porción de la mecha, sin dicho sistema de rodillo tensor (E), estando situada dicha porción de la mecha antes o después de dicho sistema de rodillo tensor (E).

Una representación del sistema de calentamiento y de tres rodillos tensores (E), que corresponden a  $R'_1$ ,  $R'_2$  y  $R'_3$ , se presenta en la figura 4, sin limitarse a esta. Es evidente que puede haber un segundo sistema de calentamiento bajo los rodillos tensores permitiendo así una fusión uniforme de dicho polímero sobre las dos superficies de la mecha. El sistema de calentamiento representado en la figura 4 es un sistema horizontal. Sin embargo, el sistema o los sistemas de calentamiento pueden disponerse verticalmente con avance igualmente vertical de la mecha a través de los rodillos tensores.

Por consiguiente, esta etapa de calentamiento permite mejorar la impregnación de la mecha efectuada de antemano durante la etapa de preimpregnación y especialmente obtener una impregnación homogénea y profunda.

En efecto, cualquiera que sea el sistema utilizado para la etapa de preimpregnación, se produce una primera expansión durante esta etapa, especialmente si la etapa de preimpregnación se efectúa con utilización de rodillos tensores (E'), como en un lecho fluidizado con al menos un rodillo tensor como se describió anteriormente.

Se produce una primera expansión de la mecha en dichos rodillos de compresión correspondientes a los rodillos tensores (E') con «efecto rincón» debido al avance parcial o total de dicha mecha sobre dichos rodillos tensores (E') y se produce una segunda expansión durante la etapa de calentamiento en dichos rodillos de compresión correspondientes a los rodillos tensores (E) debido al avance parcial o total de dicha mecha sobre dichos rodillos tensores (E). Esta segunda expansión va precedida durante el paso de la mecha por el sistema de calentamiento, antes de su avance parcial o total sobre dichos rodillos tensores (E), de una retracción de la mecha debido a la fusión de los polímeros sobre dicha mecha. Esta segunda expansión combinada con la fusión de dicha matriz polimérica por el sistema de calentamiento y la retracción de la mecha permiten homogeneizar la preimpregnación y finalizar así la impregnación y tener así una impregnación profunda y tener una tasa elevada de fibras en volumen, especialmente constante en al menos el 70 % del volumen de la banda o cinta, especialmente en al menos el 80 % del volumen de la banda o cinta, en particular en al menos el 90 % del volumen de la banda o cinta, más en particular en al menos el 95 % del volumen de la banda o cinta, así como disminuir la porosidad. Ventajosamente, el porcentaje de expansión durante la etapa de calentamiento entre la entrada del primer rodillo de compresión  $R'_1$  y la salida del último rodillo de compresión  $R'_i$  es de alrededor del 0 % al 300 %, en particular del 0 % al 50 %.

Las diferentes expansiones durante la etapa de calentamiento combinadas con la fusión del polímero termoplástico y la retracción de la mecha durante dicha etapa de calentamiento permiten la obtención de una tasa de fibras impregnadas después de la etapa de calentamiento comprendida entre el 45 % y el 64 %, en volumen, preferiblemente entre el 50 % y el 60 %, en volumen, en particular entre el 54 % y el 60 %, en volumen, (tasa de fibras que no puede lograrse por las técnicas clásicas de vía fundida), siendo la tasa de fibras en volumen y el reparto de las fibras de media sustancialmente igual a ambos lados del plano de la mediana del material fibroso en toda la longitud de dicho material fibroso conduciendo así a la obtención de un material fibroso monocapa.

Por debajo del 45 % de las fibras, el refuerzo no tiene interés en cuanto a lo que se refiere a las propiedades mecánicas.

Por encima del 65 %, se logran los límites del procedimiento y se vuelven a perder las propiedades mecánicas.

Ventajosamente, la tasa de porosidad en dicho material fibroso impregnado es menor que el 10 %, especialmente menor que el 5 %, en particular menor que el 2 %.

Esto permite pues trabajar con grandes velocidades de avance y disminuir así los costes de producción.

Etapa de conformación

Opcionalmente, se efectúa una etapa de conformación de la mecha o de dichas mechas paralelas de dicho material fibroso impregnado.

Puede utilizarse un sistema de calandrado como se describe en la Patente Internacional WO 2015/121583.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a la utilización de un material fibroso impregnado, como se definió anteriormente, para la preparación de cintas calibradas adaptadas a la fabricación de piezas de materiales compuestos tridimensionales, por depósito automático de dichas cintas mediante un robot.

Según otro aspecto más, la presente invención se refiere a una cinta que comprende al menos un material fibroso como se definió anteriormente.

Ventajosamente, dicha cinta es una cinta única unidireccional o en una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales.

Ventajosamente, dicha cinta tiene un ancho (l) y un espesor (ep) adaptados a un depósito por robot en la fabricación de piezas tridimensionales, sin necesidad de división, y preferiblemente tiene un ancho (l) de al menos 5 mm y pudiendo ir hasta 400 mm, preferiblemente comprendido entre 5 mm y 50 mm y de manera incluso más preferida comprendida entre 5 mm y 15 mm. Ventajosamente, el polímero termoplástico de dicha cinta es una poliamida como se definió anteriormente.

Ventajosamente, se elige entre especialmente una poliamida alifática como PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA46, PA610,

PA612, PA 1010, PA 1012, PA 11/1010 o PA 12/1010 o una poliamida semiaromática como PA MXD6 y PA MXD10 o elegida entre PA 6/6T, PA6I/6T, PA 66/6T, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T y PA BACT/10T/6T, PVDF, PEEK, PEKK y PEI o una mezcla de estas.

5 Ventajosamente, se elige entre especialmente una poliamida alifática como PA 6, PA 11, PA 12, PA 11/1010 o PA 12/1010 o una poliamida semiaromática como PA MXD6 y PA MXD10 o elegida entre PA6/6T, PA6I/6T, PA 66/6T, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T y PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T.

