

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 723**

51 Int. Cl.:

B29B 15/12 (2006.01)

B29K 101/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2017 PCT/FR2017/053728**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2018 WO18115736**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2017 E 17829260 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3393738**

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

30 Prioridad:

22.12.2016 FR 1663197

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

18.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 812 723 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

Campo de la invención

5 La presente invención 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 para la preparación de un material fibroso preimpregnado, principalmente a fondo, de porosidad reducida y controlada, con vista a la obtención de cintas de material fibroso preimpregnado, de dimensiones calibradas, utilizables directamente para la fabricación de piezas compuestas tridimensionales.

10 En la presente descripción, se entiende por « material fibroso » un ensamblaje de fibras de refuerzo. Antes de su conformado, se presenta en forma de mechas. Después de su conformado, se presenta en forma de bandas (o cinta), o de napas. Cuando las fibras de refuerzo son continuas, su ensamblaje constituye un tejido o un no tejido (NCF). Cuando las fibras son cortas, su ensamblaje constituye un fieltro o un no tejido.

15 Dichos materiales fibrosos preimpregnados están destinados principalmente a la realización de materiales compuestos ligeros para la fabricación de piezas mecánicas que tienen una estructura de tres dimensiones y que poseen buenas propiedades mecánicas y térmicas. Cuando las fibras son de carbono o la resina está cargada con aditivos adaptados, estos materiales fibrosos son capaces de evacuar cargas electrostáticas. Poseen, por lo tanto, propiedades compatibles con la fabricación de piezas principalmente en los campos de la mecánica, de la aeronáutica civil o militar, y de la náutica, del automóvil, del petróleo y gas, en particular en alta mar, del almacenamiento de gas, de la energía, de la sanidad y médica, del ejército y del armamento, de los deportes y ocio, y de la electrónica.

20 Dichos materiales fibrosos preimpregnados se denominan igualmente materiales compuestos. Comprenden el material fibroso, constituido por las fibras de refuerzo, y una matriz constituida por el polímero de impregnación. El primer papel de esta matriz es mantener las fibras de refuerzo en una forma compacta y proporcionar 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 a las fibras de refuerzo frente a la abrasión y un entorno agresivo, para controlar el aspecto de la superficie y para dispersar cargas eventuales entre las fibras. El papel de esta matriz es importante para la resistencia a largo plazo del material compuesto, principalmente en lo que se refiere a la fatiga y la deformación.

Técnica anterior

30 Una buena calidad de las piezas compuestas tridimensionales fabricadas a partir de materiales fibrosos preimpregnados pasa principalmente por un control del procedimiento de impregnación de las fibras de refuerzo con el polímero termoplástico.

35 En la presente descripción, se utiliza el término « banda » para designar bandas de material fibroso cuya anchura es superior o igual a 400 mm. Se utiliza el término « cinta » para designar cintas de anchura calibrada e inferior o igual a 400 mm.

El término « mecha » se emplea igualmente para designar el material fibroso.

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

50 Otro procedimiento conocido de impregnación es el paso en continuo de las fibras en una dispersión acuosa de polvo de polímero o dispersión acuosa de partículas de polímero o emulsión o suspensión acuosa de polímero. Se puede hacer referencia, por ejemplo, al documento EP0324680. En este procedimiento, se utiliza una dispersión de polvos de tamaño micrométrico (aproximadamente 20 μm). Después de remojo en la disolución acuosa, las fibras se impregnan con el polvo de polímero. El procedimiento implica entonces una etapa de secado que consiste en hacer pasar las fibras impregnadas en un primer horno con el fin de evaporar el agua absorbida durante el remojo. A continuación, es necesaria una etapa de tratamiento térmico, que consiste en hacer pasar las fibras impregnadas y secadas en una segunda zona de calentamiento, a alta temperatura, para fundir el polímero con el fin de que se adhiera, se reparta y recubra las fibras.

El principal inconveniente de este método es la homogeneidad del depósito que a veces es imperfecta. Otro problema ligado a este procedimiento es el tiempo de secado y el consumo de energía que afecta de forma importante al coste de la producción. Además, la granulometría de los polvos utilizados es habitualmente fina (típicamente 20 µm de D50 en volumen) y esto aumenta igualmente el coste final de la cinta o de la napa preimpregnadas.

- 5 Por otra parte, la etapa de secado de este método induce una porosidad en las fibras preimpregnadas por la evaporación del agua.

Es necesario conformar el material fibroso preimpregnado en forma de cintas, por ejemplo.

- 10 Las empresas comercializan bandas de materiales fibrosos obtenidas por un método de impregnación de fibras unidireccionales por paso de las fibras, en continuo, en un baño fundido de polímero termoplástico que contiene un disolvente orgánico tal como la benzofenona. Se puede hacer referencia, por ejemplo, al documento US 4 541 884 de Imperial Chemical Industries. La presencia del disolvente orgánico permite principalmente adaptar la viscosidad de la mezcla fundida y asegurar un buen recubrimiento de las fibras. Las fibras así preimpregnadas se conforman a continuación. Pueden, por ejemplo, recortarse en bandas de diferentes anchuras, después depositarse bajo una prensa, después calentarse a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero para asegurar la cohesión del material y principalmente la adherencia del polímero sobre las fibras. Este método de impregnación y de conformación permite realizar piezas con una estructura de alta firmeza mecánica.
- 15

- Uno de los inconvenientes de esta técnica reside en la temperatura de calentamiento necesaria para la obtención de estos materiales. La temperatura de fusión de los polímeros depende principalmente de su naturaleza química. Esta puede ser relativamente elevada para los polímeros de tipo poli(metacrilato de metilo) (PMMA), incluso muy elevada para los polímeros de tipo poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(éter éter cetona) (PEEK) o poli(éter cetona cetona) (PEKK), por ejemplo. La temperatura de calentamiento puede, por lo tanto, ascender a temperaturas superiores a 250°C, e incluso superiores a 350°C, temperaturas que son muy superiores a la temperatura de ebullición y al punto de inflamabilidad del disolvente, que son respectivamente 305°C y 150°C para la benzofenona. En este caso, se asiste a una salida brusca del disolvente que induce una fuerte porosidad en el seno de las fibras y provoca, por consiguiente, la aparición de defectos en el material compuesto. El procedimiento es, por lo tanto, difícilmente reproducible e implica riesgos de explosión que ponen en peligro a los operarios. Finalmente, la utilización de disolventes orgánicos debe evitarse por razones medioambientales y de higiene y seguridad de los operarios.
- 20
- 25

- El documento EP 0 406 067, depositado con los nombres conjuntos de Atochem y del Estado Francés, así como el documento EP0 201 367, describen una técnica de impregnación sobre lecho fluidizado de polvo de polímero. Las fibras penetran en un contenedor de fluidización cerrado donde, en lo que se refiere a EP 0 406 067, se separan eventualmente las unas de las otras mediante rodillos o cilindros acanalados, las fibras se cargan electrostáticamente, por frotamiento en contacto con estos rodillos o cilindros. Esta carga electrostática permite que el polvo de polímero se pegue en la superficie de las fibras y así las impregne.
- 30

- La solicitud internacional WO 2016/062896 describe un espolvoreo de mecha por un procedimiento electrostático en carga voluntaria, por puesta en masa de la mecha y aplicación de una diferencia de potencial entre la punta de una pistola o boquillas de espolvoreo y la mecha.
- 35

- El documento WO2008/135663 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 una cinta formada por fibras mantenidas juntas por medios de contención. La cinta así preformada se carga previamente con 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 reviste la cinta con una capa de revestimiento de polímero. Dicho documento no permite realizar una impregnación de una o varias mechas de fibras simultáneamente, ni una conformación, en continuo, de las mechas preimpregnadas en forma de cintas.
- 40

- El documento EP2586585 también describe el principio de impregnar las fibras pasándolas en un lecho fluidizado de partículas de polímero. En cambio, no describe un conformado en continuo de una o varias mechas así impregnadas, en forma de una o varias cintas paralelas unidireccionales.
- 45

La solicitud US 2002/0197397 describe un procedimiento de impregnación de fibras por una mezcla de polvos de polímeros, efectuándose dicha mezcla, sin combinación previa, directamente en un lecho fluidizado.

- La solicitud internacional WO 2015/121583 describe un procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado por impregnación de dicho material en lecho fluidizado, después calandrado en caliente de dicha mecha
- 50

El calandrado en caliente se efectúa aguas abajo del dispositivo de impregnación y permite homogeneizar el reparto del polímero y la impregnación de las fibras. La porosidad obtenida se controla y es reproducible, pero no se cuantifica.

- La patente francesa FR 2600585 describe un procedimiento de preimpregnación en lecho fluidizado de mechas de fibras de vidrio, carbono, kevlar cuyo diámetro de las fibras está comprendido entre 5 y 10 µm, con extensión inicial de dicha mecha mediante un rodillo para separar las fibras entre sí, después paso de dicha mecha extendida en un
- 55

lecho fluidizado y compuesto por partículas de materia plástica cuyo diámetro medio está comprendido en los límites correspondientes al diámetro de los filamentos.

5 El artículo de Miller et al.: « Imprégnation techniques for thermoplastic matrix composites » (Polymers and polymer composites, Rapra Technology, Vol. 4, Nº7, 1 de enero de 1996, páginas 459-481) describe diferentes procedimientos de preimpregnación de mechas, principalmente en lecho fluidizado, con un polímero en forma de polvo, sin mención del tiempo de contacto de la mecha en el polvo, ni del diámetro en volumen D50 de las partículas de polvo.

10 El documento EP0335186 describe la posibilidad de utilizar una calandria o una prensa para compactar un material compuesto que comprende las fibras metálicas preimpregnadas, utilizado para la fabricación de cuerpo moldeado para el blindaje frente a la radiación electromagnética. No describe el hecho de impregnar una o varias mechas de fibras y su conformación, en continuo, en forma de una o varias cintas paralelas unidireccionales por calentamiento en caliente.

Respecto a la conformación de los materiales fibrosos preimpregnados en forma de cintas calibradas, adaptadas para la fabricación de piezas compuestas tridimensionales por depósito automático mediante un robot, esta se realiza en general después post-tratamiento.

15 Así, el documento WO92/20521 describe la posibilidad de impregnar una mecha de fibras pasándola en un lecho fluidizado de partículas de polvo termoplástico. Las fibras así recubiertas de partículas de polímero se calientan en un horno, o un dispositivo de calentamiento, para que el polímero penetre bien y recubra las fibras. Un post-tratamiento del refuerzo fibroso preimpregnado obtenido, puede consistir en pasarlo en un conjunto de rodillo de pulido que permite mejorar la impregnación por la matriz todavía líquida. Uno o varios refuerzos fibrosos superpuestos pueden ponerse, además, entre dos rodillos de manera que se forma una banda. Dicho documento no permite realizar una impregnación de una o varias mechas de fibras y un conformado, en continuo, de las mechas preimpregnadas en forma de una o varias cintas paralelas unidireccionales.

20 La calidad de las cintas de material fibroso preimpregnado, y, por lo tanto, la calidad del material compuesto final, depende no solamente de la homogeneidad de la impregnación de las fibras y, por lo tanto, del control y de la reproducibilidad de la porosidad del material fibroso preimpregnado, sino igualmente de la dimensión y más particularmente de la anchura y del grosor de las cintas finales. Una regularidad y un control de estos dos parámetros dimensionales permite, en efecto, mejorar la firmeza mecánica de los materiales.

