

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 943**

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/FR2015/050332**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121584**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2015 E 15709242 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3105026**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado con polímero termoplástico utilizando una dispersión acuosa de polímero**

30 Prioridad:

**13.02.2014 FR 1451138**

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

**17.11.2020**

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 2 793 943 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 utilizando una dispersión acuosa de polímero

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado con polímero termoplástico.

Más particularmente, 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 conformación para la obtención de cintas de material fibroso preimpregnado, de dimensiones calibradas, directamente utilizables para la producción de piezas compuestas tridimensionales.

10 En la presente descripción, se entiende por "material fibroso" un conjunto 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 de láminas o de piezas. Cuando las fibras de refuerzo son continuas, su conjunto constituye una tela. Cuando las fibras son cortas, su conjunto constituye un fieltro o un no tejido.

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

Dichos materiales fibrosos preimpregnados están destinados en particular a la producción de materiales compuestos ligeros para la fabricación de piezas mecánicas que tienen una estructura tridimensional y tienen propiedades de buena resistencia mecánica y térmica y son capaces de eliminar cargas electrostáticas, es decir, propiedades compatibles con la fabricación de piezas, en particular en los campos de la mecánica, la aeronáutica y la náutica, la industria del automóvil, la energía, la salud y la medicina, el ejército y armamentos, deportes y ocio, y electrónica.

20 Dichos materiales fibrosos preimpregnados también se denominan materiales compuestos. Comprenden el material fibroso, constituido por fibras de refuerzo, y una matriz constituida por el polímero de impregnación. El papel principal de esta matriz es mantener las fibras de refuerzo en una forma compacta y dar la forma deseada al producto final. Dicha matriz sirve, entre otras cosas, para proteger las fibras de refuerzo contra la abrasión y un entorno agresivo, para controlar el aspecto de la superficie y para dispersar posibles cargas entre las fibras. El papel de esta matriz es importante para la resistencia a largo plazo del material compuesto, en particular con respecto a la fatiga y la fluencia.

**Técnica anterior**

30 Por consiguiente, la buena calidad de las piezas compuestas tridimensionales fabricadas a partir de materiales fibrosos preimpregnados requiere dominio, por un lado, del procedimiento de impregnación de las fibras de refuerzo con el polímero termoplástico y, por otro lado, del procedimiento de conformación del material fibroso preimpregnado en forma de producto semiacabado.

35 En la presente descripción, se utiliza el término "banda" para denotar bandas de material fibroso cuyo ancho es mayor o igual a 100 mm. El término "cinta" se utiliza para designar cintas de ancho calibrado e inferior o igual a 100 mm.

Hasta ahora, la fabricación de bandas de materiales fibrosos reforzados por impregnación con polímero termoplástico o polímero termoendurecible se ha efectuaba según varios procedimientos que dependen en particular de la naturaleza del polímero, del tipo de material compuesto final deseado y de su campo de aplicación. Las tecnologías de depósito de polvo o extrusión de polímero fundido se utilizan para impregnar las fibras de refuerzo con polímeros termoendurecibles, como las resinas epoxídicas, por ejemplo, como se describe en la patente WO2012/066241A2. Estas tecnologías generalmente no son directamente aplicables a la impregnación con polímeros termoplásticos, en particular aquellos a alta temperatura de fusión que tienen una viscosidad en estado fundido demasiado alta para obtener una impregnación satisfactoria de las fibras y productos semiacabados o acabados de buena calidad.

45 Las empresas comercializan bandas de materiales fibrosos obtenidas mediante un método de impregnación de fibras unidireccionales haciendo pasar las fibras continuamente a través de un baño fundido de polímero termoplástico que contiene un disolvente orgánico tal como benzofenona. Por ejemplo, se puede consultar el documento US 4.541.884 de Imperial Chemical Industries. La presencia del disolvente orgánico permite en particular adaptar la viscosidad de la mezcla fundida y asegurar un buen recubrimiento de las fibras. Las fibras así preimpregnadas se conforman posteriormente. Por ejemplo, pueden cortarse en bandas de diferentes anchos y luego disponerse en una prensa, después calentarse a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero para garantizar la cohesión del material y, en particular, la adherencia del polímero a las fibras. Este método de impregnación y conformación permite producir piezas estructurales con alta resistencia mecánica.

50 Uno de los inconvenientes de esta técnica radica en la temperatura de calentamiento requerida para la obtención de estos materiales. La temperatura de fusión de los polímeros depende en particular de su naturaleza química. Puede

- ser relativamente alto para polímeros de tipo poli(metacrilato de metilo) (PMMA), o incluso muy alto para polímeros de 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 elevarse a temperaturas superiores a 250 °C, e incluso superiores a 350 °C, temperaturas que son muy superior al punto de ebullición y el punto de inflamación del disolvente, que son respectivamente de 305 °C y 150 °C para benzofenona. En este caso, hay una salida abrupta del disolvente, lo que induce una alta porosidad dentro de las fibras y, en consecuencia, provoca la aparición de defectos en el material compuesto. Por lo tanto, el procedimiento es difícil de reproducir e implica riesgos de explosión que ponen en peligro a los operadores. Finalmente, se debe evitar el uso de disolventes orgánicos por razones ambientales y de higiene y seguridad de los operadores.
- 5
- 10 El documento EP 0 406 067, depositado a nombres conjuntos de Atochem y el Estado Francés, así como el documento EP0 201 367 describen por su parte una técnica de impregnación en un lecho fluidizado de polvo de polímero. Las fibras entran en un tanque de fluidización cerrado donde se separan opcionalmente entre sí por medio de rodillos o cilindros ranurados, las fibras se cargan electrostáticamente, por fricción en contacto con estos rodillos o cilindros. Esta carga electrostática permite que el polvo de polímero se adhiera a la superficie de las fibras y así las impregne.
- 15 Otro procedimiento conocido de impregnación es el paso continuo de las fibras en una dispersión acuosa de polvo polimérico. Por ejemplo, se puede consultar el documento EP0324680. En este procedimiento, se utiliza una dispersión de polvos de tamaño micrométrico (aproximadamente 20 µm). Después de remojar en la solución acuosa, las fibras se impregnan con el polvo de polímero. El procedimiento implica entonces en una etapa de secado que consiste en hacer pasar las fibras impregnadas a través de un primer horno para evaporar el agua absorbida durante el remojo.
- 20 Una etapa de tratamiento térmico, que consiste en hacer pasar las fibras impregnadas y secas a través de una segunda zona de calentamiento, a alta temperatura, es necesaria a continuación para fundir el polímero para que se adhiera, distribuya y recubra las fibras.

El principal inconveniente de este método es la homogeneidad del depósito, que a menudo es imperfecta. Otro problema relacionado con este procedimiento es la alta porosidad inducida por la mala distribución del polímero dentro de las fibras, que puede persistir después de la etapa de tratamiento térmico, causando, por consiguiente, la aparición de una gran cantidad de defectos en el material fibroso preimpregnado. El material fibroso preimpregnado necesita a continuación ser conformado en forma de cintas, por ejemplo. La técnica de conformación también puede alterar aún más el material y debilitarlo aún más debido a la presencia de estos defectos.