10 Según otro aspecto, la presente invención se refiere a la utilización de una cinta como se definió anteriormente en la fabricación de piezas de materiales compuestos tridimensionales. Ventajosamente, dicha fabricación de dichas piezas de materiales compuestos se refiere a los campos del transporte, en particular del automóvil, del gas y el petróleo, en particular *offshore*, almacenamiento del gas, aeronáutica, náutica, ferroviario; de energías renovables, en particular eólica, turbina marina, dispositivos de almacenaje de energía, paneles solares; de paneles de protección térmica; de ocio y deportes, médico y sanitario y de electrónica.

15 Según otro aspecto, la presente invención se refiere a una pieza de material compuesto tridimensional caracterizado por que resulta de la utilización de al menos una cinta unidireccional de material fibroso impregnado como se definió anteriormente.

Modos de realización ventajosos del procedimiento de la invención

Ventajosamente, el material fibroso se elige entre mechas de fibra de carbono en particular mayor o igual que 30 K, especialmente mayor o igual que 50 K y fibras de vidrio en particular cuyo gramaje es mayor o igual que 1200 tex, especialmente mayor o igual que 2400 tex, mayor o igual que 4800 tex.

20 Ventajosamente, el prepolímero termoplástico utilizado para impregnar la fibra de carbono se elige entre una poliamida, especialmente una poliamida alifática como PA 11, PA 12, PA 11/1010 y PA 12/1010, una poliamida semiaromática, en particular PA 11/10T, PA11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 y PA MXD10, PEKK y PEI o una mezcla de estas.

25 Ventajosamente, el prepolímero termoplástico utilizado para impregnar la fibra de vidrio se elige entre una poliamida, especialmente una poliamida alifática como PA 11, PA 12, PA 11/1010 y PA 12/1010, una poliamida semiaromática, en particular PA 11/10T, PA11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T PEKK y PEI o una mezcla de estas.

30 Ventajosamente, el material fibroso comprende mechas de fibra de carbono mayor o igual que 30 K, especialmente mayor o igual que 50 K y el polímero termoplástico utilizado para preimpregnar la fibra de carbono se elige entre una poliamida, especialmente una poliamida alifática como PA 11, PA12, PA 11/1010 y PA 12/1010, una poliamida semiaromática, en particular PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 y PA MXD10, PEKK y PEI o una mezcla de estas.

35 Ventajosamente, el material fibroso está constituido por mechas de fibra de carbono mayores o iguales que 30 K, especialmente mayores o iguales que 50 K y el polímero termoplástico utilizado para preimpregnar la fibra de carbono se elige entre una poliamida, especialmente una poliamida alifática como PA 11, PA12, PA 11/1010 y PA 12/1010, una poliamida semiaromática, en particular PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 y PA MXD10, PEKK y PEI o una mezcla de estas.

40 Ventajosamente, el material fibroso comprende mechas de fibra de vidrio cuyo gramaje es mayor o igual que 1200 tex, especialmente mayor o igual que 2400 tex, mayor o igual que 4800 tex, y el polímero termoplástico utilizado para preimpregnar la fibra de vidrio se elige entre una poliamida, especialmente una poliamida alifática como PA 11, PA 12, PA 11/1010 y un PA 12/1010, una poliamida semiaromática, en particular PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 y PA MXD10, PEKK y PEI o una mezcla de estas.

45 Ventajosamente, el material fibroso está constituido por mechas de fibra de vidrio cuyo gramaje es mayor o igual que 1200 tex, especialmente mayor o igual que 2400 tex, mayor o igual que 4800 tex y el polímero termoplástico utilizado para preimpregnar la fibra de vidrio se elige entre una poliamida, especialmente una poliamida alifática como PA 11, PA 12, PA 11/1010 y PA 12/1010, una poliamida semiaromática, en particular PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 y PA MXD10, PEKK y PEI o una mezcla de estas.

50 Ventajosamente, el material fibroso comprende mechas de fibra de carbono mayores o iguales que 30 K, especialmente mayores o iguales que 50 K y el polímero termoplástico utilizado para preimpregnar la fibra de carbono se elige entre una poliamida, especialmente una poliamida alifática como PA 11, PA12, PA 11/1010 y PA 12/1010, una poliamida semiaromática, en particular PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 y PA MXD10, PEKK y PEI o una mezcla de estas y la Tg de dicho polímero termoplástico es  $\geq 80$  °C, especialmente  $\geq 100$  °C, en particular  $\geq 120$  °C, especialmente  $\geq 140$  °C o la Tf es  $\geq 150$  °C.

55

5 Ventajosamente, el material fibroso está constituido por mechas de fibra de carbono mayores o iguales que 30 K, especialmente mayores o iguales que 50 K y el polímero termoplástico utilizado para preimpregnar la fibra de carbono se elige entre una poliamida, especialmente una poliamida alifática como PA 11, PA12, PA 11/1010 y PA 12/1010, una poliamida semiaromática, en particular PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 y PA MXD10, PEKK y PEI o una mezcla de estas y la Tg de dicho polímero termoplástico es  $\geq 80$  °C, especialmente  $\geq 100$  °C, en particular  $\geq 120$  °C, especialmente  $\geq 140$  °C o la Tf es  $\geq 150$  °C.

10 Ventajosamente, el material fibroso comprende mechas de fibra de vidrio cuyo gramaje es mayor o igual que 1200 tex, especialmente mayor o igual que 2400 tex, mayor o igual que 4800 tex, y el polímero termoplástico utilizado para preimpregnar la fibra de vidrio se elige entre una poliamida, especialmente una poliamida alifática como PA 11, PA 12, PA 11/1010 y PA 12/1010, una poliamida semiaromática, en particular PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 y PA MXD10, PEKK y PEI o una mezcla de estas y la Tg de dicho polímero termoplástico es  $\geq 80$  °C, especialmente  $\geq 100$  °C, en particular  $\geq 120$  °C, especialmente  $\geq 140$  °C o la Tf es  $\geq 150$  °C.