25 Actualmente, cualquiera que sea el procedimiento utilizado para la impregnación de los materiales fibrosos, la fabricación de cintas de poca anchura, es decir, con una anchura inferior a 400 mm, necesita generalmente un corte longitudinal (es decir, un recorte) de bandas con una anchura superior a 400 mm, también denominadas napas. Las cintas así dimensionadas se recogen a continuación para ser depositadas por un robot mediante una cabeza. Además, los rodillos de napas no sobrepasan una longitud del orden de 1 km, las cintas obtenidas después del recorte no son, en general, lo suficientemente largas como para fabricar determinadas piezas compuestas de tamaño importante durante el depósito por el robot. Las cintas, por lo tanto, deben empalmarse para obtener una longitud más importante, creando de esta manera sobreespesores. Estos sobreespesores conllevan la aparición de heterogeneidades que son perjudiciales para la obtención de materiales compuestos de buena calidad que constituyen dichas piezas compuestas. Además, estos sobreespesores necesitan una parada de la máquina y la reactivación del robot y, por lo tanto, pérdida de tiempo y de productividad.

30 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 de manera homogénea una mezcla fundida de polímeros termoplásticos en una hilera y a la salida de hilera, hasta el fondo 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 a nivel de la hilera 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 una alta tasa de fibras o de grandes velocidades de producción a causa de la gran viscosidad de las resinas termoplásticas, principalmente cuando estas presentan temperaturas de transición vítrea elevadas, lo que es necesario para la obtención de materiales compuestos de alto rendimiento. La utilización de disolventes orgánicos implica generalmente la aparición de defectos en el material, así como riesgos medioambientales, de sanidad y de seguridad en general. El conformado, por post-tratamiento a alta temperatura del material fibroso preimpregnado en forma de bandas, sigue siendo difícil porque no permite siempre un reparto homogéneo del polímero en el seno de las fibras, lo que conlleva la obtención de un material de menor calidad, con una porosidad mal controlada. El corte de napas para la obtención de cintas calibradas y el empalme de estas cintas induce un coste suplementario de fabricación. El corte genera además problemas importantes de polvos que contaminan las cintas de materiales fibrosos preimpregnados utilizadas para el robot de depósito y pueden conllevar disfunciones de los robots y/o imperfecciones en los materiales compuestos. Esto conlleva potencialmente costes de reparación de los robots, una parada de la producción y el desecho de los productos no conformes. Finalmente, durante la etapa de corte, una cantidad no despreciable de fibras se deteriora, induciendo una pérdida de propiedades, y principalmente una reducción de la resistencia mecánica y de la conductividad, de las cintas de material fibroso preimpregnado.

Por otra parte, la impregnación no se efectúa siempre a fondo y si dichos documentos citados anteriormente indican una impregnación a fondo, se muestra que la porosidad obtenida es demasiado importante, principalmente para las aplicaciones enumeradas anteriormente.

Problema técnico

- 5 La invención tiene, por lo tanto, como objeto remediar al menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior. La invención está dirigida principalmente a proponer un procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado, por una técnica de impregnación que asocia un control del tiempo de contacto en el dispositivo de impregnación con un control del ensanchamiento de dicho material fibroso a nivel de dicho dispositivo, y obtener un material fibroso preimpregnado que presenta una impregnación homogénea de las fibras, principalmente a fondo, y de dimensiones controladas, con una porosidad reducida, controlada y reproducible de lo que depende los rendimientos de la pieza compuesta final.

Breve descripción de la invención

- 15 A este efecto, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado que comprende un material fibroso en fibras continuas y al menos una matriz de polímero termoplástico, que comprende una etapa de impregnación, principalmente a fondo, de dicho material fibroso que se presenta en forma de una mecha o de varias mechas paralelas por al menos una matriz de polímero termoplástico que se presenta en forma de polvo.

La invención se refiere igualmente a una cinta unidireccional de material fibroso preimpregnado, en particular, cinta enrollada sobre bobina, caracterizada porque se obtiene por un procedimiento tal como se ha definido anteriormente.

- 20 La invención está dirigida además a una utilización de la cinta tal como se ha definido anteriormente en la fabricación de piezas en tres dimensiones. Dicha fabricación de dichas piezas compuestas se refiere a los campos de los transportes, en particular, automóvil, del petróleo y del gas, en particular en alta mar, del almacenamiento de gas, aeronáutica civil o militar, náutica, ferroviario; de las energías renovables, en particular eólica, hidráulica, los dispositivos de almacenamiento de energía, los paneles solares; los paneles de protección térmica; los deportes y el ocio, la sanidad y médica, la balística con piezas para armas o misiles, la seguridad y la electrónica. La invención se refiere igualmente a una pieza compuesta en tres dimensiones, caracterizada porque resulta de la utilización de al menos una cinta unidireccional de material fibroso preimpregnado tal como se ha definido anteriormente.

Descripción detallada de la invención

- 30 La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado que comprende un material fibroso en fibras continuas y al menos una matriz de polímero termoplástico, caracterizado porque dicho material fibroso preimpregnado se realiza en una cinta única unidireccional o en una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales y porque dicho procedimiento comprende una etapa de impregnación, principalmente a fondo y homogénea, de dicho material fibroso que se presenta en forma de una mecha o de varias mechas paralelas por dicha al menos una matriz de polímero termoplástico que se presenta en forma de polvo, efectuándose dicha etapa de impregnación por vía seca en un contenedor y efectuándose el control de la tasa de dicha al menos una matriz de polímero termoplástico en dicho material fibroso por control del tiempo de contacto de dicho material fibroso en el polvo, con la exclusión de cualquier procedimiento electrostático en carga voluntaria.

- 40 Según el objeto de la invención, el diámetro medio D50 en volumen de las partículas de polvo de polímero termoplástico está comprendido entre 30 y 300 μm , principalmente entre 50 y 200 μm , más particularmente entre 70 y 200 μm y dicho contenedor comprende un lecho fluidizado que comprende al menos una pieza tensora, efectuándose dicha etapa de impregnación con el ensanchamiento simultáneo de dicha mecha o de dichas mechas entre la entrada y la salida de dicho lecho fluidizado y estando en contacto dicha mecha o dichas mechas con una parte o la totalidad de la superficie de dicha al menos una pieza tensora.

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

- 45 Los inventores han encontrado de manera inesperada que el control del tiempo de contacto en el polvo permitía impregnar el matriz fibroso con la matriz de polímero termoplástico, en particular a fondo y de manera homogénea, con una tasa de polvo (resina) bien controlada.

El término « homogéneo » significa que la impregnación es uniforme y que no existe una disminución de la anchura de las cintas ni de fibras secas en la superficie del material fibroso preimpregnado.

- 50 Matriz de polímero

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 una temperatura más alta cuando es amorfo, o que puede presentar una fusión franca con el paso de su temperatura denominada de fusión (T_f) cuando es semicristalino,

y que se convierte en sólido durante una disminución de temperatura por debajo de su temperatura de cristalización (para un semicristalino) y por debajo de su temperatura de transición vítrea (para un amorfo).

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

- 5 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 mezcla de polímeros termoplásticos se tritura en forma de polvo, con el fin de poderlo utilizar en un dispositivo tal como un contenedor, principalmente en lecho fluidizado.

El dispositivo en forma de contenedor en lecho fluidizado puede ser abierto o cerrado.

- 10 De manera facultativa, el polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos comprende además cargas carbonadas, en particular negro de carbono o nanocargas carbonadas, preferentemente elegidas entre nanocargas carbonadas, en particular grafenos y/o nanotubos de carbono y/o nanofibrillas de carbono o sus mezclas. Estas cargas permiten conducir la electricidad y el calor, y permiten, por consiguiente, facilitar mejorar la lubricación de la matriz de polímero cuando esta se calienta.

- 15 Opcionalmente, dicho polímero termoplástico comprende al menos un aditivo, principalmente elegido entre un catalizador, un antioxidante, un estabilizante térmico, un estabilizante UV, un estabilizante de la luz, un lubricante, una carga, un plastificante, un agente ignífugo, un agente nucleante, un alargador de cadena y un colorante, o una mezcla de los mismos.

- 20 Según otra variante, el polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos puede comprender además polímeros de cristales líquidos o poli(tereftalato de butileno) ciclado, o mezclas que contienen, como la resina CBT100 comercializada por la empresa CYCLICS CORPORATION. Estos compuestos permiten principalmente fluidificar la matriz de polímero en estado fundido, para una mejor penetración en el corazón de las fibras. Según la naturaleza del polímero, o mezcla de polímeros termoplásticos, utilizado para realizar la matriz de impregnación, principalmente su temperatura de fusión, se elegirá uno u otro de estos compuestos.

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

- los polímeros y copolímeros de la familia de las poliamidas (PA) alifáticas, cicloalifáticas o PA semiaromáticas (también denominadas poliftalamidas (PPA)),

- las poliureas, en particular aromáticas,

- 30 - los polímeros y copolímeros de la familia de los acrílicos como los poli(acrilatos), y más particularmente el polimetacrilato de metilo (PMMA) o sus derivados

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

- las poli(éter-imidas) (PEI) aromáticas,

- 35 - los poli(arsulfuros), en particular los polifenileno sulfuros (PPS),

- las poli(arsulfonas), en particular las polifenileno sulfonas (PPSU),

- las poliolefinas, en particular el polipropileno (PP);

- el ácido poliláctico (PLA),

- el alcohol polivinílico (PVA),

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

y sus mezclas.

Ventajosamente, cuando dicho polímero termoplástico es una mezcla, se añade en el contenedor en forma de polvo obtenido previamente por « mezclado en seco » o compuesto o directamente en el contenedor en forma de « mezcla seca ».

- 45 Ventajosamente, se añade en forma de polvo obtenido previamente por « mezclado en seco » o directamente en el contenedor en forma de « mezcla seca » y la mezcla es una mezcla de PEKK y de PEI.

Ventajosamente, cuando dicho polímero es una mezcla de dos polímeros P1 y P2, la proporción en peso de polímero P1 y P2 está comprendida entre el 1-99 % al 99-1 %. Ventajosamente, la mezcla PEKK/PEI está comprendida entre el 90-10 % al 60-40 % en peso, en particular del 90-10 % al 70-30 % en peso.

5 El polímero termoplástico puede corresponder al polímero final no reactivo que impregnará el material fibroso o a un prepolímero reactivo, que impregnará igualmente el material fibroso, pero que es susceptible de reaccionar consigo mismo o con otro prepolímero, en función de los extremos de cadena portados por dicho prepolímero, después de la impregnación, o también con un alargador de cadena y principalmente durante un calentamiento a nivel de una calandria calefactora.

10 Según una primera posibilidad, dicho prepolímero puede comprender o estar constituido por, al menos un prepolímero (poliamida) reactivo portador sobre la misma cadena (es decir, sobre el mismo prepolímero), de dos funciones terminales X' e Y', funciones respectivamente correactivas entre ellas por condensación, más particularmente siendo X' e Y' amina y carboxi o carboxi y amina, respectivamente. Según una segunda posibilidad, dicho prepolímero puede comprender o estar constituido por, al menos dos prepolímeros poliamidas reactivos entre ellos y portadores cada uno respectivamente de dos funciones terminales X' o Y', idénticas (idénticas para el mismo prepolímero y diferentes entre los dos prepolímeros), pudiendo reaccionar dicha función X' de un prepolímero solamente con dicha función Y' del otro prepolímero, en particular, por condensación, más particularmente siendo X' e Y' amina y carboxi o carboxi y amina, respectivamente.

15 Según una tercera posibilidad, dicho prepolímero puede comprender o estar constituido por, al menos un prepolímero de dicho polímero poliamida termoplástico, portador de n funciones reactivas terminales X, elegidas entre: -NH₂, -CO₂H y -OH, preferentemente NH₂ y -CO₂H siendo n 1 a 3, preferentemente 1 a 2, más preferentemente 1 o 2, más particularmente 2 y al menos un alargador de cadena Y-A'-Y, siendo A' un birradical hidrocarbonado, de estructura no polimérica, portador de 2 funciones reactivas terminales Y idénticas, reactivas por poliadición con al menos una función X de dicho prepolímero a1), preferentemente de masa molecular inferior a 500, más preferentemente inferior a 400.

20 La masa molecular media en número Mn de dicho polímero final de la matriz termoplástica está preferentemente en un rango que va de 10.000 a 40.000, preferentemente de 12.000 a 30.000. Estos valores de Mn pueden corresponder a viscosidades inherentes superiores o iguales a 0,8 tal como se determinan en el m-cresol según la norma ISO 307:2007, pero cambiando el disolvente (utilización del m-cresol en lugar del ácido sulfúrico y siendo la temperatura 20°C).