25

El documento FR2973802 describe un procedimiento de fabricación de un material compuesto a base de fibras y un polímero de cloruro de vinilo. El procedimiento consiste, en un primer momento, en sumergir las fibras en un baño de hidrosol que constituido por una dispersión acuosa de cloruro de polivinilo. Las fibras impregnadas se secan a continuación para eliminar el agua, a continuación el hidrosol se gelifica para pasar de una fase heterogénea a una fase homogénea, bajo la acción del calor. Este documento no divulga el hecho de impregnar simultáneamente varias mechas de fibras paralelas en una dispersión acuosa y de conformarlas en forma de cintas paralelas unidireccionales por medio de una calandria de calentamiento con múltiples ranuras.

30

35

El documento WO2008/051756 describe, por su parte, una dispersión acuosa de polvo de polímero termoplástico utilizada para impregnar hebras de fibras. Una vez impregnadas, las fibras se secan para eliminar el agua y después se transforman en gránulos o escamas. Este documento tampoco divulga el hecho de impregnar simultáneamente varias mechas de fibras paralelas en una dispersión acuosa y de conformarlas en forma de cintas paralelas unidireccionales por medio de una calandria de calentamiento con múltiples ranuras.

40

Finalmente, el documento FR2 967 371 describe un procedimiento de fabricación de un material fibroso que comprende un conjunto de una o más fibras impregnadas con un polímero termoendurecible o una mezcla de polímeros termoendurecibles que contienen un endurecedor y nanocargas de origen carbónico. La impregnación consiste en utilizar 2 series de fibras diferentes, una primera serie que forma las fibras de refuerzo y una segunda serie de fibras de polímero termoendurecible que contienen la mezcla de nanocargas/endurecedor, en disponer las 2 series de fibras en contacto entre sí y después en calentar a una temperatura superior a la temperatura de fusión de las fibras de polímero termoendurecible. En este caso, se proporciona un dispositivo de calandrado para permitir la obtención, por presión, de una banda calibrada en ancho. Este documento no prevé la impregnación de varias hebras de fibras simultáneamente en un baño que contiene una dispersión acuosa de polímero termoplástico, seguida de conformación por calandrado para la obtención de varias cintas unidireccionales paralelas, de ancho y espesor calibrados. La obtención de una banda calibrada requiere, en este caso, una etapa posterior de corte, lo que la invención busca precisamente evitar.

45

50

En cuanto a la conformación de materiales fibrosos preimpregnados en forma de cintas calibradas, adecuadas para la fabricación de piezas compuestas tridimensionales mediante colocación automática por medio de un robot, esto generalmente se lleva a cabo en un tratamiento posterior.

55

La calidad de las cintas de material fibroso preimpregnado, y por lo tanto la calidad del material compuesto final, depende no solo de la homogeneidad de la impregnación de las fibras y, por lo tanto, del control y la reproducibilidad de la porosidad del material fibroso preimpregnado, sino también del tamaño y más particularmente del ancho y del

espesor de las cintas. La regularidad y el control de estos parámetros bidimensionales permiten mejorar la resistencia mecánica de los materiales.

5 Actualmente, sea cual sea el procedimiento utilizado para la impregnación de materiales fibrosos, la fabricación de cintas de ancho pequeño, es decir, de ancho inferior a 100 mm, generalmente requiere una división (es decir corte) de bandas de más de ancho superior a 500 mm, también llamadas capas. Las cintas así dimensionadas se recuperan a continuación para ser depositadas por un robot con ayuda de un cabezal.

10 Además, al no superar los rollos de capas una longitud del orden de 1 km, las cintas obtenidas después del corte generalmente no son lo suficientemente largas como para fabricar ciertos materiales de gran tamaño durante la colocación por robot. Por lo tanto, las cintas deben empalmarse para obtener una mayor longitud, creando sobreespesores. Estos sobreespesores conducen a la aparición de heterogeneidades que son perjudiciales para la obtención de materiales compuestos de buena calidad.

15 Las técnicas actuales de impregnación de materiales fibrosos y de conformación de dichos materiales fibrosos preimpregnados en forma de cintas calibradas presentan, por lo tanto, varios inconvenientes. Por ejemplo, es difícil calentar homogéneamente una mezcla fundida de polímeros termoplásticos en una boquilla y en la salida de la boquilla, hasta el núcleo del material, lo que deteriora la calidad de la impregnación. Además, la diferencia de temperatura existente entre las fibras y una mezcla fundida de polímeros al nivel de la boquilla de impregnación también altera 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 ambientales y de seguridad. La conformación, mediante el tratamiento posterior a alta temperatura del material fibroso preimpregnado en forma de bandas, sigue siendo difícil porque no siempre permite una distribución homogénea del polímero dentro de las fibras, lo que conlleva la obtención de un material de menor calidad. La división de las capas para la obtención de cintas calibradas y el empalme de estas cintas induce un coste de fabricación adicional. La división también genera importantes problemas de polvo que contaminan las cintas de los materiales fibrosos preimpregnados utilizados para la colocación con robot y pueden causar fallos de funcionamiento de los robots y/o imperfecciones en los materiales compuestos. Esto puede conllevar costes de reparación de robots, interrupción de la producción y la eliminación de productos no conformes. Finalmente, durante la etapa de corte longitudinal, se deteriora una cantidad no despreciable de fibras, lo que induce una pérdida de propiedades, y en particular una reducción de la resistencia mecánica y de la conductividad, de las cintas de material fibroso preimpregnado.

#### Problema técnico

30 Por lo tanto, la invención tiene como objetivo remediar al menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior. La invención tiene como objetivo, en particular, proponer un procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado, que asocia una técnica de impregnación y una técnica de conformación continua, para evitar cualquier etapa de tratamiento posterior del material fibroso, y obtener un material fibroso preimpregnado que presente una impregnación homogénea de las fibras y dimensiones controladas con una porosidad controlada y reproducible de la que depende el rendimiento de la pieza compuesta final.

#### Breve descripción de la invención

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

- i. una etapa de impregnación de dicho material fibroso que se presenta en forma de una mecha o de varias mechas paralelas, comprendiendo dicha etapa de impregnación:
  - ia) la inmersión de dicho material fibroso en un baño que contiene una dispersión acuosa de dicho polímero termoplástico, siendo dicha inmersión seguida por
  - 45 ib) un secado de dicho material fibroso, y después
- ii. una etapa de conformación de dicha mecha o dichas mechas paralelas de dicho material fibroso impregnado según la etapa i), por calandrado por medio de al menos una calandria de calentamiento en forma de una cinta única unidireccional o de una pluralidad de cintas unidireccionales paralelas con, en este último caso, dicha calandria de calentamiento constando de una pluralidad de ranuras de calandrado, preferiblemente hasta 200 ranuras de calandrado, según el número de dichas cintas y con una presión y/o una separación entre los rodillos de dicha calandria regulada por un sistema esclavo.