15 Ventajosamente, el material fibroso está constituido por mechas de fibra de vidrio cuyo gramaje es mayor o igual que 1200 tex, especialmente mayor o igual que 2400 tex, mayor o igual que 4800 tex y el polímero termoplástico utilizado para preimpregnar la fibra de vidrio se elige entre una poliamida, especialmente una poliamida alifática como PA 11, PA 12, PA 11/1010 y PA 12/1010, una poliamida semiaromática, en particular PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, PA MXD6 y PA MXD10, PEKK y PEI o una mezcla de estas y la Tg de dicho polímero termoplástico es  $\geq 80$  °C, especialmente  $\geq 100$  °C, en particular  $\geq 120$  °C, especialmente  $\geq 140$  °C o la Tf es  $\geq 150$  °C.

#### Descripción de las figuras

La figura 1 detalla un tanque (10) que comprende un lecho fluidizado (12) con un rodillo tensor, de altura (22) graduable. El borde de la entrada del tanque está equipado con un rodillo rotativo 23a sobre el cual avanza la mecha 21a y el borde de la salida del tanque está equipado con un rodillo rotativo 23b sobre el que avanza la mecha 21b.

25 La figura 2 presenta descrito un modo de realización de un solo rodillo de compresión, comprendiendo un tanque (10) un lecho fluidizado (12) en el que hay un solo rodillo de compresión cilíndrico (24) y mostrando el ángulo  $\alpha_1$ .

Las flechas en la fibra indican el sentido de avance de la fibra.

30 La figura 3 presenta descrito un modo de realización de un solo rodillo de compresión, comprendiendo un tanque (30) una pistola de proyección (31) de polvo (32) en el que hay un solo rodillo de compresión cilíndrico (33) y mostrando el ángulo  $\alpha''_1$ .

Las flechas en la fibra indican el sentido de avance de la fibra.

La figura 4 presenta el esquema de un sistema de calentamiento de tres rodillos.

35 La figura 5 presenta una foto tomada al microscopio electrónico de barrido de una vista en corte de una mecha de fibra de carbono Zoltek, 50 K impregnada con polvo de poliamida PA MPMDT/10T de D50 = 115  $\mu\text{m}$  según el ejemplo 1 y descrito en la Patente Internacional WO 2015/121583 (antes de calandrado).

El procedimiento según la Patente Internacional WO 2015/121583 conduce a un material fibroso que carece de homogeneidad en varios sitios de la mecha impregnada así como una porosidad importante y un mal reparto de las fibras. El diámetro de una fibra representa 7  $\mu\text{m}$ .

40 La figura 6 presenta una foto tomada al microscopio electrónico de barrido de una vista en corte de una mecha de fibra de carbono Zoltek, 50 K impregnada de un polvo de poliamida PA MPMDT/10T de D50 = 115  $\mu\text{m}$  según el ejemplo 2 de la invención (antes de calandrado). El diámetro de una fibra representa 7  $\mu\text{m}$ .

Los ejemplos siguientes ilustran sin limitación el alcance de la invención.

#### Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

45 Se impregnó una mecha de fibra de carbono Zoltek, 50 K con PA MPMDT/10T como se describe en la Patente Internacional WO 2015/121583. D50 = 115  $\mu\text{m}$ .

#### Resultados

Los resultados se presentan en la figura 5 y muestran la falta de homogeneidad en varios sitios de la mecha impregnada así como una porosidad importante y un mal reparto de las fibras.

Ejemplo 2: Material fibroso (fibra de carbono Zoltek, 50 K) monocapa impregnado de MPMDT/10T

50 Se efectuó el modo de operación siguiente:

## ES 2 763 700 T3

Se presentan cuatro rodillos cilíndricos y fijos de 8 cm de diámetro en una fase anterior del tanque que comprende el lecho fluidizado sobre los que avanza la mecha.

Los rodillos distan 54 cm (distancia entre el primer rodillo y el último).

Etapa de preimpregnación por lecho fluidizado

- 5 - Un rodillo de compresión cilíndrico  $R_1$  en el tanque ( $L = 500$  mm,  $I = 500$  mm,  $H = 600$  mm), diámetro 25 mm.
- Tiempo de permanencia de 0,3 s en el polvo.
- Ángulo  $\alpha_1$  de  $25^\circ$
- $D_{50} = 115$   $\mu\text{m}$ , ( $D_{10} = 49$   $\mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 207$   $\mu\text{m}$ ) para polvo de MPMDT/10T.
- Borde del tanque equipado con un rodillo fijo.

### 10 Etapa de calentamiento

El sistema de calentamiento utilizado es el descrito en la figura 4 pero con ocho rodillos cilíndricos  $R'_1$  a  $R'_8$  fijos de 8 mm de diámetro.

La velocidad de avance de la mezcla es de 10 m/min.

- 15 El infrarrojo utilizado presenta una potencia de 25 kW, la altura entre el infrarrojo y el rodillo superior es de 4 cm y la altura entre el infrarrojo y los rodillos inferiores es de 9 cm.

Los ángulos  $\alpha'_1$  a  $\alpha'_8$  son idénticos y de  $25^\circ$ .

La altura  $h$  es de 20 mm

La longitud  $l$  es de 1000 mm

Los ocho rodillos distan cada uno 43 mm.

- 20 Calandrado mediante dos calandrias montadas en serie equipadas con un IR de 1 kW cada uno después de la etapa de calentamiento.

La figura 6 presenta el material fibroso impregnado obtenido.

El material fibroso obtenido es un material monocapa que presenta homogeneidad de impregnación y poca porosidad con muy buen reparto de las fibras.

### 25 Ejemplo 3: Determinación de la tasa de porosidad por análisis de la imagen

La porosidad se determina por análisis de la imagen sobre una mecha de fibra de carbono de 50 K impregnada de MPMDT/10T en lecho fluidizado seguido por una etapa de calentamiento como se definió anteriormente.

Es menor que el 5 %.