25 Dichos prepolímeros reactivos según las dos opciones citadas más arriba, tienen una masa molecular media en número Mn que va de 500 a 10.000, preferentemente de 1.000 a 6.000, en particular de 2.500 a 6.000.

Los Mn se determinan en particular por el cálculo a partir de la tasa de las funciones terminales determinada por titulación potenciométrica en disolución y la funcionalidad de dichos prepolímeros. Las masas Mn pueden determinarse igualmente por cromatografía de exclusión estérica o por RMN.

35 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", principalmente en la página 3 (tablas 1 y 2) y es muy conocida por el experto en la técnica.

La poliamida puede ser una homopoliamida o una copoliamida o una mezcla de las mismas.

40 Ventajosamente, los polímeros de constitución de la matriz se eligen entre las Poliamidas (PA), en particular, se eligen entre las poliamidas alifáticas, principalmente PA11 y PA12, las poliamidas cicloalifáticas, y las poliamidas semiaromáticas (polifitalamidas) modificadas eventualmente por restos de urea, y sus copolímeros, el Polimetacrilato de metilo (PPMA) y sus copolímeros, las Poliéter imidas (PEI), el Poli(sulfuro de fenileno) (PPS), la Poli(sulfona de fenileno) (PPSU), la Poli(étercetonacetona) (PEKK), la Poli(éteréterceton) (PEEK), los polímeros fluorados como el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).

45 Para los polímeros fluorados, se puede utilizar un homopolímero del fluoruro de vinilideno (VDF de fórmula CH₂=CF₂) o un copolímero del VDF que comprende en peso al menos el 50 % en masa de VDF y al menos otro monómero copolimerizable con VDF. El contenido en VDF debe ser superior al 80 % en masa, incluso mejor 90 % en masa, para asegurar una buena resistencia mecánica en la pieza de estructura, sobre todo cuando se somete a tensiones térmicas y químicas. El comonómero puede ser un monómero fluorado tal como, por ejemplo, fluoruro de vinilo.

50 Para las piezas de estructura que deben resistir temperaturas elevadas, además de los polímeros fluorados, se utilizan ventajosamente según la invención los PAEK (PoliAriÉterCetona) tales como las poliéter cetonas PEK, la poli(éter éter cetona) PEEK, la poli(éter cetona cetona) PEKK, la Poli(éter cetona éter cetona cetona) PEKEKK o las PA de alta temperatura de transición vítrea Tg).

Ventajosamente, dicho polímero termoplástico es un polímero cuya temperatura de transición vítrea es tal que Tg ≥ 80°C o un polímero semicristalino cuya temperatura de fusión Tf ≥ 150°C.

55 Ventajosamente, dicho polímero termoplástico es:

- una poliamida alifática elegida entre la poliamida 6 (PA-6), la poliamida 11 (PA-11), la poliamida 12 (PA-12), la poliamida 66 (PA-66), la poliamida 46 (PA-46), la poliamida 610 (PA-610), la poliamida 612 (PA-612), la poliamida 1010 (PA-1010), la poliamida 1012 (PA-1012), o una mezcla de las mismas o una copoliamida de las mismas,

5 - una poliamida semiaromática, modificada eventualmente por unidades de urea, principalmente una poliamida semiaromática de fórmula X/YAr, tal como las descritas en EP1505099, principalmente 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), con a representando el número de átomos de carbono de la diamina y b representando el número de átomos de carbono del diácido, estando cada uno de a y b comprendidos entre 4 y 36, ventajosamente entre 9 y 18, eligiéndose el resto (diamina en Ca) entre las diaminas alifáticas, lineales o ramificadas, las diaminas cicloalifáticas y las diaminas alquilaromáticas y eligiéndose el resto (diácido en Cb) entre los diácidos alifáticos, lineales o ramificados, los diácidos cicloalifáticos y los diácidos aromáticos.;

10 X.T designa un resto obtenido a partir de la policondensación de una diamina en Cx y del ácido tereftálico, con x representando el número de átomos de carbono de la diamina en Cx, estando x comprendido entre 6 y 36, ventajosamente entre 9 y 18, principalmente una poliamida de fórmula A/6T, A/9T, A/10T o A/11T, siendo A tal como se ha definido anteriormente, en particular, una poliamida PA 6/6T, 66/6T, 6I/6T, MPMDT/6T, PA11/10T, 11/6T/10T, MXDT/10T o MPMDT/10T, BACT/10T, MXD6 y MXD10 y los copolímeros en bloque, principalmente poliamida/poliéster (PEBA).

15 T corresponde al ácido tereftálico, MXD corresponde a la m-xileno diamina, MPMD corresponde a la metilpentametileno diamina y BAC corresponde al bis(aminometil)ciclohexano.

Material fibroso:

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

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

40 Puede corresponder igualmente a las 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 el material fibroso preimpregnado.

45 Las mechas de fibras orgánicas pueden tener numerosos gramajes. Además, pueden presentar varias geometrías. Las fibras pueden presentarse en forma de fibras cortadas, que componen entonces los fieltros o los no tejidos que pueden presentarse en la forma de bandas, napas, o retazos, o en forma de fibras continuas, que componen los tejidos 2D, los trenzados o mechas de fibras unidireccionales (UD) o no tejidos. Las fibras de constitución del material fibroso pueden presentarse además en forma de una mezcla de estas fibras de refuerzo de diferentes geometrías. Preferentemente, las fibras son continuas.

50 Preferentemente, el material fibroso está constituido por fibras continuas de carbono, de vidrio o de carburo de silicio o su mezcla, en particular fibras de carbono. Se utiliza en forma de una mecha o de varias mechas.

55 En los materiales preimpregnados también denominados « listos para usar », el polímero o mezcla de polímeros termoplásticos de impregnación se reparte uniformemente y de manera homogénea alrededor de las fibras. En este tipo de material, el polímero termoplástico de impregnación debe repartirse de la manera más homogénea posible en el seno de las fibras con el fin de obtener un mínimo de porosidades, es decir, un mínimo de espacios entre las fibras. En efecto, la presencia de porosidades en este tipo de materiales puede actuar como puntos de concentraciones de restricciones, durante la presencia de una restricción mecánica de tracción, por ejemplo, y que forman entonces puntos de inicio de ruptura del material fibroso preimpregnado y lo hacen más frágil mecánicamente. Un reparto homogéneo

del polímero o mezcla de polímeros mejora, por lo tanto, la firmeza mecánica y la homogeneidad del material compuesto formado a partir de estos materiales fibrosos preimpregnados.

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

10 La medida de la tasa de impregnación puede realizarse por análisis de imagen (utilización de microscopio o de cámara de fotos o de cámara numérica, principalmente), de un corte transversal de la cinta, dividiendo la superficie de la cinta impregnada por el polímero por la superficie total del producto (superficie impregnada más superficie de las porosidades). Con el fin de obtener una imagen de buena calidad, es preferible cubrir la cinta recortada en su sentido transversal en una resina de pulido estándar y pulir con un protocolo estándar lo que permite la observación de la muestra al microscopio con un aumento de 6 veces como mínimo.

Ventajosamente, la tasa de porosidad de dicho material fibroso preimpregnado está comprendida entre el 0 % y el 30 %, principalmente entre el 1 % y el 10 %, en particular entre el 1 % y el 5 %.

15 La tasa de porosidad corresponde a la tasa de porosidad cerrada y puede determinarse bien por microscopía electrónica, bien como la diferencia relativa entre la densidad teórica y la densidad experimental de dicho material fibroso preimpregnado tal como se describe en la parte de ejemplos de la presente invención.

Etapa de impregnación:

20 Un ejemplo de unidad de aplicación de un procedimiento de fabricación se describe en la solicitud internacional WO 2015/121583 y se representa en la figura 1, con la excepción del contenedor (denominado de otra forma contenedor de impregnación que, en el caso de la invención, comprende un lecho fluidizado equipado con una pieza tensora (figura 3) que puede ser un rodillo de compresión (figura 4)).

El rodillo de compresión puede ser fijo o rotatorio.

25 La etapa de impregnación del material fibroso se realiza por el paso de una o varias mechas en un dispositivo de impregnación en continuo, que comprende un contenedor (20), que comprende un lecho fluidizado (22) de polvo de polímero.

El polvo de polímero(s) o polímero se pone en suspensión en un gas G (aire, por ejemplo) introducido en el contenedor y que circula en el contenedor a través de una tolva 21. La o las mechas se ponen en circulación en este lecho fluidizado 22.

30 El contenedor puede tener cualquier forma, principalmente cilíndrica o paralelepípedica, en particular un paralelepípedo rectangular o un cubo, ventajosamente un paralelepípedo rectangular.

El contenedor puede ser un contenedor abierto o cerrado. Ventajosamente, es abierto. En el caso en el que el contenedor es cerrado, está equipado entonces con un sistema de hermeticidad para que el polvo de polímero no pueda salir de dicho contenedor.

35 Esta etapa de impregnación se efectúa, por lo tanto, por vía seca, es decir, que la matriz de polímero termoplástico está en forma de polvo, principalmente en suspensión en un gas, en particular aire, pero no puede estar en dispersión en un disolvente o en agua.

40 Cada mecha a impregnar se desenrolla de un dispositivo (10) con devanaderas (11) bajo la tracción engendrada por los cilindros (no representados). Preferentemente, el dispositivo (10) comprende una pluralidad de devanaderas (11), permitiendo cada devanadera desenrollar una mecha a impregnar. Así, es posible impregnar varias mechas de fibras simultáneamente. Cada devanadera (11) está provista de un freno (no representado) de manera que se aplica una tensión sobre cada mecha de fibras. En este caso, un módulo de alineamiento (12) permite disponer las mechas de fibras paralelamente las unas con las otras. De esta manera, las fibras no pueden ponerse en contacto las unas con las otras, lo que permite evitar una degradación mecánica de las fibras por frotamiento entre ellas.

45 La mecha de fibras o las mechas de fibras paralelas pasan entonces en un contenedor (20), que comprende en particular un lecho fluidizado (22), equipado con una pieza tensora que es un rodillo de compresión (23) en el caso de la figura 1. La mecha de fibras o las mechas de fibras paralelas vuelven a salir entonces del contenedor después de la impregnación después del control del tiempo de contacto en el polvo.

50 Los inventores han encontrado, por lo tanto, de manera inesperada que el control del tiempo de contacto en el polvo permitía impregnar el matriz fibroso con la matriz de polímero termoplástico, con una tasa de resina bien controlada y se manera homogénea.

Igualmente, han encontrado que gracias a la utilización de al menos un tensor, la impregnación mejoraba respecto a los procedimientos de la técnica anterior, en particular, la impregnación se hace a fondo.

Por pieza tensora, se debe entender cualquier sistema sobre el cual la mecha tiene la posibilidad de desplazarse en el contenedor. La pieza tensora puede tener cualquier forma a partir del momento en el que la mecha pueda desplazarse por encima.

Un ejemplo de pieza tensora, sin restringir la invención a la misma, se detalla en la figura 3.

5 Esta impregnación se realiza con el fin de permitir que el polvo de polímero penetre a fondo en la mecha de fibra y se adhiera a las fibras lo suficiente como para soportar el transporte de la mecha empolvada fuera del contenedor. La o las mechas preimpregnadas por el polvo, se dirigen entonces hacia un dispositivo de calandria calefactor, con la posibilidad de precalentamiento antes del calandrado y calentamiento eventual después del calandrado.