55 De este modo, el calandrado en caliente de la o las mechas preimpregnadas, justo aguas abajo del dispositivo de impregnación continua, por inmersión en un baño que contiene una dispersión acuosa de polímero, permite homogeneizar la distribución del polímero y la impregnación de las fibras, controlar y reducir el porcentaje de porosidad dentro del material fibroso preimpregnado, y obtener una o más cintas de gran longitud y de ancho y espesor calibrados. Por lo tanto, el procedimiento según la invención permite evitar la utilización de polímero fundido, de

viscosidad demasiado alta, la utilización perjudicial de disolventes orgánicos, y también permite conformar cintas de dimensiones calibradas sin tener que recurrir a una etapa de división y empalme.

Según otras características opcionales del procedimiento:

- 5 - comprende además una etapa iii) de bobinado de dicha cinta o dichas cintas en una o más bobinas, siendo idéntico el número de bobinas al número de cintas, asignándose una bobina a cada cinta,
- dicha etapa de impregnación i) se completa con una etapa de recubrimiento de dicha mecha única o dicha pluralidad de mechas paralelas después de las etapas de inmersión ia) y secado ib), con un polímero termoplástico fundido, que puede ser igual o diferente de dicho polímero termoplástico de dicha dispersión acuosa, realizándose dicha etapa de recubrimiento antes de dicha etapa de calandrado ii), siendo dicho polímero fundido preferiblemente de la misma naturaleza que dicho polímero de dicha dispersión acuosa, preferiblemente con dicho recubrimiento efectuándose por extrusión en cruceta con respecto a dicha mecha única o a dicha pluralidad de mechas paralelas,
- 10 - dicho polímero de dicha dispersión acuosa es un polímero termoplástico o una mezcla de polímeros termoplásticos,
- dicho polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos comprende además cargas carbonosas, en particular negro de humo o nanocargas carbonosas, preferiblemente elegidos entre nanocargas carbonosas, en particularmente grafenos y/o nanotubos de carbono y/o nanofibrillas de carbono o sus mezclas,
- 15 - el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos comprende además polímeros con cristales líquidos o poli(tereftalato de butileno) o mezclas que los contienen, como aditivo,
- dicho polímero, o mezcla de polímeros termoplásticos, se selecciona entre polímeros amorfos cuya temperatura de transición vítrea es tal que  $T_g \geq 80 \text{ °C}$  y/o entre polímeros semicristalinos cuya temperatura de fusión  $T_f$  es  $\geq 150 \text{ °C}$ ,
- 20 - el polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos se selecciona entre: poliaryl éter cetona (PAEK), en particular poli(éter éter cetona) (PEEK); poliaryl éter cetona cetona (PAEKK), en particular poli(éter cetona cetona) (PEKK); poliéter-imidas (PEI) aromáticas; poliariilsulfonas, en particular polifenilensulfonas (PPSU); poliariilsulfuros, en particular sulfuros de polifenileno (PPS); poliamidas (PA), en particular poliamidas aromáticas opcionalmente modificadas por unidades de urea; poliacrilatos, en particular polimetacrilato de metilo (PMMA); o polímeros fluorados, en particular polifluoruro de vinilideno (PVDF); y sus mezclas,
- 25 - 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, sisal, seda o celulósicas en particular de viscosa, o fibras termoplásticas con una 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 más de dichas fibras, preferiblemente una mezcla de fibras de carbono, vidrio o carburo de silicio, en particular fibras de carbono,
- 30 - el porcentaje en volumen de dicho polímero o mezcla de polímeros con respecto a dicho material fibroso varía del 40 al 250 %, preferiblemente del 45 al 125 % y más preferiblemente del 45 al 80 %,
- 35 - el porcentaje en volumen de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros con respecto a dicho material fibroso varía del 0,2 al 15 %, preferiblemente entre el 0,2 y el 10 % y más preferiblemente del 0,2 al 5 %,
- la etapa de calandrado ii) se realiza por medio de una pluralidad de calandrias de calentamiento,
- dicha o dichas calandrias de calentamiento de la etapa ii) comprenden un sistema de calentamiento integrado por inducción o por microondas, preferiblemente por microondas, acoplado a la presencia de cargas carbonosas en dicho polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos,
- 40 - dicha o dichas calandrias de calentamiento de la etapa ii) están acopladas 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 carbonosas 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.
- 45

La invención también se refiere a una cinta unidireccional de material fibroso preimpregnado, en particular cinta enrollada en una bobina, caracterizada por que se obtiene mediante un procedimiento como se definió anteriormente.

- 50 Según una característica opcional, la cinta tiene un ancho y un espesor adecuados para una colocación por robot en la fabricación de piezas tridimensionales, sin la necesidad de división, y preferiblemente con un ancho de al menos 5 mm y que puede llegar a 100 mm, preferiblemente de 5 a 50 mm y aún más preferiblemente de 5 a 10 mm.

La invención también se refiere a una utilización del procedimiento como se definió anteriormente para la fabricación de cintas calibradas adecuadas para la fabricación de piezas compuestas tridimensionales mediante colocación automática de dichas cintas por medio de un robot.

5 La invención se refiere además a una utilización de la cinta tal como se definió anteriormente en la fabricación de piezas compuestas tridimensionales. Dicha fabricación de dichas piezas compuestas se refiere a los campos de transporte, en particular automoción, aeronáutica civil o militar, náutica, ferrocarriles; energías renovables, en particular energía eólica, mareomotriz, dispositivos de almacenamiento de energía, paneles solares; paneles de protección térmica; deportes y ocio, salud y medicina, balística con piezas para armas o misiles, seguridad y electrónica.

10 La invención también se refiere a una pieza compuesta tridimensional, caracterizada por que resulta de la utilización de al menos una cinta unidireccional de material fibroso preimpregnado como se definió anteriormente.

La invención finalmente se refiere a una unidad de implementación del procedimiento de fabricación como se definió anteriormente, caracterizándose dicha unidad por que comprende:

a) un dispositivo de impregnación continua que comprende

a1) un tanque de inmersión que contiene dicha dispersión acuosa de dicho polímero, y

15 a2) un dispositivo de secado de dicha mecha única o de dicha pluralidad de mechas paralelas,

b) un dispositivo de calandrado continuo de dicha mecha o de dichas mechas paralelas, con conformación, en forma una cinta única o en forma de varias cintas unidireccionales paralelas, que comprende:

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

b2) un sistema de regulación de la presión y/o la separación entre los rodillos de calandrado.