### 30 Ejemplo 4: Determinación de la tasa de porosidad, desviación negativa entre la densidad teórica y la densidad experimental (método general)

a) Los datos requeridos son:

- La densidad de la matriz termoplástica.

- La densidad de las fibras.

- El gramaje de refuerzo:

- 35 • masa lineal (g/m) por ejemplo para una tira de 0,63 cm ( $\frac{1}{4}$  de pulgada) (resultado de un solo hilo continuo)
- masa superficial (g/m<sup>2</sup>) por ejemplo para una tira más amplia o un tejido

b) Medidas que hay que realizar:

El número de muestras debe ser como mínimo 30 para que el resultado sea representativo del material estudiado.

Las medidas que hay que realizar son:

- La dimensión de las muestras extraídas:

- Longitud (si la masa lineal es conocida).
- Longitud y ancho (si la masa superficial es conocida).

- La densidad experimental de las muestras extraídas:

- 5 ○ Medida de masa en aire y en agua.

- La medida de la tasa de fibras se determina según ISO 1172:1999 o por análisis termogravimétrico (ATG) como se determina por ejemplo en el documento B. Benzler, Applikationslabor, Mettler Toledo, Giesen, UserCom 1/2001.

La medida de la tasa de fibras de carbono puede determinarse según ISO 14127:2008.

Determinación de la tasa de fibras másica teórica:

- 10 a) Determinación de la tasa de fibras másica teórica:

$$\%Mf_{th} = \frac{m_l \cdot L}{Me_{aire}}$$

con

$m_l$  la masa lineal de la tira,

$L$  la longitud de la muestra y

- 15  $Me_{aire}$  la masa de la muestra medida en aire.

La variación de la tasa másica de las fibras se supone que está directamente unida a una variación de la tasa de la matriz sin tener en cuenta la variación de la cantidad de las fibras en el refuerzo.

b) Determinación de la densidad teórica:

$$d_{th} = \frac{1}{\frac{1 - \%Mf_{th}}{d_m} + \frac{\%Mf_{th}}{d_f}}$$

- 20 Con  $d_m$  y  $d_f$  las densidades respectivas de la matriz y de las fibras.

La densidad teórica así calculada es la densidad accesible si no hay porosidad en las muestras.

c) Evaluación de la porosidad:

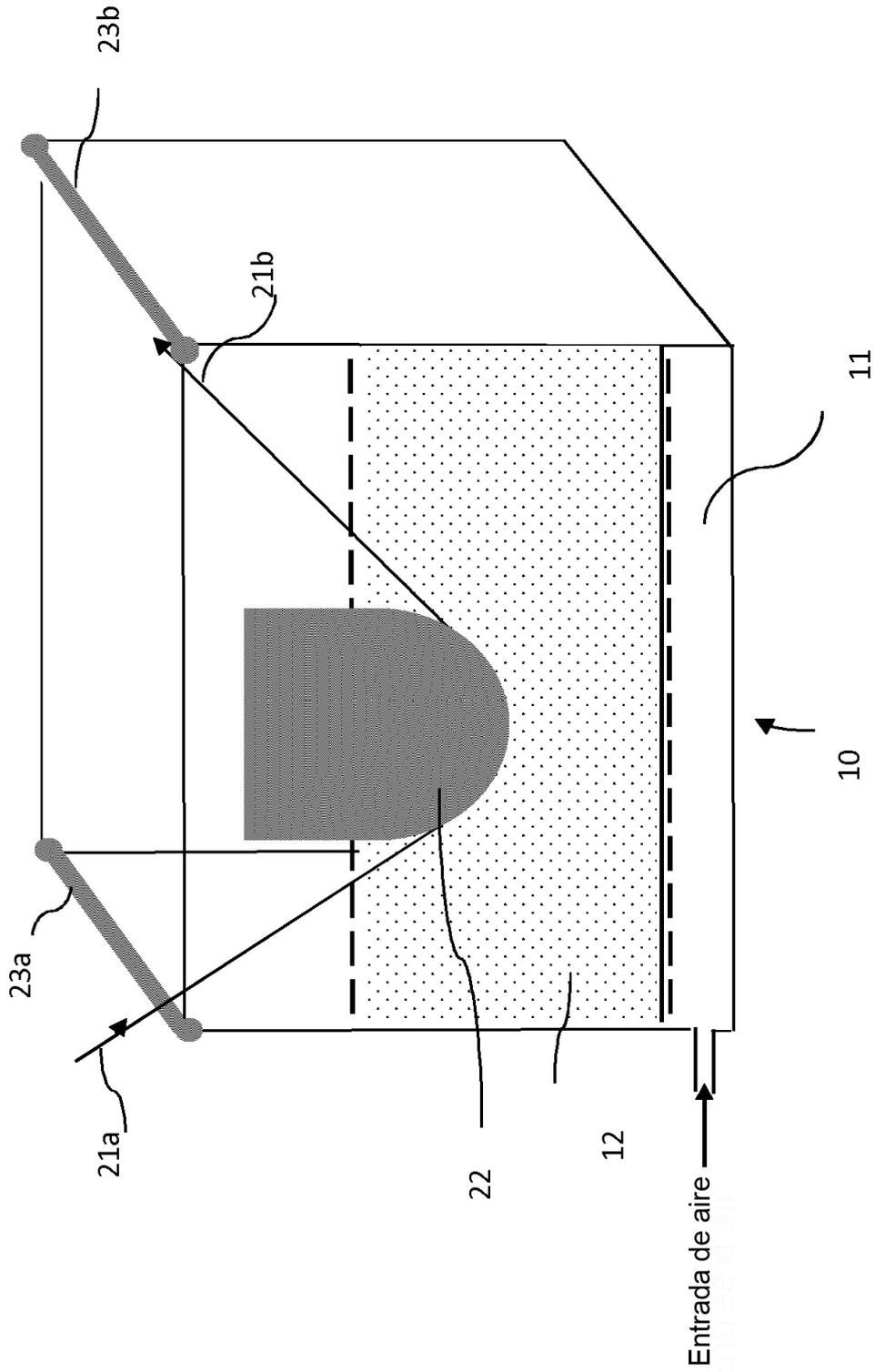
La porosidad es entonces la desviación negativa entre la densidad teórica y la densidad experimental.