10 De manera facultativa, esta etapa de impregnación puede completarse con una etapa de recubrimiento de la mecha o de las mechas preimpregnadas, justo a la salida del contenedor (20) de impregnación por el polvo en lecho fluidizado (22), y justo antes de la etapa de conformado por calandrado. Para esto, la cámara de salida del contenedor (20) (lecho fluidizado 22) puede conectarse a un dispositivo de recubrimiento (30) que puede contener un cabezal transversal de recubrimiento, como se ha descrito igualmente en la patente EP0406067. El polímero de recubrimiento puede ser idéntico o diferente del polvo de polímero en el lecho fluidizado. Preferentemente, tiene la misma naturaleza.
15 Dicho recubrimiento permite no solamente completar la etapa de impregnación de las fibras para obtener una tasa volúmica final de polímero en la gama deseada y evitar la presencia en la superficie de la mecha preimpregnada, de una tasa de fibras localmente demasiado importante, que perjudicaría la soldadura de las cintas durante la fabricación de la pieza compuesta, principalmente para la obtención de materiales fibrosos denominados « listos para usar » de buena calidad, sino igualmente para mejorar los rendimientos del material compuesto obtenido.

20 El procedimiento de la invención, como se ha indicado anteriormente, se efectúa por vía seca con la exclusión de un procedimiento electrostático en carga voluntaria.

La expresión « en carga voluntaria » significa que se aplica una diferencia de potencial entre el material fibroso y el polvo. La carga está principalmente controlada y amplificada. Los granos de polvos impregnan entonces el material fibroso por atracción del polvo cargado al otro lado de la fibra. Se puede cargar eléctricamente, negativamente o positivamente, el polvo por diferentes medios (diferencia de potencial entre dos electrodos metálicos, frotamiento mecánico sobre partes metálicas etc ..) y cargar la fibra inversamente (positivamente o negativamente).
25

El procedimiento de la invención no excluye la presencia de cargas electrostáticas que podrían aparecer por frotamiento del material fibroso sobre los elementos de la unidad aplicada antes o a nivel del contenedor, pero que son en todo caso cargas involuntarias.

30 Ventajosamente, la tasa de fibras en dicho material fibroso impregnado está comprendida entre el 45 y el 65 % en volumen, preferentemente del 50 al 60 % en volumen, principalmente del 54 al 60 % en volumen.

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

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

35 Si el material fibroso, tal como la fibra de vidrio, presenta un apresto, puede efectuarse una etapa opcional de desapresto antes del paso del material fibroso en el contenedor. El término « apresto » designa los tratamientos de superficie aplicados a las fibras de refuerzo a la salida de la hilera (apresto textil) y sobre los tejidos (apresto plástico).

El apresto "textil" aplicado sobre los filamentos, a la salida de la hilera, consiste en depositar un agente de unión que asegura la cohesión de los filamentos entre ellos, disminuyendo la abrasión y facilitando las manipulaciones posteriores (tejido, drapeado, tricotado) y evitando la formación de cargas electrostáticas.

40 El apresto "plástico" o "acabado" aplicado sobre los tejidos consiste en depositar un agente de reticulación cuyos papeles son asegurar una unión físico-química entre las fibras y la resina y proteger la fibra de su entorno.

Ventajosamente, la tasa de fibras en dicho material fibroso impregnado está comprendida entre 50 y el 60 % en volumen, en particular entre el 54 y el 60 % en volumen.

45 Ventajosamente, el tiempo de contacto en el polvo está comprendido entre 0,01 s y 10 s, preferentemente entre 0,1 s y 5 s, y en particular entre 0,1 s y 3 s.

El tiempo de contacto del material fibroso en el polvo es esencial para la impregnación, principalmente a fondo, de dicho material fibroso.

Por debajo de 0,1 s, la impregnación no es buena a fondo.

50 Por encima de 10 s, la tasa de matriz de polímero que impregna el material fibroso es demasiado importante y las propiedades mecánicas del material fibroso preimpregnado serán malas.

Ventajosamente, el contenedor utilizado en el procedimiento de la invención comprende un lecho fluidizado y dicha etapa de impregnación se efectúa con un ensanchamiento simultáneo de dicha mecha o de dichas mechas entre la entrada y la salida del contenedor de dicho lecho fluidizado.

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

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

10 En función de la geometría del contenedor, la distancia entre la entrada y la salida de este se corresponde, por lo tanto, con el diámetro en el caso del cilindro, al lado en el caso de un cubo o con la anchura o la longitud en el caso de un paralelepípedo rectangular. El ensanchamiento consiste en singularizar al máximo cada filamento que constituye dicha mecha de los otros filamentos que le rodean en su espacio más próximo. Corresponde a la expansión transversal de la mecha.

15 En otros términos, la expansión transversal o la anchura de la mecha aumenta entre la entrada del lecho fluidizado (o del contenedor que comprende el lecho fluidizado) y la salida del lecho fluidizado (o del contenedor que comprende el lecho fluidizado) y permite así una preimpregnación mejorada, principalmente a fondo, del material fibroso.

El lecho fluidizado puede ser abierto o cerrado, en particular es abierto.

Ventajosamente, el lecho fluidizado comprende al menos una pieza tensora, estando dicha mecha o dichas mechas en contacto con una parte o la totalidad de la superficie de dicha al menos una pieza tensora.

20 La figura 3 detalla un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) con una pieza tensora, regulable en altura (82).

25 La mecha (81a) corresponde a la mecha antes de la impregnación que está en contacto con una parte o la totalidad de la superficie de dicha al menos una pieza tensora y se desplaza, por lo tanto, parcialmente o totalmente en la superficie de la pieza tensora (82), estando sumergido dicho sistema (82) en el lecho fluidizado donde se efectúa la impregnación. Dicha mecha vuelve a salir entonces del contenedor (81b) después del control del tiempo de contacto en el polvo.

Dicha mecha (81a) puede estar o no en contacto con el borde del contenedor (83a) que puede ser un rodillo rotativo o fijo o un borde paralelepípedo.

Ventajosamente, dicha mecha (81a) está o no en contacto con el borde del contenedor (83a).

Ventajosamente, el borde del contenedor (83b) es un rodillo, principalmente cilíndrico y rotativo.

30 Dicha mecha (81b) puede estar o no en contacto con el borde del contenedor (83b) que puede ser un rodillo, principalmente cilíndrico y rotativo o fijo, o un borde paralelepípedo.

Ventajosamente, dicha mecha (81b) está en contacto con el borde del contenedor (83b). Ventajosamente, el borde del contenedor (83b) es un rodillo, principalmente cilíndrico y rotativo.

35 Ventajosamente, dicha mecha (81a) está en contacto con el borde del contenedor (83a) y el borde del contenedor (83b) es un rodillo, principalmente cilíndrico y rotativo y dicha mecha (81b) está en contacto con el borde del contenedor (83b), y el borde del contenedor (83b) es un rodillo, principalmente cilíndrico y rotativo.

Ventajosamente, dicha pieza tensora es perpendicular a la dirección de dicha mecha o de dichas mechas.

Ventajosamente, dicho ensanchamiento de dicha mecha o de dichas mechas se efectúa al menos al nivel de dicha al menos una pieza tensora.

40 El ensanchamiento de la mecha se efectúa, por lo tanto, principalmente a nivel de la pieza tensora, pero puede efectuarse igualmente a nivel del o de los bordes del contenedor si hay contacto entre la mecha y dicho borde.

En otro modo de realización, dicha al menos una pieza tensora es un rodillo de compresión de forma convexa, cóncava o cilíndrica.

45 La forma convexa es favorable para el ensanchamiento mientras que la forma cóncava es desfavorable para el ensanchamiento, aunque, no obstante, este se efectúa.

La expresión « rodillo de compresión » significa que la mecha que se desplaza se apoya parcialmente o totalmente sobre la superficie de dicho rodillo de compresión, lo que induce el ensanchamiento de dicha mecha.

Ventajosamente, dicho al menos un rodillo de compresión tiene forma cilíndrica y el porcentaje de ensanchamiento de dicha mecha o de dichas mechas entre la entrada y la salida de dicho lecho fluidizado está comprendido entre el 1 %

y el 400 %, preferentemente entre el 30 % y el 400 % preferentemente entre el 30 % y el 150 %, preferentemente entre el 50 % y el 150 %.

El ensanchamiento es función del material fibroso utilizado. Por ejemplo, el ensanchamiento de un material de fibra de carbono es mucho más importante que el de una fibra de lino.

- 5 El ensanchamiento también es función del número de fibras en la mecha, de su diámetro medio y de su cohesión según el apresto.

El diámetro de dicho al menos un rodillo de compresión está comprendido entre 3 mm y 500 mm, preferentemente 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.

- 10 Ventajosamente, el rodillo de compresión es cilíndrico y no acanalado y en particular es metálico.

Cuando la pieza tensora es al menos un rodillo de compresión, según una primera variante, un solo rodillo de compresión está presente en el lecho fluidizado y dicha impregnación se efectúa a nivel del ángulo α_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.

- 15 El ángulo α_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 el polvo va a concentrarse, lo que da lugar así a un « efecto de esquina » que con el ensanchamiento simultáneo de la mecha por dicho rodillo de compresión permite una impregnación sobre una anchura más importante de mecha y, por lo tanto, una impregnación mejorada en comparación con las técnicas de la técnica anterior mejorada. El acoplamiento con el tiempo de contacto controlado permite entonces una impregnación a fondo.

- 20 Ventajosamente, el ángulo α_1 está comprendido entre 0 y 89°, preferentemente 5° y 85°, preferentemente 5° y 45°, preferentemente 5° y 30°.

- 25 No obstante, un ángulo α_1 comprendido entre 0 y 5° es susceptible de engendrar riesgos de sollicitación mecánica, lo que dará lugar a daños en las fibras y un ángulo α_1 comprendido entre 85° y 89° no crea un esfuerzo mecánico suficiente como para crear « el efecto de esquina ».

Un valor del ángulo α_1 igual a 0° corresponde, por lo tanto, a una fibra vertical. Es muy evidente que la altura del rodillo de compresión cilíndrico es regulable permitiendo así poder posicionar la fibra verticalmente.

No se apartaría del marco de la invención si la pared del contenedor estuviera perforada para poder permitir la salida de la mecha.

- 30 Ventajosamente, el borde del contenedor (83a) está equipado con un rodillo, principalmente cilíndrico y rotativo sobre el cual se desplaza dicha mecha o dichas mechas dando lugar así a un ensanchamiento previo.

Ventajosamente, uno o varios tensores están presentes aguas arriba del contenedor que comprende el lecho fluidizado a nivel del cual o de los cuales se inicia el ensanchamiento.

- 35 Ventajosamente, el ensanchamiento se inicia a nivel de o de dichos tensores definidos anteriormente y se continúa a nivel del borde del contenedor (83a).

El ensanchamiento es entonces máximo después del paso a nivel del o de los rodillos de compresión.

La figura 4 describe un modo de realización, sin estar limitado al mismo, con un solo rodillo de compresión, con un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) en el cual un solo rodillo de compresión cilíndrico está presente y que muestra el ángulo α_1 .

- 40 Las flechas a nivel de la fibra indican el sentido de desplazamiento de la fibra.

Ventajosamente, el nivel de dicho polvo en dicho lecho fluidizado está al menos situado a mitad de altura de dicho rodillo de compresión.

- 45 Es muy evidente que « el efecto de esquina » provocado por el ángulo α_1 favorece la impregnación sobre una cara, pero el ensanchamiento de dicha mecha obtenido gracias al rodillo de compresión también permite tener una impregnación sobre la otra cara de dicha mecha. Dicho de otra manera, dicha impregnación está favorecida sobre una cara de dicha mecha o de dichas mechas a nivel del ángulo α_1 formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho al menos un rodillo de compresión R_1 y la tangente vertical al rodillo de compresión R_1 , pero el ensanchamiento también permite impregnar la otra cara.

El ángulo α_1 es tal como se ha definido anteriormente.