Según otras características opcionales de la unidad:

- esta comprende además un dispositivo de bobinado de las cintas de material fibroso preimpregnado, que consta de un número de bobinas idéntico al número de cintas, asignándose una bobina a cada cinta,

25 - dicho dispositivo impregnación a) comprende además y después de dicho dispositivo de tanque de inmersión a1), y de dicho dispositivo de secado a2), un dispositivo a3) de recubrimiento de dicha mecha única o de dicha pluralidad de mechas paralelas impregnadas y secadas, con un polímero fundido, comprendiendo preferiblemente dicho dispositivo de recubrimiento a3) un dispositivo de extrusión en cruceta con respecto a dicha mecha única o con respecto a dichas mechas paralelas,

30 - dicha o dichas calandrias de calentamiento comprenden un sistema de calentamiento integrado por inducción,

- dichas calandrias de calentamiento están acopladas a un dispositivo complementario de calentamiento rápido, situado antes y/o después de dicha (cada) calandria, eligiéndose dicho sistema de calentamiento entre un dispositivo de microondas o de inducción en particular cuando está acoplado a la presencia de cargas carbonosas, o un sistema de calentamiento por IR, láser u otro dispositivo que permite un contacto directo con la fuente de calor, tal como un dispositivo de llama,

35 - dicho dispositivo de secado, situado en la salida de dicho tanque de inmersión, es un dispositivo de calentamiento elegido entre un dispositivo de microondas o por inducción, en particular cuando está acoplado a la presencia de cargas carbonosas, o un sistema de calentamiento por infrarrojos IR, o por horno de extracción de vapor de agua.

40 Otras particularidades y ventajas de la invención aparecerán con la descripción dada a modo de ejemplo ilustrativo y no limitativo, con referencia a las Figuras adjuntas, que representan:

- la Figura 1, un esquema de una unidad de implementación del procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado según la invención,

- la Figura 2, un esquema en sección de dos rodillos constitutivos de un calandria tal como se utiliza en la unidad de la Figura 1.

#### 45 Descripción detallada de la invención

El término "dispersión acuosa", tal como se utiliza, se refiere a cualquier dispersión de polímero en un medio acuoso, que comprende emulsión, suspensión, incluyendo microsuspensión, de polvos de polímeros o dispersión de partículas de polímero formadas in situ durante una polimerización en un medio acuoso, por ejemplo mediante polimerización en emulsión o en suspensión.

Matriz polimérica

5 Se entiende por término "termoplástico" o "polímero termoplástico" un material generalmente es sólido a temperatura ambiente, que puede ser cristalino, semicristalino o amorfo, y que se ablanda durante un aumento de temperatura, en particular después de superar su temperatura de transición vítrea (Tg) si es amorfo y fluye a una temperatura más alta y que puede observar una fusión franca al superar su denominada temperatura de fusión (Tf) (cuando es cristalina o semicristalina), y que se vuelve sólido de nuevo durante una disminución de la temperatura por debajo de su temperatura de fusión y por debajo de su temperatura de transición vítrea.

10 Con respecto al polímero que constituye la matriz de impregnación del material fibroso, es ventajosamente un polímero termoplástico o una mezcla de polímeros termoplásticos. Este polímero o mezcla de polímeros termoplásticos se muele en forma de polvo, para poder utilizarlo en una dispersión acuosa. Las partículas de polvo presentan un diámetro medio preferiblemente inferior a 125 µm, para poder penetrar en la o las mechas de fibras.

15 Opcionalmente, el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos comprende además cargas carbonosas, en particular negro de humo o nanocargas carbonosas, preferiblemente elegidas entre nanocargas carbonosas, en particular grafenos y/o nanotubos de carbono y / o nanofibrillas de carbono o sus mezclas. Estas cargas permiten conducir electricidad y calor y, en consecuencia, permiten mejorar la lubricación de la matriz polimérica cuando ésta se calienta.

20 Según otra variante, el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos puede comprender además aditivos, tales como polímeros de cristal líquido o poli(tereftalato de butileno) ciclado, o mezclas que los contienen, como la resina CBT100 comercializada por la compañía CYCLICS CORPORATION. Estos aditivos permiten en particular fluidificar la matriz polimérica en estado fundido, para una mejor penetración en el núcleo de las fibras. Dependiendo de la naturaleza del polímero, o la mezcla de polímeros termoplásticos, utilizado para producir la matriz de impregnación, en particular su temperatura de fusión, se elegirá uno u otro de estos aditivos.

25 Ventajosamente, el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos se selecciona entre polímeros amorfos cuya temperatura de transición vítrea es tal que  $T_g \geq 80 \text{ °C}$  y/o entre polímeros semicristalinos cuya temperatura de fusión Tf es  $\geq 150 \text{ °C}$ .

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

- 30 - polímeros y copolímeros de la familia de las poliamidas (PA), tales como poliamida de alta densidad, poliamida 6 (PA-6), poliamida 11 (PA-11), poliamida 12 (PA-12), poliamida 6.6 (PA-6.6), poliamida 4.6 (PA-4.6), poliamida 6.10 (PA-6.10), poliamida 6.12 (PA-6.12), poliamidas aromáticas, opcionalmente modificadas por unidades de urea, en particular polifitalamidas y aramida, y copolímeros de bloque, en particular poliamida/poliéter,
- poliureas, en particular aromáticas,
- polímeros y copolímeros de la familia de los acrílicos, como poli(acrilato), y más particularmente polimetacrilato de metilo (PMMA) o sus derivados,
- 35 - polímeros y copolímeros de la familia de las poliariléter cetonas (PAEK), como poli(éter éter cetona) (PEEK), o poliariléter cetonas cetonas (PAEKK) como poli(éter cetona cetona) (PEKK) o sus derivados,
- polieterimidias (PEI) aromáticas,
- poliarilsulfuros, en particular sulfuros de polifenileno (PPS),
- poliarilsulfonas, en particular polifenileno sulfonas (PPSU), poliolefinas, en particular polipropileno (PP);
- 40 - ácido poliláctico (PLA),
- alcohol polivinílico (PVA),
- polímeros fluorados, en particular poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE) o policlorotrifluoroetileno (PCTFE),
- y sus mezclas.

45 Preferiblemente, los polímeros que constituyen la matriz se eligen entre polímeros termoplásticos que tienen una temperatura de fusión Tf alta, es decir, desde 150 °C y superiores, como poliamidas (PA), en particular poliamidas aromáticas opcionalmente modificadas por unidades de urea y sus copolímeros, polimetacrilato de metilo (PMMA) y sus copolímeros, poliéter-imidas (PEI), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(fenilensulfona) (PPSU), poliéter cetona cetona (PEKK), poliéter éter cetona (PEEK), polímeros fluorados como el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).

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

Para piezas estructurales que deben resistir altas temperaturas, además de los polímeros fluorados, se utiliza ventajosamente PAEK (poli aril éter cetonas) tales como poliéter cetonas PEK, poli(éter éter cetona) PEEK, poli(éter cetona) PEKK, poli (éter cetona éter cetona cetona) PEKEKK etc.