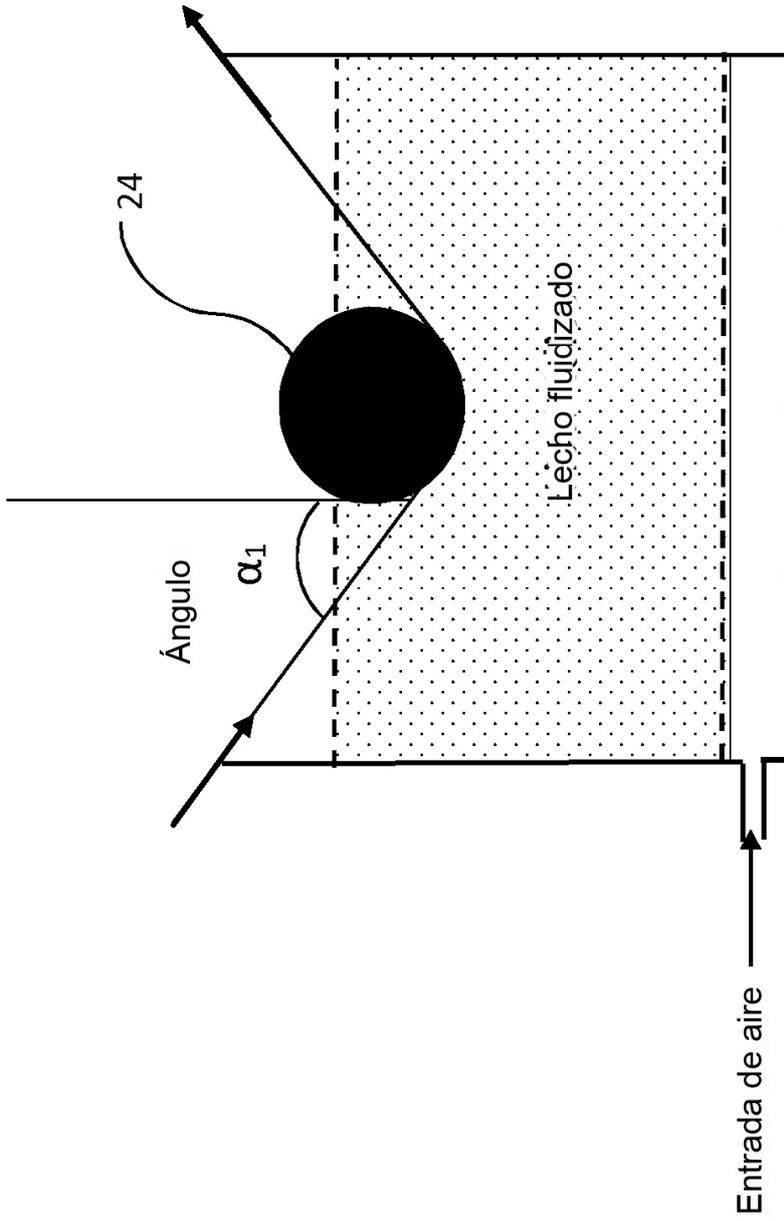
## REIVINDICACIONES

1. Material fibroso impregnado que comprende un material fibroso de fibras continuas y al menos una matriz de polímero termoplástico, caracterizado por que al menos dicho polímero termoplástico es un polímero amorfo, no reactivo, cuya temperatura de transición vítrea es tal que  $T_g \geq 80$  °C o un polímero semicristalino no reactivo cuya temperatura de fusión  $T_f \geq 150$  °C, estando determinadas la  $T_g$  y la  $T_f$  por análisis calorimétrico diferencial (DSC) según la norma 11357-2:2013 y 11357-3:2013, respectivamente, la tasa de fibras en volumen es constante en al menos el 70 % del volumen de la banda o cinta, estando la tasa de fibras en dicho material fibroso preimpregnado comprendida entre el 45 % y el 65 % en volumen sobre las dos caras de dicho material fibroso, siendo la tasa de porosidad en dicho material fibroso preimpregnado menor que el 10 %,
- 5
- 10 careciendo dicho material fibroso impregnado de polímeros de cristales líquidos (LCP),
- significando no reactivo que el peso molecular de dicho polímero termoplástico ya no es susceptible de cambiar significativamente, es decir, que su masa molecular numérica ( $M_n$ ) cambia menos del 50 % durante su aplicación, siendo dicho material fibroso impregnado monocapa, efectuándose la impregnación con al menos una expansión.
2. Material fibroso impregnado según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho material no es flexible.
- 15 3. Material fibroso impregnado según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el número de fibras en dicho material fibroso para fibras de carbono es mayor o igual que 30 K o el gramaje para la fibra de vidrio es mayor o igual que 1200 tex.
4. Material fibroso impregnado según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que al menos dicho polímero termoplástico se selecciona entre: poliariletercetonas (PAEK), en particular poli(eteretercetona) (PEEK); poliariletercetonacetona (PAEKK), en particular poli(etercetonaacetona) (PEKK); poliéter-imidas (PEI) aromáticas; poliarilsulfonas, en particular polifenilenosulfonas (PPSU); poliarilsulfuros, en particular sulfuros de polifenileno (PPS); poliamidas (PA), en particular poliamidas semiaromáticas (polifaltamidas) eventualmente modificadas por unidades urea; PEBA, poliacrilatos, en particular, polimetacrilato de metilo (PMMA); poliolefinas, en particular polipropileno, ácido poliláctico (PLA), alcohol polivinílico (PVA) y polímeros fluorados en particular polifluoruro de vinilideno (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE) o policlorotrifluoroetileno (PCTFE) y sus mezclas.
- 20
- 25 5. Material fibroso impregnado según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que al menos dicho polímero termoplástico se selecciona entre poliamidas, PEKK, PEI y una mezcla de PEKK y PEI.
6. Material fibroso impregnado según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha poliamida se elige entre poliamidas alifáticas, poliamidas cicloalifáticas y poliamidas semiaromáticas (polifaltamidas).