- Según una segunda variante, cuando la pieza tensora es al menos un rodillo de compresión, entonces dos rodillos de compresión R_1 y R_2 están en dicho lecho fluidizado y dicha impregnación se efectúa a nivel del ángulo α_1 formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión R_1 y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión R_1 y/o a nivel del ángulo α_2 formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión R_2 y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión R_2 , precediendo dicho rodillo de compresión R_1 a dicho rodillo de compresión R_2 y pudiendo pasar dicha mecha o dichas mechas por encima (figura 5 y 6) o por debajo (figura 7 y 8) del rodillo R_2 .
- 5 Ventajosamente, los dos rodillos de compresión tienen una forma idéntica o diferente y se elige entre una forma convexa, cóncava o cilíndrica.
- 10 Ventajosamente, los dos rodillos de compresión son idénticos y cilíndricos no acanalados y en particular metálicos.
- El diámetro de los dos rodillos de compresión también puede ser idéntico o diferente y es tal como se ha definido anteriormente.
- Ventajosamente, el diámetro de los dos rodillos de compresión es idéntico.
- 15 Los dos rodillos de compresión R_1 y R_2 pueden estar al mismo nivel uno respecto al otro y respecto al fondo del contenedor (figuras 6 y 7) o desplazados uno respecto al otro y respecto al fondo del contenedor, siendo la altura del rodillo de compresión R_1 superior o inferior a la del rodillo de compresión R_2 respecto al fondo del contenedor (figuras 5 y 8).
- Ventajosamente, cuando los dos rodillos están a alturas diferentes y la mecha pasa por encima del rodillo R_2 , entonces α_2 está comprendido entre 0 y 90°.
- 20 Ventajosamente, dicha impregnación se efectúa, por lo tanto, a nivel del ángulo α_1 formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión R_1 y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión sobre una cara de dicha mecha y a nivel del ángulo α_2 formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión R_2 y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión R_2 sobre la cara opuesta de dicha mecha que se obtiene pasando por encima del rodillo R_2 .
- 25 Ventajosamente, dicha mecha en este modo de realización está sujeta a un ensanchamiento a nivel de cada ángulo α_1 y α_2 .
- La figura 6 describe un modo de realización, sin estar limitado al mismo, con dos rodillos de compresión R_1 y R_2 , precediendo R_1 a R_2 , con un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) en el cual están presentes los dos rodillos de compresión cilíndricos, al mismo nivel y uno al lado del otro, y muestran el caso en el que dicha o dichas mechas vuelven a salir entre dichos rodillos de compresión R_1 y R_2 .
- 30 En este caso, el ángulo α_2 es igual a 0 y dicha o dichas mechas pasan por encima del rodillo R_2 .
- Las flechas a nivel de la fibra indican el sentido de desplazamiento de la fibra.
- De manera alternativa, dicha mecha o dichas mechas se desplazan en la entrada entre dichos rodillos de compresión R_1 y R_2 y vuelven a salir después de haber estado en contacto con una parte o la totalidad de la superficie de dicho rodillo de compresión R_2 .
- 35 Ventajosamente, dicha mecha o dichas mechas están en contacto en la entrada con una parte o la totalidad de la superficie de dicho rodillo de compresión R_1 y vuelven a salir al exterior del rodillo de compresión R_2 después de haber estado en contacto con una parte o la totalidad de la superficie de dicho rodillo de compresión R_2 , bajo el rodillo R_2 , siendo el ángulo α_2 formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión R_2 y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión R_2 . En este caso, el ángulo $\alpha_2 = 90^\circ$.
- 40 Dicha impregnación se efectúa, por lo tanto, a nivel del ángulo α_1 formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión R_1 y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión sobre una cara de dicha mecha y a nivel del ángulo α_2 formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión R_2 y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión R_2 sobre la misma cara de dicha mecha, pero el ensanchamiento también permite impregnar la otra cara.
- 45 Ventajosamente, dicha mecha en este modo de realización está sujeta a un ensanchamiento a nivel de cada ángulo α_1 y α_2 .
- La figura 7 presenta un ejemplo de modo de realización con dos rodillos de compresión R_1 y R_2 al mismo nivel uno respecto al otro.
- 50 Según otro modo de realización de la segunda variante, cuando dos rodillos de compresión están presentes, entonces la distancia entre los dos rodillos de compresión R_1 y R_2 está comprendida entre 0,15 mm y la longitud equivalente a la dimensión máxima del contenedor, preferentemente comprendida entre 10 mm y 50 mm y la diferencia de altura

- entre los dos rodillos de compresión R_1 y R_2 está comprendida entre 0 y la altura correspondiente a la altura máxima del contenedor sustraída de los diámetros de los dos rodillos de compresión, preferentemente comprendida entre 0,15 mm y la altura correspondiente a la altura máxima del contenedor sustraída de los diámetros de los dos rodillos de compresión, más preferentemente a una diferencia de altura comprendida entre 10 mm y 300 mm, siendo R_2 el rodillo de compresión superior.
- 5 Ventajosamente, cuando dos rodillos de compresión están presentes y al mismo nivel uno respecto al otro, el nivel de dicho polvo en dicho lecho fluidizado está al menos situado a la mitad de la altura de dichos dos rodillos de compresión.
- La figura 8 describe un modo de realización, sin estar limitado al mismo, con dos rodillos de compresión R_1 y R_2 , precediendo R_1 a R_2 , con un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) en el cual están presentes dos rodillos de compresión cilíndricos a niveles diferentes y que muestran el ángulo α_1 y α_2 .
- 10 El diámetro de los rodillos de compresión R_1 y R_2 se presenta como idéntico en las figuras 5, 6, 7 y 8, pero el diámetro de cada rodillo de compresión cilíndrico puede ser diferente, pudiendo ser el diámetro del rodillo de compresión R_1 superior o inferior al del rodillo de compresión R_2 en la gama tal como se ha definido anteriormente.
- Ventajosamente, el diámetro de los dos rodillos de compresión es idéntico.
- 15 No se apartaría del marco de la invención si el rodillo de compresión R_1 fuera superior al rodillo de compresión R_2 .
- Según una tercera variante, cuando dos rodillos de compresión están presentes y a niveles diferentes, entonces al menos un tercer rodillo de compresión R_3 está además presente y situado entre los rodillos de compresión R_1 y R_2 en el sentido de la altura (figura 9).
- 20 Ventajosamente, dicha mecha o dichas mechas están en contacto de entrada con una parte o la totalidad de la superficie de dicho rodillo de compresión R_1 , después con una parte o la totalidad de la superficie de dicho rodillo de compresión R_3 y vuelven a salir después de haber estado en contacto con una parte o la totalidad de la superficie de dicho rodillo de compresión R_2 .
- Ventajosamente, dicha impregnación se efectúa sobre una cara de dicha mecha o de dichas mechas a nivel del ángulo α_1 formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho al menos un rodillo de compresión R_1 y la tangente vertical al rodillo de compresión R_1 , así como a nivel del ángulo α_3 formado por dicha mecha o dichas mechas y la tangente vertical al rodillo de compresión R_3 y sobre la otra cara a nivel del ángulo α_2 formado por dicha mecha o dichas mechas y la tangente vertical al rodillo de compresión R_2 .
- 25 Ventajosamente, cuando dos rodillos de compresión están presentes a niveles diferentes y cuando al menos un tercer rodillo de compresión R_3 está además presente, entonces el ángulo α_2 formado por dicha mecha o dichas mechas entre la entrada de dicho al menos un rodillo de compresión R_2 y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión R_2 , está comprendido entre 180° y 45° , en particular entre 120° y 60° .
- Ventajosamente, el ángulo α_3 está comprendido entre 0° y 180° , ventajosamente entre 45° y 135° .
- La figura 9 describe un modo de realización, sin estar limitado al mismo, con un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) con dos rodillos de compresión R_1 y R_2 , precediendo R_1 a R_2 , y un tercer rodillo de compresión R_3 y mostrando los ángulos α_1 , α_2 y α_3 .
- 35 El diámetro de los rodillos de compresión R_1 , R_2 y R_3 se presenta como idéntico en la figura 9, pero el diámetro de cada rodillo de compresión cilíndrico puede ser diferente, o dos rodillos de compresión pueden tener el mismo diámetro y el tercero un diámetro diferente superior o inferior en la gama tal como se ha definido anteriormente.
- Ventajosamente, el diámetro de los tres rodillos de compresión es idéntico.
- 40 Ventajosamente, en esta tercera variante, se efectúa un segundo control del ensanchamiento de dicha mecha o de dichas mechas a nivel del rodillo de compresión R_3 y se efectúa un tercer control del ensanchamiento a nivel del rodillo de compresión R_3 .
- El tiempo de contacto en esta tercera variante es tal como se ha definido anteriormente.
- Ventajosamente, en esta tercera variante, el nivel de dicho polvo en dicho lecho fluidizado está al menos situado a mitad de altura de dicho rodillo de compresión R_2 .
- 45 No se apartaría del marco de la invención si en esta tercera variante, dicha mecha o dichas mechas están en contacto de entrada con una parte o la totalidad de la superficie de dicho rodillo de compresión R_1 , después con una parte o la totalidad de la superficie de dicho rodillo de compresión R_2 y vuelven a salir después de haber estado en contacto con una parte o la totalidad de la superficie de dicho rodillo de compresión R_3 .

Según un modo de realización ventajoso, la presente invención se refiere a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente caracterizado por que se utiliza una sola matriz de polímero termoplástico y el polvo de polímero termoplástico es fluidizable.

5 El término « fluidizable » significa que el flujo de aire aplicado al lecho fluidizado está comprendido entre el flujo mínimo de fluidización (Umf) y el flujo mínimo de burbujeo (Umf) tal como se representa en la figura 16.

Por debajo del flujo mínimo de fluidización, no hay fluidización, las partículas de polvo de polímero caen en el lecho y no están más en suspensión y el procedimiento según la invención no puede funcionar.

Por encima del flujo mínimo de burbujeo, las partículas de polvo se levantan y la composición del lecho fluidizado constante no puede mantenerse constante.

10 Ventajosamente, el diámetro en volumen D90 de las partículas está comprendido entre 50 y 500 μm , ventajosamente entre 120 y 300 μm .

Ventajosamente, el diámetro en volumen D10 de las partículas está comprendido entre 5 y 200 μm , ventajosamente entre 35 y 100 μm .

15 Ventajosamente, el diámetro en volumen de las partículas de polvo está comprendido en la relación D90/D10, o sea comprendido entre 1,5 y 50, ventajosamente entre 2 y 10.

Según la invención, el diámetro medio D50 en volumen de las partículas de polvo de polímero termoplástico está comprendido entre 30 y 300 μm , principalmente entre 50 y 200 μm , más particularmente entre 70 y 200 μm .

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

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

El « D90 » corresponde al valor al 90 % de la curva acumulada de la distribución granulométrica en volumen.

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

25 Según otro modo de realización del procedimiento según la invención, está presente una fileta antes del contenedor que comprende un lecho fluidizado para el control de la tensión de dicha mecha o de dichas mechas a la entrada del contenedor que comprende un lecho fluidizado.

Opcionalmente, en el procedimiento según la invención, están presentes uno o varios tensores después del contenedor que comprende el lecho fluidizado.

Etapa de conformado

30 Desde su salida del contenedor (20), en particular que comprende un lecho fluidizado (22), la mecha (las mechas paralelas) preimpregnadas, eventualmente recubiertas con polímero fundido, se someten a conformado de cinta única unidireccional o de una pluralidad de cintas unidireccionales paralelas, mediante un dispositivo de calandrado en continuo que comprende una o varias calandrias calefactoras.

De manera ventajosa, las calandrias calefactoras del dispositivo de calandrado se acoplan a medios de calentamiento rápido que permiten calentar el material no solamente en superficie sino igualmente a fondo.

35 La mecha ensanchada a la salida del contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) se retrae bajo el efecto del calentamiento, lo que contribuye a insertar el polímero fundido entre las fibras de la mecha, permitiendo así reducir la porosidad de dicha mecha y favorecer una impregnación, principalmente a fondo, de dicha mecha.

40 La coerción mecánica de las calandrias acopladas a estos medios de calentamiento rápido, permite eliminar la presencia de porosidades y repartir de manera homogénea el polímero, principalmente cuando el material fibroso es un material denominado « listo para usar ».