#### Material fibroso

Con respecto a las fibras de constitución del material fibroso, estas son en particular fibras de origen mineral, orgánico o vegetal. Entre las fibras de origen mineral, se pueden mencionar 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 mencionar las fibras a base de polímero termoplástico o termoendurecible, tales como fibras de poliamida aromáticas, fibras de aramida o fibras de poliolefina, por ejemplo. Preferiblemente, son a base de un polímero termoplástico y tienen una temperatura de transición vítrea  $T_g$  superior a la  $T_g$  del polímero o la 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 que constituye la matriz de impregnación cuando este último es semicristalino. De este modo, no hay ningún riesgo de fusión para las fibras orgánicas que constituyen el material fibroso. Entre las fibras de origen vegetal, se pueden mencionar fibras naturales a base de lino, cáñamo, seda, en particular de araña, sisal y otras fibras celulósicas, en particular viscosa. Estas fibras de origen vegetal se pueden utilizar puras, tratadas o revestidas con una capa de revestimiento, con el fin de facilitar la adherencia e impregnación de la matriz de polímero termoplástico.

Estas fibras de constitución se pueden utilizar solas o en mezclas. De este modo, las fibras orgánicas pueden mezclarse con las fibras minerales para impregnarse con polímero termoplástico y formar el material fibroso preimpregnado.

Las fibras son de hebra simple, hebra múltiple o una mezcla de las dos, y pueden tener varios gramajes. También pueden presentar varias geometrías. De este modo, pueden presentarse en forma de fibras cortas, que luego componen los fieltros o no tejidos que pueden estar en forma de bandas, capas, trenzas, mechas o trozos, o en forma de fibras continuas, que componen las telas en 2D, fibras o mechas de fibras unidireccionales (UD) o no tejidas. Las fibras de constitución del material fibroso también pueden presentarse en forma de una 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, vidrio o carburo de silicio o su mezcla, en particular fibras de carbono. Se utiliza en forma de una mecha o de varias mechas.

Dependiendo de la relación de volumen de polímero con respecto al material fibroso, es posible producir materiales preimpregnados llamados "listos para usar" o materiales preimpregnados llamados "secos".

En los llamados materiales preimpregnados "listos para usar", el polímero o la mezcla de polímeros termoplásticos de impregnación se distribuye de manera uniforme y homogénea alrededor de las fibras. En este tipo de material, el polímero termoplástico de impregnación debe distribuirse lo más homogéneamente posible dentro de las fibras para obtener un mínimo de porosidades, es decir, huecos entre las fibras. De hecho, la presencia de porosidades en este tipo de material puede actuar como puntos de concentración de tensiones, durante un tensionado mecánico de tracción, por ejemplo, y que luego forman puntos de inicio de ruptura del material fibroso preimpregnado y lo fragilizan mecánicamente. Por lo tanto, una distribución homogénea del polímero o mezcla de polímeros mejora la resistencia mecánica y la homogeneidad del material compuesto formado a partir de estos materiales fibrosos preimpregnados.

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

Los materiales fibrosos preimpregnados llamados "secos", por su parte, comprenden porosidades entre las fibras y una cantidad menor de polímero termoplástico de impregnación que recubre las fibras en la 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 hacer una infusión de resina termoplástica o resina termoendurecible, por ejemplo. Las porosidades permiten en este caso facilitar el transporte posterior de la resina polimérica infundida, dentro del material fibroso preimpregnado, con el fin de mejorar las propiedades finales del material compuesto y en particular su cohesión mecánica. En este caso, la presencia del polímero termoplástico de impregnación en el material fibroso preimpregnado llamado "seco" permite que la resina de infusión sea compatible.

De este modo, en el caso de los materiales preimpregnados llamados "secos", el porcentaje en volumen del polímero o de la mezcla de polímeros con respecto al material fibroso varía ventajosamente del 0,2 al 15 %, preferiblemente

entre el 0,2 y el 10 % y más preferiblemente el 0,2 y el 5 %. En este caso, se habla de un velo polimérico, de bajo gramaje, depositado sobre el material fibroso para mantener las fibras juntas.

5 El procedimiento de fabricación de un material fibroso según la invención comprende ventajosamente dos etapas: una primera etapa para impregnación del material fibroso con el polímero termoplástico, y después una etapa de conformación del material fibroso preimpregnado en forma de un o varias cintas unidireccionales cuyo ancho y espesor están calibrados.

#### Etapa de impregnación

10 El procedimiento de fabricación y la unidad de implementación de este procedimiento se describen a continuación, con referencia a la Figura 1 que esquematiza, de una manera muy simplificada, los elementos constitutivos de esta unidad 100.

Ventajosamente, la etapa de impregnación del material fibroso realiza mediante paso de una o más mechas a través de un dispositivo de impregnación continua, que comprende un tanque de inmersión 20 que contiene una dispersión acuosa de uno o más polímeros (por ejemplo, polvo de polímeros termoplásticos en polvo). Dicha dispersión tiene preferiblemente un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,3 y 125  $\mu\text{m}$ .

15 Cada mecha a impregnar se desenrolla entonces de un dispositivo 10 con bobinadoras 11 bajo la tracción generada por los cilindros (no representados). Preferiblemente, el dispositivo 10 comprende una pluralidad de bobinadoras 11, permitiendo cada bobinadora desenrollar una mecha a impregnar. De este modo, es posible impregnar varias mechas de fibras simultáneamente. Cada bobinadora 11 está provista de un freno (no representado) para aplicar tensión a cada hebra de fibras. En este caso, un módulo de alineación 12 hace posible disponer las hebras de fibras paralelas  
20 entre sí. De esta manera, las hebras de fibras no pueden estar en contacto entre sí, lo que permite evitar una degradación mecánica de las fibras en particular.

La mecha de fibras o las mechas de fibras paralelas pasan después al tanque de inmersión 20 que contiene la dispersión acuosa de polímero. El polvo de polímero o polímeros se mezcla con agua para formar esta dispersión. Las  
25 o las mechas se ponen en circulación en el baño formado por esta dispersión acuosa 22. El diámetro medio de las partículas de polímero, incluyendo en forma de una dispersión de polvo, en la dispersión acuosa es preferiblemente inferior a 125  $\mu\text{m}$ , para poder penetrar en la o las mechas de fibras. Preferiblemente, el diámetro de las partículas está comprendido entre 0,3  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,4  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ . La o las mechas preimpregnadas emergen a continuación del tanque 20 y se dirigen hacia un dispositivo de secado 25 para evaporar el agua. Este  
30 dispositivo de secado 25, ubicado en la salida del tanque de inmersión 20, está ventajosamente constituido por un dispositivo de calentamiento elegido entre un dispositivo de microondas o por inducción, en particular cuando está acoplado a la presencia de cargas carbonosas, o un sistema de calentamiento por infrarrojos IR, o por horno de extracción de vapor de agua. Ventajosamente, cuando el polímero o la mezcla de polímeros comprende cargas carbonosas, tales como negro de humo o nanocargas carbonosas, preferiblemente elegidas entre nanocargas a carbonosas, en particular grafenos y/o nanotubos de carbono y/o nanofibrillas de carbono o sus mezclas, el efecto del  
35 calentamiento por inducción o por microondas se amplifica por la presencia de estas cargas que conducen posteriormente el calor hasta el núcleo del material.