- 30 7. Material fibroso impregnado según la reivindicación 6, caracterizado por que dicha poliamida alifática se elige entre poliamida 6 (PA-6), poliamida 11 (PA-11), poliamida 12 (PA-12), poliamida 66 (PA-66), poliamida 46 (PA-46), poliamida 610 (PA-610), poliamida 612 (PA-612), poliamida 1010 (PA-1010), poliamida 1012 (PA-1012), poliamida 11/1010, poliamida 12/1010, o una mezcla de estas o una copoliamida de estas, y copolímeros de bloque y dicha poliamida semiaromática es una poliamida semiaromática, eventualmente modificada por unidades urea elegidas entre MXD6 y MXD10 o una poliamida semiaromática de fórmula X/YAr, elegida entre una poliamida semiaromática de fórmula A/XT en la que A se elige entre un resto obtenido de un aminoácido, un resto obtenido de una lactama y un resto que responde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido en Cb), representando a el número de átomos de carbono de la diamina y representado b el número de átomos de carbono del diácido, estando a y b comprendidos cada uno entre 4 y 36, eligiéndose el resto (diamina en Ca) entre diaminas alifáticas, lineales o ramificadas, diaminas cicloalifáticas y diaminas alquilaromáticas y eligiéndose el resto (diácido en Cb) entre diácidos alifáticos, lineales o ramificados, diácidos cicloalifáticos y diácidos aromáticos;
- 35
- 40 X.T designa un resto obtenido a partir de la policondensación de una diamina en Cx y del ácido tereftálico, representando x el número de átomos de carbono de la diamina en Cx, estando x comprendida entre 6 y 36, correspondiendo T al ácido tereftálico, correspondiendo MXD a la m-xililenodiamina.
- 45 8. Material fibroso impregnado según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que dicho material fibroso comprende fibras continuas seleccionadas entre fibras de carbono, vidrio, carburo de silicio, basalto, sílice, fibras naturales en particular de lino o cáñamo, lignina, bambú, sisal, seda o celulósicas, en particular viscosa, o fibras termoplásticas amorfas de temperatura de transición vítrea  $T_g$  mayor que la  $T_g$  de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es amorfo o mayor que la  $T_f$  de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es semicristalino, o fibras termoplásticas semicristalinas de temperatura de fusión  $T_f$  mayor que la  $T_g$  de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es amorfo o 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 una mezcla de fibras de carbono, vidrio o carburo de silicio, en particular fibras de carbono.
- 50
- 55 9. Material fibroso impregnado según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho polímero termoplástico comprende además cargas carbonadas, en particular, negro de carbono o nanocargas carbonadas,

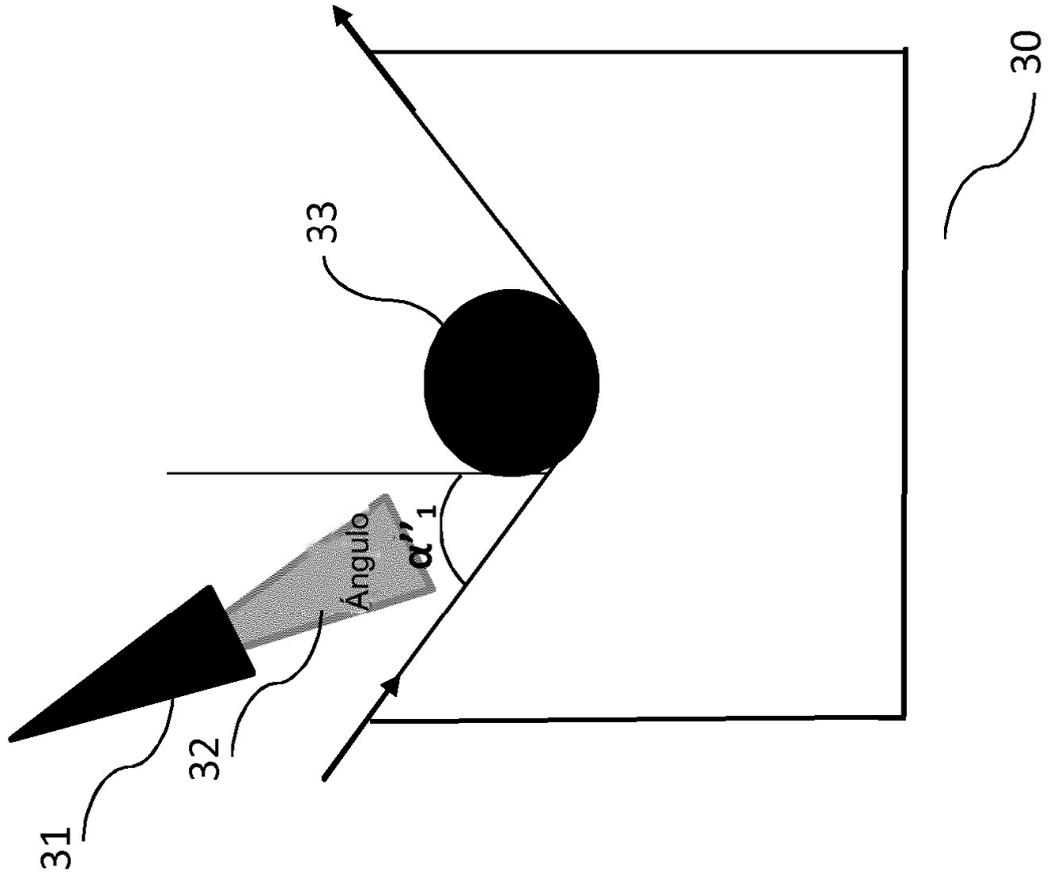
elegidas entre nanocargas carbonadas, como grafenos o nanotubos de carbono o nanofibrillas de carbono o sus mezclas.