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

45 Para poder realizar una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales, es decir tantas cintas como mechas paralelas preimpregnadas, pasadas en el lecho fluidizado, las calandrias calefactoras, referenciadas (51), (52), (53) en el esquema de la Figura 1, comprenden ventajosamente una pluralidad de gorjas (73) de calandrado, en conformidad con el número de cintas. Este número de gorjas puede llegar, por ejemplo, hasta 200. Un sistema de control SYST permite además regular la presión y/o la separación E entre los rodillos (71), (75) de la calandria (70), de manera que se controla el grosor de las cintas. Una de dichas calandrias (70) se esquematiza en la Figura 2 descrita más adelante.

El dispositivo de calandrado comprende al menos una calandria calefactora (51). Preferentemente, comprende varias calandrias calefactoras (51), (52), (53) montadas en paralelo y/o en serie respecto al sentido de desplazamiento de las mechas de fibras.

5 En particular, la etapa de calandrado sucesivo se efectúa de manera progresiva con presiones entre los rodillos que son crecientes (en el sentido de desplazamiento del procedimiento) y/o una separación entre los rodillos que decrece (en el sentido de desplazamiento del procedimiento).

El hecho de tener varias calandrias en serie permite compactar el material y reducir la tasa de porosidades en el material y disminuir su tasa. Esta pluralidad de calandrias es, por lo tanto, importante cuando se desea realizar materiales fibrosos denominados « listos para usar ».

10 El hecho de tener varias calandrias en paralelo permite aumentar el número de mechas preimpregnadas.

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

De manera ventajosa, cada calandria (51), (52), (53) del dispositivo está acoplada a un dispositivo de calentamiento rápido (41), (42), (43), situado antes y/o después de cada calandria, con el fin de transmitir rápidamente la energía térmica al material y perfeccionar la impregnación de las fibras por el polímero fundido. El dispositivo de calentamiento rápido puede elegirse, por ejemplo, entre los dispositivos siguientes: un dispositivo microondas o de inducción, un dispositivo infrarrojo IR o láser u otro dispositivo que permita un contacto directo con la fuente de calor tal como un dispositivo con llama o un gas caliente. Un dispositivo microondas o por inducción es muy ventajoso, en particular cuando está acoplado a la presencia de nanocargas carbonadas en el polímero o mezcla de polímeros porque las nanocargas carbonadas amplifican el efecto del calentamiento y lo transmiten hasta el fondo del material.

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

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, el calentamiento por microondas como para el sistema de calentamiento de dicha calandria calefactora.

30 De manera facultativa, una etapa posterior consiste en bobinar la o las cintas preimpregnadas y someterlas a conformado. Para esto, la unidad (100) de aplicación del procedimiento comprende un dispositivo de bobinado (60) que contiene tantas bobinas (61) como cintas, asignándose una bobina (61) a cada cinta. En general, está previsto un repartidor (62) para desviar las cintas preimpregnadas hacia sus bobinas (61) respectivas, evitando que las cintas se toquen con el fin de evitar cualquier degradación. La Figura 2 esquematiza el detalle de las gorjas (73) de una calandria (70) vista en corte. 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 dentada (72), mientras 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 el uno contra el otro, permite definir las dimensiones de las gorjas (73), y principalmente su grosor ep y la anchura l. Cada gorja (73) está prevista para alojar una mecha de fibras que se presiona y se calienta entre los rodillos. Las mechas se transforman en cintas unidireccionales paralelas cuyo grosor y anchura están calibradas por las gorjas (73) de las calandrias. Cada calandria comprende ventajosamente una pluralidad de gorjas cuyo número puede ir hasta 200, de manera que se realizan tantas cintas como gorjas y mechas preimpregnadas hay. El dispositivo de calandrado comprende además un dispositivo central, referenciado SYST en la Figura 1, pilotado por un programa de ordenador provisto a este efecto, que permite regular simultáneamente la presión y/o la separación de los rodillos de calandrado de todas las calandrias de la unidad 100.

La o las cintas unidireccionales así fabricadas presentan una anchura l y un grosor ep adaptados para un depósito por un robot en la fabricación de piezas en tres dimensiones, sin necesidad de ser cortadas a la buena anchura. La anchura de la o las cintas está comprendida ventajosamente entre 5 y 400 mm, preferentemente entre 5 y 50 mm, y de manera aún más preferida entre 5 y 15 mm.

El procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado que se ha descrito permite, por lo tanto, realizar materiales fibrosos preimpregnados con una gran productividad, permitiendo una impregnación homogénea de las fibras y el control y la reproducibilidad de la porosidad, permitiendo así el control y la reproducibilidad de los rendimientos del artículo compuesto final pretendido. La impregnación homogénea alrededor de las fibras y la ausencia de porosidades están aseguradas por la etapa de impregnación en el contenedor por el control del tiempo de contacto en dicho polvo, principalmente un contenedor que comprende un lecho fluidizado, y « efecto esquina », acoplado con el ensanchamiento simultáneo de la mecha a nivel del o de los rodillos de compresión. Los materiales obtenidos son productos semiacabados en forma de cintas calibradas en grosor y en anchura, y que presentan una baja porosidad.

El procedimiento permite, por lo tanto, realizar cintas calibradas de material fibroso, adaptadas para la fabricación de piezas compuestas en tres dimensiones, por depósito automático de dichas cintas mediante un robot.

5 Ventajosamente, el polímero termoplástico de cinta obtenido con el procedimiento según la invención se selecciona entre los polímeros amorfos cuya temperatura de transición vítrea es tal que $T_g \geq 80^\circ\text{C}$ y/o entre los polímeros semicristalinos cuya temperatura de fusión $T_f \geq 150^\circ\text{C}$.

Ventajosamente, dicho polímero termoplástico es:

10 - una poliamida alifática elegida entre la poliamida 6 (PA-6), la poliamida 11 (PA-11), la poliamida 12 (PA-12), la poliamida 66 (PA-66), la poliamida 46 (PA-46), la poliamida 610 (PA-610), la poliamida 612 (PA-612), la poliamida 1010 (PA-1010), la poliamida 1012 (PA-1012), las mezclas de las mismas y las copoliamidas de las mismas, en particular 1010/11, 1010/12 etc...

15 - una poliamida aromática, modificada eventualmente por unidades de urea, en particular una poliftalamida, principalmente una poliamida semiaromática de fórmula X/YAr, tal como las descritas en EP1505099, principalmente 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), con a representando el número de átomos de carbono de la diamina y b representando el número de átomos de carbono del diácido, estando cada uno de a y b comprendidos entre 4 y 36, ventajosamente entre 9 y 18;

X.T designa un resto obtenido a partir de la policondensación de una diamina en Cx y del ácido tereftálico, con x representando el número de átomos de carbono de la diamina en Cx, estando x comprendido entre 6 y 36, ventajosamente entre 9 y 18,

20 principalmente una poliamida de fórmula A/6T, A/9T, A/10T o A/11T, siendo A tal como se ha definido anteriormente, en particular, una poliamida PA 6/6T, 66/6T, 6I/6T, PA11/10T, 11/6T/10T, MXDT/10T o MPMDT/10T, BACT/10T, aramida, y los copolímeros en bloque, principalmente poliamida/poliéster (PEBA).

Ventajosamente, el material fibroso de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es de fibra de carbono.

25 Ventajosamente, el polímero termoplástico de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es una poliamida semiaromática, elegida principalmente entre PA11, PA12, PA 11/1010, PA 12/1010, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T y PA BACT/10T y el material fibroso de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es de fibra de carbono.

30 Ventajosamente, dicha cinta cuyo polímero termoplástico es una poliamida elegida entre PA11, PA12, PA 11/1010, PA 12/1010, PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T y PA BACT/10T se utiliza para la aeronáutica civil o militar o el automóvil.

Ventajosamente, el polímero termoplástico de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es PEKK.

Ventajosamente, el material fibroso de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es de fibra de carbono.

Ventajosamente, el polímero termoplástico de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es PEKK y el material fibroso de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es de fibra de carbono.

35 Ventajosamente, el polímero termoplástico de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es PEI.

Ventajosamente, el material fibroso de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es de fibra de carbono.

Ventajosamente, el polímero termoplástico de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es PEI y el material fibroso de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es de fibra de carbono.

40 Ventajosamente, el polímero termoplástico de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es una mezcla de PEKK y PEI, preferentemente del 90-10 % al 60-40 %, en particular del 90-10 % al 70-30 % en peso.

Ventajosamente, el material fibroso de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es de fibra de carbono.

Ventajosamente, el polímero termoplástico de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es una mezcla de PEKK y PEI y el material fibroso de cinta obtenido con el procedimiento según la invención es de fibra de carbono.

45 Según otro aspecto, la presente invención se refiere a la utilización de cinta de material fibroso preimpregnado, tal como se ha definido anteriormente, en la fabricación de piezas compuestas en tres dimensiones.

50 Ventajosamente, dicha fabricación de dichas piezas compuestas se refiere a los campos de los transportes, en particular, automóvil, del petróleo y del gas, en particular en alta mar, del almacenamiento de gas, aeronáutica civil o militar, náutica, ferroviario; de las energías renovables, en particular eólica, hidráulica, los dispositivos de almacenamiento de energía, los paneles solares; los paneles de protección térmica; los deportes y el ocio, la sanidad y médica, la balística con piezas para armas o misiles, la seguridad y la electrónica.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a una pieza compuesta en tres dimensiones, caracterizada porque resulta de la utilización de al menos una cinta unidireccional de material fibroso preimpregnado tal como se ha definido anteriormente.

Modos de realización ventajosos del procedimiento de la invención

5 Ventajosamente, el material fibroso se elige entre la fibra de carbono y la fibra de vidrio.

Ventajosamente, el polímero termoplástico utilizado para impregnar la fibra de carbono se elige entre una poliamida, principalmente una poliamida alifática tal como PA 11, PA 12, PA 11/1010 o PA 12/1010, o una poliamida semiaromática, en particular una PA 11/10T, una PA 11/6T/10T, una PA MXDT/10T o una PA MPMDT/10T, o PA BACT/10T, una PEKK y una PEI o una mezcla de las mismas.

10 Ventajosamente, el polímero termoplástico utilizado para impregnar la fibra de vidrio se elige entre una poliamida, principalmente una poliamida alifática tal como PA 11, PA 12, una PA 11/1010 o PA 12/1010, o una poliamida semiaromática, en particular una PA 11/10T, una PA 11/6T/10T, una PA MXDT/10T, una PA MPMDT/10T, o PA BACT/10T, una PEEK, PEKK y una PEI o una mezcla de las mismas.

15 Ventajosamente, la tasa de fibras en dicho material fibroso, constituido por fibra de carbono o de vidrio, impregnado está comprendida entre el 45 y el 65 % en volumen, preferentemente entre el 50 y el 60 % en volumen, en particular entre el 54 y el 60 %. en volumen.