Opcionalmente, esta etapa de impregnación se puede complementar con una etapa de recubrimiento de la mecha o las mechas preimpregnadas, justo en la salida del tanque de impregnación 20 y del dispositivo de secado 25, y justo  
40 antes de la etapa de conformación por calandrado. Para esto, un dispositivo de recubrimiento 30, preferiblemente por extrusión en cruceta, permite recubrir la mecha o las mechas de fibras preimpregnados con un polímero termoplástico fundido. El polímero de recubrimiento puede ser idéntico o diferente del polímero en polvo en dispersión acuosa. Preferiblemente, es de la misma naturaleza. Dicho recubrimiento permite no solo completar la etapa de impregnación de las fibras para obtener un porcentaje en volumen final de polímero en el intervalo deseado, en particular para la obtención de materiales fibrosos "listos para usar" de buena calidad, sino que también permite mejorar el rendimiento  
45 del material compuesto obtenido.

#### Etapa de conformación

Tan pronto como sale del dispositivo de secado 25, la mecha (mechas paralelas) preimpregnada, opcionalmente recubierta con un polímero fundido, se conforma en forma de cinta única unidireccional o una pluralidad de cintas unidireccionales paralelas, por medio de un dispositivo de calandrado continuo que comprende una o más calandrias  
50 de calentamiento.

Hasta ahora, el calandrado en caliente no se podía considerar para una etapa de conformación, sino solo para una etapa de acabado porque no permitía calentar a temperaturas suficientes, en particular cuando el polímero o la mezcla de polímeros termoplásticos, de impregnación comprende polímeros con alta temperatura de fusión.

55 Ventajosamente, las calandrias de calentamiento del dispositivo de calandrado están acopladas a medios de calentamiento rápido que hacen posible calentar el material no solo en la superficie sino también en el núcleo. La tensión mecánica de las calandrias acopladas a estos medios de calentamiento rápido permite eliminar la presencia

de porosidades y distribuir el polímero de manera homogénea, en particular cuando el material fibroso es un material llamado "listo para usar".

5 Ventajosamente, este calandrado en caliente no solo permite calentar el polímero de impregnación para que penetre en, se adhiera a y recubra de manera uniforme las fibras, sino también controlar el espesor y el ancho de la o las cintas material fibroso preimpregnado.

10 Para poder producir una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales, es decir, tantas cintas como mechas paralelas preimpregnadas, que pasaron a través del baño de dispersión acuosa 22, las calandrias de calentamiento, de referencia 51, 52, 53 en el esquema de la Figura 1, comprenden ventajosamente una pluralidad de ranuras de calandrado, según el número de cintas. Este número de ranuras puede, por ejemplo, llegar a 200. Un sistema esclavo SYST también permite regular la presión y/o la separación E entre los rodillos 71, 75 de la calandria 70, para controlar el espesor ep de las cintas. Dicha calandria 70 se muestra esquemáticamente en la Figura 2 descrita a continuación.

15 El dispositivo de calandrado comprende al menos una calandria de calentamiento 51. Preferiblemente, comprende varias calandrias de calentamiento 51, 52, 53 montadas en serie. El hecho de tener varias calandrias en serie permite comprimir las porosidades en el material y reducir su porcentaje. Esta pluralidad de calandrias es, por lo tanto, importante cuando se desea producir materiales fibrosos llamados "listos para usar". En cambio, para fabricar materiales fibrosos llamados "secos", es posible contentarse con un menor número de calandrias, o incluso una sola calandria.

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

25 Ventajosamente, 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, para transmitir rápidamente energía térmica al material y perfeccionar la impregnación de las fibras con dicho polímero fundido. El dispositivo de calentamiento rápido se puede elegir, por ejemplo, entre los siguientes dispositivos: un dispositivo de microondas o de inducción, un dispositivo infrarrojo o láser u otro dispositivo que permite el contacto directo con la fuente de calor, tal como un dispositivo de llama. Un dispositivo de microondas o por inducción es muy ventajoso, en particular cuando está acoplado a la presencia de nanocargas carbonosas en el polímero o mezcla de polímeros, ya que las nanocargas carbonosas amplifican el efecto de calentamiento y lo transmiten al corazón del material.

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

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

40 Opcionalmente, una etapa posterior consiste en bobinar las cintas preimpregnadas y conformadas. Para esto, la unidad 100 de implementación del procedimiento comprende un dispositivo de bobinado 60 que consta de tantas bobinas 61 como cintas, asignándose una bobina 61 a cada cinta. Generalmente se proporciona un distribuidor 62 para desviar las cintas preimpregnadas hacia sus respectivas bobinas 61, mientras se evita que las cintas se toquen para evitar cualquier degradación.

45 La Figura 2 esquematiza el detalle de las ranuras 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, mientras 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 a la forma de las partes salientes 72 del rodillo superior. La separación E entre los rodillos 71, 75 y/o la presión ejercida por los dos rodillos uno contra el otro, permite definir las dimensiones de las ranuras 73, y en particular su espesor ep y ancho l. Cada ranura 73 está prevista para alojar en ella una mecha de fibras que luego se presiona y calienta entre los rodillos. Las mechas se transforman después en cintas unidireccionales paralelas cuyo espesor y ancho son calibrados por las ranuras 73 de las calandrias. Cada calandria comprende ventajosamente una pluralidad de ranuras, cuyo número puede llegar hasta 200, para producir tantas cintas como ranuras y mechas preimpregnadas haya. El dispositivo de calandrado comprende además un dispositivo central, denominado SYST en la Figura 1, controlado por un programa informático previsto para este fin, que permite regular simultáneamente la presión y/o la separación de los rodillos de calandrado de todas las calandrias 51, 52, 53 de la unidad 100.

55 La o las cintas unidireccionales fabricadas de este modo presentan un ancho y un espesor adecuados para su colocación por robot en la fabricación de piezas tridimensionales, sin necesidad de división. El ancho de la o las cintas está ventajosamente entre 5 y 100 mm, preferiblemente entre 5 y 50 mm, y aún más preferiblemente entre 5 y 10 mm.