- 5 10. Utilización de material fibroso impregnado, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9, para la preparación de cintas calibradas adaptadas a la fabricación de piezas de materiales compuestos tridimensionales, por depósito automático de dichas cintas mediante un robot.
11. Cinta que comprende al menos un material fibroso como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9.
12. Cinta según la reivindicación 11, caracterizada por que se realiza en una cinta única unidireccional o en una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales.
- 10 13. Cinta según una de las reivindicaciones 11 o 12, caracterizada por que tiene un ancho (l) y un espesor (ep) adaptados a un depósito por robot en la fabricación de piezas tridimensionales, sin necesidad de división, siendo el ancho (l) de al menos 5 mm y pudiendo ir hasta 400 mm, pudiendo estar comprendido preferiblemente entre 5 mm y 50 mm y de manera incluso más preferida comprendido entre 5 mm y 15 mm.
- 15 14. Cinta según una de las reivindicaciones 12 a 13, caracterizada por que el polímero termoplástico es una poliamida elegida entre una poliamida alifática PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 46, PA 610, PA 612, PA 1010, PA 1012, PA 11/1010 o PA 12/1010 o una poliamida semiaromática como PA MXD6 y PA MXD10 o elegida entre PA 6/6T, PA 6I/6T, PA 66/6T, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDDT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/10T y PA BACT/10T/6T, PVDF, PEEK, PEKK y PEI o una mezcla de estas.
- 20 15. Cinta según la reivindicación 14, caracterizada por que el polímero termoplástico es una poliamida elegida entre una poliamida alifática como PA 6, PA 11, PA 12, PA 11/1010 o PA 12/1010 o una poliamida semiaromática elegida entre PA 6/6T, PA 6I/6T, PA 66/6T, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDDT/10T y PA BACT/10T, correspondiendo T al ácido tereftálico, correspondiendo MXD a la m-xililenodiamina, correspondiendo MPMD a la metilpentametilenodiamina y correspondiendo BAC al bis(aminometil)ciclohexano.
- 25 16. Utilización de una cinta como se define según una de las reivindicaciones 11 a 15, en la fabricación de piezas de materiales compuestos tridimensionales.
17. Utilización según la reivindicación 16, caracterizada por que dicha fabricación de dichas piezas de materiales compuestos se refiere a los campos del transporte, del petróleo y el gas, almacenamiento de gases, aeronáutica, náutica, ferroviario; energías renovables, elegidas entre energía eólica, turbina marina, dispositivos de almacenaje de energía, paneles solares; paneles de protección térmica; ocio y deportes, médico y sanitario y de la electrónica.
- 30 18. Pieza de material compuesto tridimensional caracterizado por que resulta de la utilización de al menos una cinta unidireccional de material fibroso impregnado como se definió según una de las reivindicaciones 11 a 15.