La tabla I siguiente reagrupa los modos de realización ventajosos según el procedimiento de la invención efectuado en un contenedor que comprende un lecho fluidizado para una mecha de fibra de carbono o de fibra de vidrio con uno o varios rodillo(x) de compresión cilíndrico(s) no acanalados:

20

Modo de realización nº	Material fibroso (fibra de...)	Polímero	Número de rodillos de compresión	Tiempo de contacto (s)	Ángulo α_1 (°)
1	Carbono	Poliamida	1	0,1 a 5	5 a 85
2	Carbono	Poliamida	1	0,1 a 5	5 a 45
3	Carbono	Poliamida	1	0,1 a 5	5 a 30
4	Carbono	Poliamida	1	0,1 a 3	5 a 85
5	Carbono	Poliamida	1	0,1 a 3	5 a 45
6	Carbono	Poliamida	1	0,1 a 3	5 a 30
7	Carbono	Poliamida	2	0,1 a 5	5 a 85
8	Carbono	Poliamida	2	0,1 a 5	5 a 45
9	Carbono	Poliamida	2	0,1 a 5	5 a 30
10	Carbono	Poliamida	2	0,1 a 3	5 a 85
11	Carbono	Poliamida	2	0,1 a 3	5 a 45
12	Carbono	Poliamida	2	0,1 a 3	5 a 30
13	Carbono	Poliamida	3	0,1 a 5	5 a 85
14	Carbono	Poliamida	3	0,1 a 5	5 a 45
15	Carbono	Poliamida	3	0,1 a 5	5 a 30
16	Carbono	Poliamida	3	0,1 a 3	5 a 85
17	Carbono	Poliamida	3	0,1 a 3	5 a 45
18	Carbono	Poliamida	3	0,1 a 3	5 a 30
19	Carbono	PEKK	1	0,1 a 5	5 a 85

ES 2 812 723 T3

20	Carbono	PEKK	1	0,1 a 5	5 a 45
21	Carbono	PEKK	1	0,1 a 5	5 a 30
22	Carbono	PEKK	1	0,1 a 3	5 a 85
23	Carbono	PEKK	1	0,1 a 3	5 a 45
24	Carbono	PEKK	1	0,1 a 3	5 a 30
25	Carbono	PEKK	2	0,1 a 5	5 a 85
26	Carbono	PEKK	2	0,1 a 5	5 a 45
27	Carbono	PEKK	2	0,1 a 5	5 a 30
28	Carbono	PEKK	2	0,1 a 3	5 a 85
29	Carbono	PEKK	2	0,1 a 3	5 a 45
30	Carbono	PEKK	2	0,1 a 3	5 a 30
31	Carbono	PEKK	3	0,1 a 5	5 a 85
32	Carbono	PEKK	3	0,1 a 5	5 a 45
33	Carbono	PEKK	3	0,1 a 5	5 a 30
34	Carbono	PEKK	3	0,1 a 3	5 a 85
35	Carbono	PEKK	3	0,1 a 3	5 a 45
36	Carbono	PEKK	3	0,1 a 3	5 a 30
37	Carbono	PEI	1	0,1 a 5	5 a 85
38	Carbono	PEI	1	0,1 a 5	5 a 45
39	Carbono	PEI	1	0,1 a 5	5 a 30
40	Carbono	PEI	1	0,1 a 3	5 a 85
41	Carbono	PEI	1	0,1 a 3	5 a 45
42	Carbono	PEI	1	0,1 a 3	5 a 30
43	Carbono	PEI	2	0,1 a 5	5 a 85
44	Carbono	PEI	2	0,1 a 5	5 a 45
45	Carbono	PEI	2	0,1 a 5	5 a 30
46	Carbono	PEI	2	0,1 a 3	5 a 85
47	Carbono	PEI	2	0,1 a 3	5 a 45
48	Carbono	PEI	2	0,1 a 3	5 a 30
49	Carbono	PEI	3	0,1 a 5	5 a 85
50	Carbono	PEI	3	0,1 a 5	5 a 45
51	Carbono	PEI	3	0,1 a 5	5 a 30
52	Carbono	PEI	3	0,1 a 3	5 a 85
53	Carbono	PEI	3	0,1 a 3	5 a 45
54	Carbono	PEI	3	0,1 a 3	5 a 30

ES 2 812 723 T3

55	Carbono	PEI	1	0,1 a 5	5 a 85
56	Carbono	PEI	1	0,1 a 5	5 a 45
57	Carbono	PEI	1	0,1 a 5	5 a 30
58	Carbono	PEI	1	0,1 a 3	5 a 85
59	Carbono	PEI	1	0,1 a 3	5 a 45
60	Carbono	PEI	1	0,1 a 3	5 a 30
61	Carbono	PEI	2	0,1 a 5	5 a 85
62	Carbono	PEI	2	0,1 a 5	5 a 45
63	Carbono	PEI	2	0,1 a 5	5 a 30
64	Carbono	PEI	2	0,1 a 3	5 a 85
65	Carbono	PEI	2	0,1 a 3	5 a 45
66	Carbono	PEI	2	0,1 a 3	5 a 30
67	Carbono	PEI	3	0,1 a 5	5 a 85
68	Carbono	PEI	3	0,1 a 5	5 a 45
69	Carbono	PEI	3	0,1 a 5	5 a 30
70	Carbono	PEI	3	0,1 a 3	5 a 85
71	Carbono	PEI	3	0,1 a 3	5 a 45
72	Carbono	PEI	3	0,1 a 3	5 a 30
73	Vidrio	Poliamida	1	0,1 a 5	5 a 85
74	Vidrio	Poliamida	1	0,1 a 5	5 a 45
75	Vidrio	Poliamida	1	0,1 a 5	5 a 30
76	Vidrio	Poliamida	1	0,1 a 3	5 a 85
77	Vidrio	Poliamida	1	0,1 a 3	5 a 45
78	Vidrio	Poliamida	1	0,1 a 3	5 a 30
79	Vidrio	Poliamida	2	0,1 a 5	5 a 85
80	Vidrio	Poliamida	2	0,1 a 5	5 a 45
81	Vidrio	Poliamida	2	0,1 a 5	5 a 30
82	Vidrio	Poliamida	2	0,1 a 3	5 a 85
83	Vidrio	Poliamida	2	0,1 a 3	5 a 45
84	Vidrio	Poliamida	2	0,1 a 3	5 a 30
85	Vidrio	Poliamida	3	0,1 a 5	5 a 85
86	Vidrio	Poliamida	3	0,1 a 5	5 a 45
87	Vidrio	Poliamida	3	0,1 a 5	5 a 30
88	Vidrio	Poliamida	3	0,1 a 3	5 a 85
89	Vidrio	Poliamida	3	0,1 a 3	5 a 45

ES 2 812 723 T3

90	Vidrio	Poliamida	3	0,1 a 3	5 a 30
91	Vidrio	PEKK	1	0,1 a 5	5 a 85
92	Vidrio	PEKK	1	0,1 a 5	5 a 45
93	Vidrio	PEKK	1	0,1 a 5	5 a 30
94	Vidrio	PEKK	1	0,1 a 3	5 a 85
95	Vidrio	PEKK	1	0,1 a 3	5 a 45
96	Vidrio	PEKK	1	0,1 a 3	5 a 30
97	Vidrio	PEKK	2	0,1 a 5	5 a 85
98	Vidrio	PEKK	2	0,1 a 5	5 a 45
99	Vidrio	PEKK	2	0,1 a 5	5 a 30
100	Vidrio	PEKK	2	0,1 a 3	5 a 85
101	Vidrio	PEKK	2	0,1 a 3	5 a 45
102	Vidrio	PEKK	2	0,1 a 3	5 a 30
103	Vidrio	PEKK	3	0,1 a 5	5 a 85
104	Vidrio	PEKK	3	0,1 a 5	5 a 45
105	Vidrio	PEKK	3	0,1 a 5	5 a 30
106	Vidrio	PEKK	3	0,1 a 3	5 a 85
107	Vidrio	PEKK	3	0,1 a 3	5 a 45
108	Vidrio	PEKK	3	0,1 a 3	5 a 30
109	Vidrio	PEI	1	0,1 a 5	5 a 85
110	Vidrio	PEI	1	0,1 a 5	5 a 45
111	Vidrio	PEI	1	0,1 a 5	5 a 30
112	Vidrio	PEI	1	0,1 a 3	5 a 85
113	Vidrio	PEI	1	0,1 a 3	5 a 45
114	Vidrio	PEI	1	0,1 a 3	5 a 30
115	Vidrio	PEI	2	0,1 a 5	5 a 85
116	Vidrio	PEI	2	0,1 a 5	5 a 45
117	Vidrio	PEI	2	0,1 a 5	5 a 30
118	Vidrio	PEI	2	0,1 a 3	5 a 85
119	Vidrio	PEI	2	0,1 a 3	5 a 45
120	Vidrio	PEI	2	0,1 a 3	5 a 30
121	Vidrio	PEI	3	0,1 a 5	5 a 85
122	Vidrio	PEI	3	0,1 a 5	5 a 45
123	Vidrio	PEI	3	0,1 a 5	5 a 30
124	Vidrio	PEI	3	0,1 a 3	5 a 85

125	Vidrio	PEI	3	0,1 a 3	5 a 45
126	Vidrio	PEI	3	0,1 a 3	5 a 30
127	Vidrio	PEI	1	0,1 a 5	5 a 85
128	Vidrio	PEI	1	0,1 a 5	5 a 45
129	Vidrio	PEI	1	0,1 a 5	5 a 30
130	Vidrio	PEI	1	0,1 a 3	5 a 85
131	Vidrio	PEI	1	0,1 a 3	5 a 45
132	Vidrio	PEI	1	0,1 a 3	5 a 30
133	Vidrio	PEI	2	0,1 a 5	5 a 85
134	Vidrio	PEI	2	0,1 a 5	5 a 45
135	Vidrio	PEI	2	0,1 a 5	5 a 30
136	Vidrio	PEI	2	0,1 a 3	5 a 85
137	Vidrio	PEI	2	0,1 a 3	5 a 45
138	Vidrio	PEI	2	0,1 a 3	5 a 30
139	Vidrio	PEI	3	0,1 a 5	5 a 85
140	Vidrio	PEI	3	0,1 a 5	5 a 45
141	Vidrio	PEI	3	0,1 a 5	5 a 30
142	Vidrio	PEI	3	0,1 a 3	5 a 85
143	Vidrio	PEI	3	0,1 a 3	5 a 45
144	Vidrio	PEI	3	0,1 a 3	5 a 30

Tabla I

En los modos de realización que comprenden PEKK o PEI, el PEKK puede estar mezclado con PEI y el PEI puede estar mezclado con PEKK en las proporciones definidas anteriormente.

- 5 Ventajosamente, en las composiciones de la tabla I definidas anteriormente en las cuales están presentes dos rodillos de compresión en el lecho fluidizado, el rodillo R₂ está por encima del rodillo R₁ respecto al fondo del contenedor, en particular H₂-H₁ está comprendido entre 1 cm y 30 cm, preferentemente entre 1 y 10 cm, en particular entre 1 cm y 3 cm, principalmente aproximadamente 2 cm y el ángulo α₂ está comprendido entre 0 y 90°, en particular entre 25 y 45°C, en particular entre 25 y 35° y la mecha pasa por encima de R₂.

Estos modos de realización corresponden a la figura 5.

- 10 Ventajosamente, en las composiciones de la tabla I definidas anteriormente en las cuales están presentes dos rodillos de compresión en el lecho fluidizado, el rodillo R₂ está por encima del rodillo R₁ respecto al fondo del contenedor, en particular H₂-H₁ está comprendido entre 1 cm y 30 cm, principalmente aproximadamente 2 cm y el ángulo α₂ está comprendido entre 90 y 180°C, en particular entre 115 y 135°, principalmente entre 115 y 125°, y la mecha pasa por debajo de R₂.

15 **Descripción de las figuras**

La Figura 1 presenta un esquema de una unidad de aplicación del procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado según la invención.

La Figura 2 presenta un esquema en corte de dos rodillos constitutivos de una calandria tal como la utilizada en la unidad de la Figura 1.

- 20 La figura 3 detalla un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) con una pieza tensora, regulable en altura (82). El borde de la entrada del contenedor está equipado con un rodillo rotativo 83a sobre el cual se desliza

la mecha 81a y el borde de la salida del contenedor está equipado con un rodillo rotativo 83b sobre el cual se desplaza la mecha 81b.

5 La figura 4 presente describe un modo de realización con un solo rodillo de compresión, con un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) en el cual está presente un solo rodillo de compresión cilíndrico y que muestra el ángulo α_1 .

Las flechas a nivel de la fibra indican el sentido de desplazamiento de la fibra.

10 La figura 5 presenta un modo de realización, sin estar limitado al mismo, con dos rodillos de compresión R_1 y R_2 , precediendo R_1 a R_2 , con un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) en el cual están presentes los dos rodillos de compresión cilíndricos a alturas diferentes con respecto al fondo del contenedor (R_2 a una altura H_2 por encima de R_1 a una altura H_1) y que muestran el ángulo α_1 y α_2 .