- 5 El procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado que se acaba de describir permite, por lo tanto, producir materiales fibrosos preimpregnados con alta productividad al tiempo que permite una impregnación homogénea de las fibras y el control y la reproducibilidad de la porosidad. y, por tanto, el control y la reproducibilidad del rendimiento del artículo compuesto final deseado. La impregnación homogénea alrededor de las fibras y la ausencia de porosidades se aseguran mediante la etapa de impregnación, por inmersión en una dispersión acuosa de polímero, acoplada al uso de un dispositivo de conformación bajo tensión mecánica, acoplado a su vez a sistemas de calentamiento rápido que permiten calentar el material en la superficie pero también en el núcleo. Los materiales obtenidos son productos semiacabados en forma de cintas calibradas en espesor y ancho y que se utilizan para la fabricación de piezas estructurales tridimensionales, en los sectores de transporte como la automoción, la aeronáutica y la industria náutica, o el ferrocarril, las energías renovables, en particular energía eólica, mareomotriz, los dispositivos de almacenamiento de energía, los paneles solares; paneles de protección térmica; deportes y ocio, salud y medicina; armas, armamento y balística (piezas para armas o misiles); seguridad, mediante un procedimiento que puede ser la colocación de bandas asistida por un cabezal de robot, por ejemplo, y conocido por procedimiento AFP (del acrónimo inglés "Automatic Fiber Placement").
- 10
- 15 Por lo tanto, este procedimiento permite fabricar de forma continua cintas de dimensiones calibradas y de gran longitud, de modo que permite evitar etapas de división y empalme costosas y perjudiciales para la calidad de las piezas compuestas fabricadas posteriormente. El ahorro relacionado con la supresión de la etapa de división representa aproximadamente el 30-40 % del coste total de producción de una cinta de material fibroso preimpregnado.
- 20 La asociación de dispositivos de calentamiento rápido con calandrias de calentamiento facilita la conformación de las cintas a las dimensiones deseadas y permite aumentar significativamente la velocidad de producción de estas cintas con respecto a los procedimientos de conformación convencionales. Además, esta asociación permite densificar el material al eliminar por completo las porosidades en los materiales fibrosos llamados "listos para usar".
- Los dispositivos de calentamiento rápido permiten además la utilización de muchos grados de polímeros, incluso los más viscosos, lo que permite cubrir todos los intervalos de resistencia mecánica deseados.
- 25 Para la fabricación específica de cintas de los materiales fibrosos llamados "secos", la etapa de impregnación, por inmersión en una dispersión acuosa, permite obtener un gramaje de polímeros distribuido de manera homogénea, con una tasa preferencial de polímero depositado del orden de 5 a 7 g/m.
- 30 Por lo tanto, el procedimiento permite producir cintas calibradas de material fibroso preimpregnado adecuadas para la fabricación de piezas compuestas tridimensionales, mediante colocación automática de dichas cintas por medio de un robot.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado que comprende un material fibroso de fibras continuas y una matriz de polímero termoplástico, caracterizado por que dicho material fibroso preimpregnado está hecho de una pluralidad de cintas unidireccionales paralelas y por que dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:
- 5
- i) una etapa de impregnación de dicho material fibroso que se presenta en forma de varias mechas paralelas, comprendiendo dicha etapa de impregnación:
- ia) la inmersión de dicho material fibroso en un baño que contiene una dispersión acuosa (22) de dicho polímero termoplástico, siendo dicha inmersión seguida por
- 10 ib) un secado (25) de dicho material fibroso, y después
- ii) una etapa de conformación de dichas mechas paralelas de dicho material fibroso impregnado según la etapa i), por calandrado por medio de al menos una calandria de calentamiento (51, 52, 53) en forma de una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales con dicha calandria de calentamiento constando de una pluralidad de ranuras (73) de calandrado, preferiblemente hasta 200 ranuras de calandrado, según el número de dichas cintas y con una presión y/o una separación entre los rodillos de dicha calandria regulada por un sistema esclavo.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende además una etapa iii) de bobinado de dichas cintas en varias bobinas (61), siendo idéntico el número de bobinas al número de cintas, asignándose una bobina a cada cinta.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dicha etapa de impregnación i) se completa con una etapa de recubrimiento de dicha pluralidad de mechas paralelas después de las etapas de inmersión ia) y secado ib), con un polímero termoplástico fundido, que puede ser igual o diferente de dicho polímero termoplástico de dicha dispersión acuosa, realizándose dicha etapa de recubrimiento antes de dicha etapa de calandrado ii), siendo dicho polímero fundido preferiblemente de la misma naturaleza que dicho polímero de dicha dispersión acuosa, preferiblemente con dicho recubrimiento efectuándose por extrusión (30) en cruceta con respecto a dicha pluralidad de mechas paralelas.
- 20
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicho polímero de dicha dispersión acuosa es un polímero termoplástico o una mezcla de polímeros termoplásticos.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que dicho polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos comprende además cargas carbonosas, en particular negro de humo o nanocargas carbonosas, preferiblemente elegidos entre nanocargas carbonosas, en particular grafenos y/o nanotubos de carbono y/o nanofibrillas de carbono o sus mezclas.
- 30
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado por que el polímero termoplástico o la mezcla de polímeros termoplásticos comprende además polímeros de cristal líquido o poli(tereftalato de butileno) ciclado, o mezclas que lo contienen, como aditivo.
- 35
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho polímero, o mezcla de polímeros termoplásticos, se selecciona entre polímeros amorfos cuya temperatura de transición vítrea es tal que  $T_g \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$  y/o entre polímeros semicristalinos cuya una temperatura de fusión  $T_f$  es  $\geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ .
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos se selecciona entre: poliaril éter cetonas (PAEK), en particular poli(éter éter cetona) (PEEK); poliaril éter cetona cetona (PAEKK), en particular poli(éter cetona cetona) (PEKK); poliéter-imidas (PEI) aromáticas; poliarilsulfonas, en particular polifenileno-sulfonas (PPSU); poliarilsulfuros, en particular sulfuros de polifenileno (PPS); poliamidas (PA), en particular poliamidas aromáticas opcionalmente modificadas por unidades de urea; poliácridatos, en particular polimetacrilato de metilo (PMMA); o polímeros fluorados, en particular polifluoruro de vinilideno (PVDF); y sus mezclas.
- 40
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, 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, de sisal, de seda o celulósicas en particular de viscosa, o 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 de  $T_f$  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 más de dichas fibras, preferiblemente una mezcla de fibras de carbono, vidrio o carburo de silicio, en particular fibras de carbono.
- 50
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el porcentaje en volumen de dicho polímero o mezcla de polímeros con respecto a dicho material fibroso varía del 40 al 250 %, preferiblemente del 45 al 125 % y más preferiblemente del 45 al 80 %.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el porcentaje en volumen de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros con respecto a dicho material fibroso varía del 0,2 al 15 %, preferiblemente entre el 0,2 y el 10 % y más preferiblemente el 0,2 y el 5 %.
- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la etapa de calandrado ii) se lleva a cabo mediante una pluralidad de calandrias de calentamiento (51, 52, 53).
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que dicha o dichas calandrias de calentamiento de la etapa ii) comprenden un sistema de calentamiento integrado por inducción o por microondas, preferiblemente por microondas, acoplado a la presencia de cargas carbonosas en dicho polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos.
- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que dicha o dichas calandrias de calentamiento de la etapa ii) están acopladas a un dispositivo de calentamiento complementario rápido (41, 42, 43), situado antes y/o después de dicha (cada) calandria (51, 52, 53), en particular un dispositivo de calentamiento por microondas o inducción acoplado a la presencia de cargas carbonosas 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.
- 15 15. Utilización del procedimiento como se define según una de las reivindicaciones 1 a 14, para la fabricación de cintas calibradas adecuadas para la producción de piezas compuestas tridimensionales mediante la colocación automática de dichas cintas por medio de un robot.
- 20 16. Unidad (100) de implementación del procedimiento como se define según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que comprende:
- a) un dispositivo de impregnación continua que comprende
- a1) un tanque de inmersión (20) que comprende dicha dispersión acuosa (22) de dicho polímero, y
- a2) un dispositivo de secado (25) de dicha pluralidad de mechas paralelas,
- b) un dispositivo de calandrado continuo de dichas mechas paralelas, con conformación, en forma de varias cintas paralelas unidireccionales, que comprende:
- 25 b1) al menos una calandria de calentamiento (51, 52, 53), en particular varias calandrias de calentamiento en serie, portando dicha calandria varias ranuras (73) de calandrado, y teniendo preferiblemente hasta 200 ranuras de calandrado,
- b2) un sistema de regulación de la presión y/o la separación entre los rodillos de calandrado (71, 75).
- 30 17. Unidad según la reivindicación 16, caracterizada por que comprende además un dispositivo de bobinado (60) de cintas de material fibroso preimpregnado, que comprende un número de bobinas (61) idéntico al número de cintas, asignándose una bobina a cada cinta.
- 35 18. Unidad según la reivindicación 16 o 17, caracterizada por que dicho dispositivo de impregnación a) comprende además y después de dicho dispositivo de tanque inmersión (20) a1), y de dicho dispositivo de secado (25) a2), un dispositivo a3) de recubrimiento de dicha pluralidad de mechas paralelas impregnadas y secadas, con un polímero fundido, comprendiendo preferiblemente dicho dispositivo de recubrimiento a3) un dispositivo de extrusión (30) en cruzeta con respecto a dichas mechas paralelas.
19. Unidad según una de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizada por que dicha o dichas calandrias de calentamiento (51, 52, 53) comprenden un sistema de calentamiento por inducción integrado.
- 40 20. Unidad según una de las reivindicaciones 16 a 19, caracterizada por que dicha o dichas calandrias de calentamiento (51, 52, 53) están acopladas a un dispositivo complementario de calentamiento rápido (41, 42, 43), situado antes y/o después de dicha (cada) calandria, eligiéndose dicho sistema de calentamiento entre un dispositivo de microondas o de inducción en particular cuando está acoplado con la presencia de cargas carbonosas, o un sistema de calentamiento por IR, láser u otro dispositivo que permita el contacto directo con la fuente de calor, tal como un dispositivo de llama.
- 45 21. Unidad según una de las reivindicaciones 16 a 20, caracterizada por que dicho dispositivo de secado (25), ubicado en la salida de dicho tanque de inmersión (20), es un dispositivo de calentamiento elegido entre un dispositivo de microondas o por inducción, en particular cuando está acoplado con la presencia de cargas carbonosas, o un sistema de calentamiento por infrarrojos IR, o por un horno de extracción de vapor de agua.