**FIG.2**



**FIG.3**

Lámpara IR O MICROONDAS O LÁSER

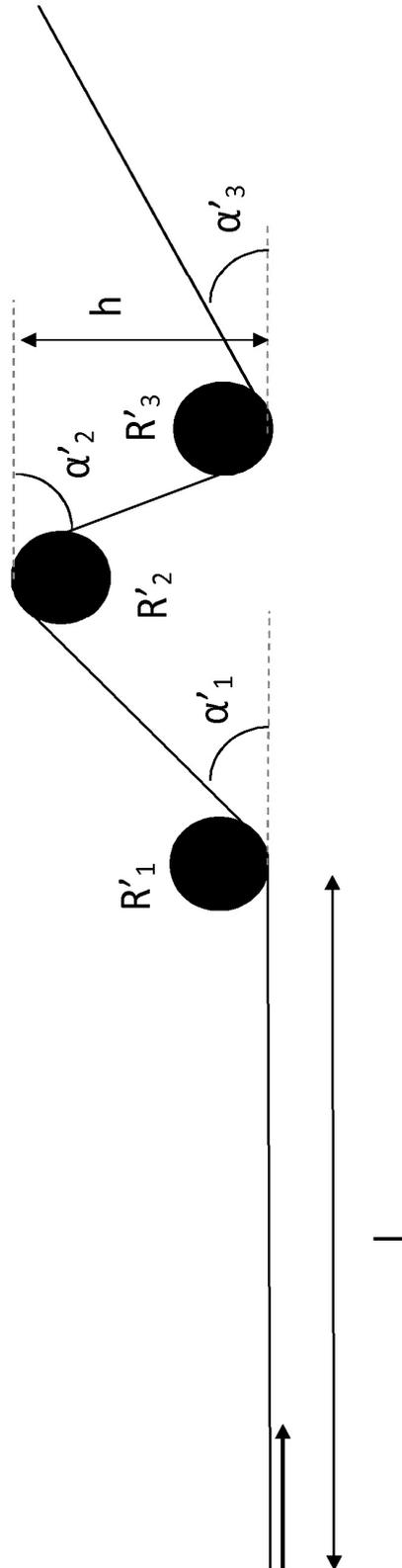
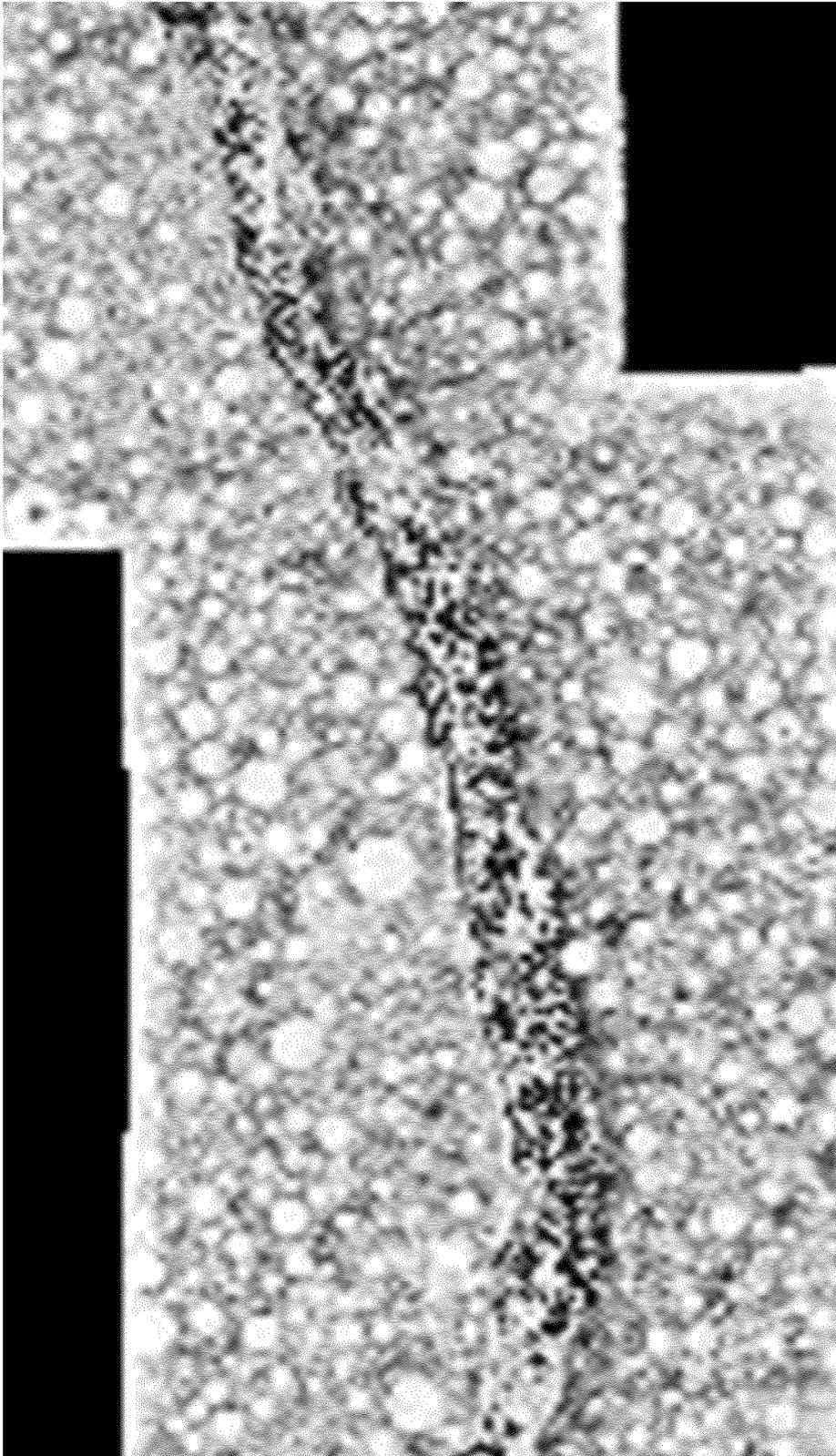
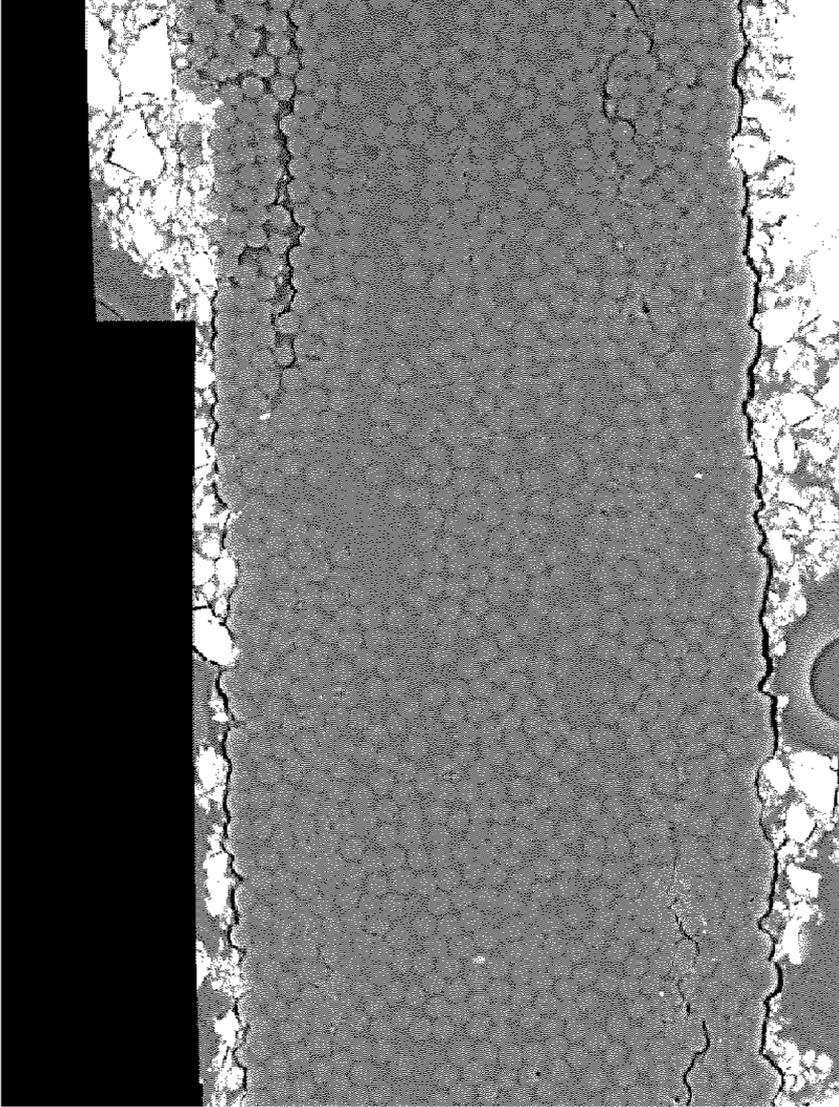


FIG.4



**FIG.5**



**Fig.6**