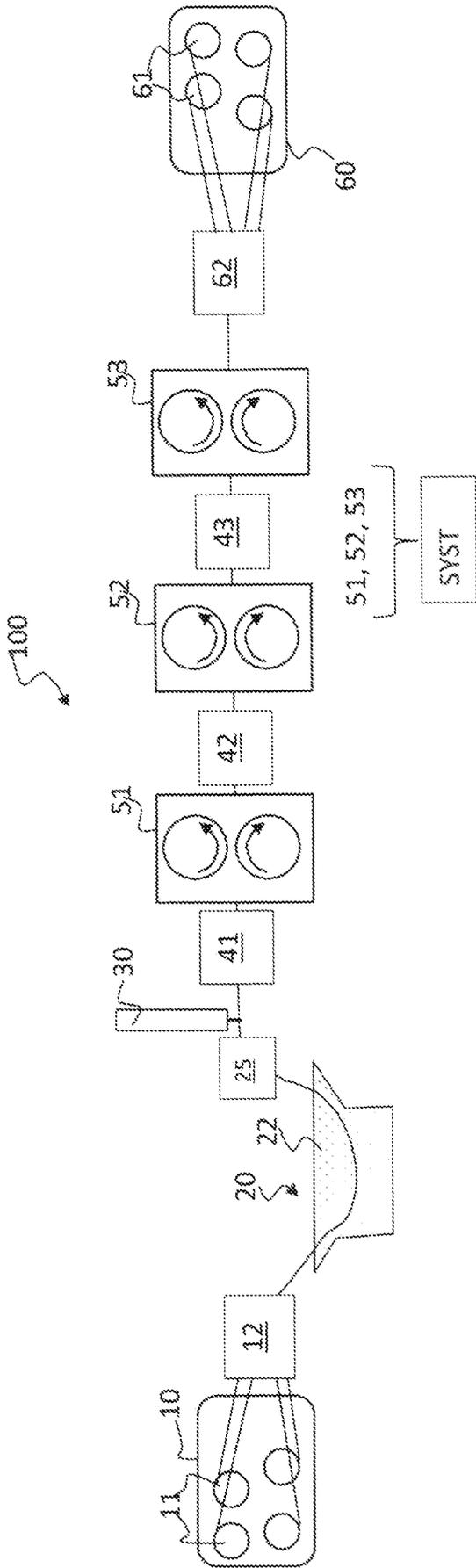


FIG. 1

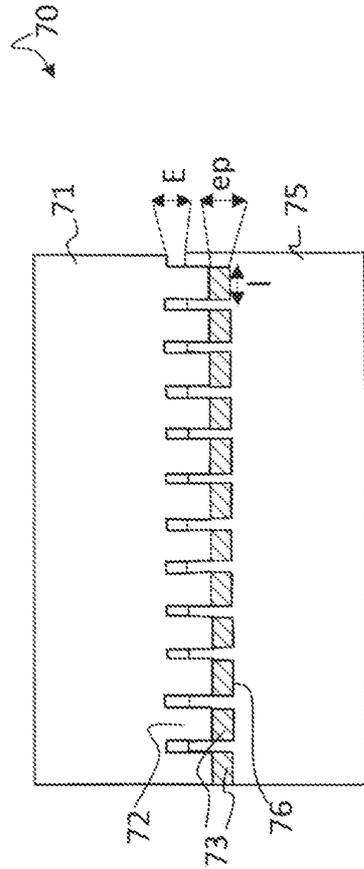


FIG. 2