Las flechas a nivel de la mecha de fibra indican el sentido de desplazamiento de la mecha.

La figura 6 presenta un ejemplo de modo de realización con un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) en el cual los dos rodillos de compresión R_1 y R_2 son cilíndricos, al mismo nivel uno con respecto al otro y uno al lado del otro y que muestran el ángulo α_1 , y el ángulo $\alpha_2 = 0^\circ$ y la mecha que pasa entre los 2 rodillos).

15 La figura 7 presenta un ejemplo de modo de realización con un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) en el cual los dos rodillos de compresión R_1 y R_2 son cilíndricos, al mismo nivel uno con respecto al otro y uno al lado del otro y que muestran el ángulo α_1 , y el ángulo $\alpha_2 = 90^\circ$ y la mecha que pasa por debajo de R_2 .

20 La figura 8 presenta un ejemplo de modo de realización con un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) en el cual están presentes dos rodillos de compresión cilíndricos R_1 y R_2 , precediendo R_1 a R_2 , a niveles diferentes y que muestran el ángulo α_1 y α_2 y la mecha pasa bajo el rodillo R_2 .

La figura 9 presenta un modo de realización con un contenedor (20) que comprende un lecho fluidizado (22) con dos rodillos de compresión R_1 y R_2 , precediendo R_1 a R_2 , y un rodillo de compresión R_3 y que muestran los ángulos α_1 , α_2 y α_3 .

25 La figura 10 presenta una foto tomada con microscopio electrónico de barrido de una vista en corte de una mecha de fibra de carbono ¼" Fibra carbono Toray, 12K T700S M0E impregnada por un polvo de poliamida PA11/6T/10T de $D50 = 100 \mu\text{m}$ según el procedimiento descrito en WO 2015/121583 (después de calandrado).

El procedimiento según WO 2015/121583 hace aparecer una ausencia de homogeneidad en varios lugares de la mecha preimpregnada esquematizados por las flechas blancas.

30 La figura 11 presenta una foto tomada con microscopio electrónico de barrido de una vista en corte de una mecha de fibra de carbono ¼" (6,35 mm) (fibra Toray, 12K T700S M0E) impregnada por un polvo de poliamida PA MPMDT/10T de $D50 = 115 \mu\text{m}$ según el procedimiento de la invención (tal como se describe en el ejemplo 2, después de calandrado).

El análisis de la imagen proporciona una tasa de porosidad del 5 % excluyendo los bordes de la cinta.

35 La figura 12 presenta una foto tomada con microscopio electrónico de barrido de una vista en corte de una mecha de fibra de carbono ¼" (6,35 mm) (fibra Toray, 12K T700) impregnada por un polvo de poliamida PA 11/6T/10T de $D50 = 132 \mu\text{m}$ según el procedimiento de la invención (tal como se describe en el ejemplo 2, después de calandrado).

La figura 13 presenta una foto tomada con microscopio electrónico de barrido de una vista en corte de una mecha de fibra de vidrio 3B HiPer Tex 2400 tex, impregnada por un polvo de poliamida PA 11 de $D50 = 120 \mu\text{m}$ según el procedimiento de la invención (tal como se describe en el ejemplo 3, antes de calandrado).

40 La figura 14 presenta una foto tomada con microscopio electrónico de barrido de una vista en corte de una mecha de fibra de vidrio 3B HiPer Tex 2400 tex, impregnada por un polvo de poliamida PA 11/6T/10T de $D50 = 132 \mu\text{m}$ según el procedimiento de la invención (tal como se describe en el ejemplo 3, después de calandrado).

45 La figura 15 presenta una foto tomada con binocular de una vista en corte de una mecha de fibra de carbono ½" (12,7 mm) (SGL grado AA, 50K) impregnada por un polvo de poliamida MPMDT/10T de $D50 = 115 \mu\text{m}$ según el procedimiento de la invención (tal como se describe en el ejemplo 4, después de calandrado).

La figura 16 presenta la fluidización en función del flujo de aire. El flujo de aire aplicado al lecho fluidizado debe estar comprendido entre el flujo mínimo de fluidización (U_{mf}) y el flujo mínimo de burbujeo (U_{mf})

La figura 17 presenta la impregnación de fibras de lino por PA11 ($D50 = 15$ a $34 \mu\text{m}$) obtenida por vía fundida como ejemplo comparativo con el procedimiento de la invención (el ejemplo 3).

La figura 18 presenta la impregnación de fibras de carbono Toray T700 S 24K 60E por MPMDT/10T (D50= 115 µm) obtenida por vía fundida como ejemplo comparativo con el procedimiento de la invención (el ejemplo 3).

Los ejemplos siguientes ilustran de forma no limitativa el alcance de la invención.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo):

- 5 Una mecha de fibra de carbono de 12K, se impregnó con PA 11/6T/10T tal como se describe en WO 2015/121583.
D50=100µM.

Resultados:

Los resultados se presentan en la figura 10 y muestran una ausencia de homogeneidad en varios lugares de la mecha preimpregnada esquematizados por las flechas blancas.

10 **Ejemplo 2: modo operativo general de impregnación de un material fibroso (fibra de carbono) por un polvo de poliamida en lecho fluidizado con un solo rodillo**

Se efectuó el modo operativo siguiente:

- Un rodillo de compresión cilíndrico en el contenedor (L= 500 mm, l= 500 mm, H= 600 mm), diámetro 25 mm.
- Tiempo de contacto de 0,3 seg en el polvo

- 15 - Ángulo α_1 de 25°

- Ensanchamiento aproximadamente del 100 % (es decir, una anchura multiplicada por 2) para una mecha de fibra de carbono de carbono 1/4" (6,35 mm) Toray, 12K T700S M0E

- D50 =115 µm, (D10=49 µm, D90= 207 µm) para el polvo de MPMDT/10T

- D50 =132 µm, (D10=72 µm y D90= 225 µm) para el polvo de 11/6T/10T.

- 20 - borde del contenedor equipado con un rodillo fijo.

El material fibroso (mecha de fibra de carbono 1/4") se preimpregnó con diferentes poliamidas (MPMDT/10T y PA 11/6T/10T de granulometría definida anteriormente) según este modo operativo y se presentan en las figuras 11 y 12. La figura 11 corresponde a MPMDT/10T, la figura 12 a PA 11/6T/10T.

- 25 Esto demuestra la eficacia del procedimiento de impregnación por un polvo seco en lecho fluidizado con un rodillo de compresión y control del tiempo de contacto en el polvo.

Ejemplo 3: modo operativo general de impregnación de un material fibroso (fibra de vidrio) por un polvo de poliamida (PA11 y 11/6T/10T) en lecho fluidizado con un solo rodillo

Se efectuó el modo operativo siguiente:

- Un rodillo fijo de compresión en el contenedor diámetro 6 mm.

- 30 - Tiempo de contacto de aproximadamente 5 seg

- Ángulo α_1 de 45°

- D50 del polvo de PA11 de 120 µm (D10=60 µm y D90= 210 µm).

D50 del polvo de PA11/6T/10T de 132 µm (D10=60 µm y D90= 210 µm).

- Borde del contenedor equipado con un rodillo fijo.

- 35 El material fibroso (mecha de fibra de vidrio 2400 tex) se preimpregnó con diferentes poliamidas (PA11 y 11/6T/10T) según este modo operativo y se presentan en las figuras 13 y 14. La figura 13 corresponde a PA11 y la figura 14 a PA 11/6T/10T.

Esto demuestra la eficacia del procedimiento de impregnación por un polvo seco en lecho fluidizado con un rodillo de compresión y control del tiempo de contacto en el polvo.

- 40 **Ejemplo 4: modo operativo general de impregnación de un material fibroso por un polvo de poliamida en lecho fluidizado con dos rodillos**

- Dos rodillos de compresión cilíndricos con una diferencia de altura $H_2 - H_1 = 2$ cm, en el contenedor ($L = 500$ mm, $l = 500$, $H = 600$), teniendo los dos un diámetro de 25 mm. Distancia de los rodillos de aproximadamente 1 cm (tal como se representan en la figura 5).

- Tiempo de contacto de 2 seg en el polvo

5 - Ángulo α_1 de 25° y ángulo α_2 de 30°

- Ensanchamiento aproximadamente del 100 % (es decir, una anchura multiplicada por 2) para una mecha de fibra de carbono 1/2" (12,7 mm) SGL grado AA

- D50 del polvo de $98,9 \mu\text{m}$.

- borde del contenedor equipado con un rodillo rotativo.

10 El material fibroso (mecha de fibra de carbono 1/2") preimpregnado por una poliamida MPMDT/10T se preparó según este modo operativo y se presenta en la figura 15 (vista binocular).

La tasa de impregnación es del 40 %.

Esto demuestra la eficacia del procedimiento de impregnación por un polvo seco en lecho fluidizado con dos rodillos de compresión y control del tiempo de contacto en el polvo.

15 **Ejemplo 5: Determinación de la tasa de porosidad por análisis de imagen**

La porosidad se determinó por análisis de imagen sobre una mecha de fibra de carbono 1/2" (12,7 mm) impregnada con MPMDT/10T. Es del 5 %.

Ejemplo 6: Determinación de la tasa de porosidad como la diferencia relativa entre la densidad teórica y la densidad experimental (método general)

20 a) Los datos requeridos son:

- La densidad de la matriz termoplástica

- La densidad de las fibras

- El gramaje del refuerzo:

• masa lineal (g/m) por ejemplo para una cinta 1/4 de pulgada (6,35 mm) (obtenida de un solo remo)

25 • masa de superficie (g/m²) por ejemplo para una cinta más ancha o un tejido

b) Mediciones a realizar:

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

Las mediciones a realizar son:

- La dimensión de las muestras tomadas:

30 o Longitud (si la masa lineal es conocida).

o Longitud y anchura (si la masa de superficie es conocida).

- La densidad experimental de las muestras tomadas:

o Mediciones de masa en el aire y en el agua.

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

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

Determinación de la tasa de fibras másica teórica:

a) Determinación de la tasa de fibras másica teórica:

$$\%M_{f_{th}} = \frac{m_l \cdot L}{M_{e_{air}}}$$

Con

m_l la masa lineal de la cinta,

L la longitud de la muestra y

$M_{e_{air}}$ la masa de la muestra medida en el aire.

- 5 Se supone que la variación de la tasa másica de fibras está ligada directamente a una variación de la tasa de matriz sin tener en cuenta la variación de la cantidad de las fibras en el refuerzo.

b) Determinación de la densidad teórica:

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

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

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

c) Evaluación de la porosidad:

La porosidad es entonces la diferencia relativa entre la densidad teórica y la densidad experimental.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un material fibroso preimpregnado que comprende un material fibroso en fibras continuas y al menos una matriz de polímero termoplástico, realizándose dicho material fibroso preimpregnado en una cinta única unidireccional o en una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales y comprendiendo dicho procedimiento una etapa de impregnación, en particular a fondo y homogénea, de dicho material fibroso que se presenta en forma de una mecha (81a) o de varias mechas paralelas por dicha al menos una matriz de polímero termoplástico que se presenta en forma de polvo, efectuándose dicha etapa de impregnación por vía seca en un contenedor (20) y efectuándose el control de la tasa de dicha al menos una matriz de polímero termoplástico en dicho material fibroso por el control del tiempo de contacto de dicho material fibroso en el polvo, con la exclusión de cualquier procedimiento electrostático en carga voluntaria, estando comprendido el diámetro medio D50 en volumen de las partículas de polvo de polímero termoplástico entre 30 y 300 μm , principalmente entre 50 y 200 μm , más particularmente entre 70 y 200 μm , comprendiendo dicho contenedor (20) un lecho fluidizado (22) que comprende al menos una pieza tensora (82), efectuándose dicha etapa de impregnación con el ensanchamiento simultáneo de dicha mecha (81a) o de dichas mechas entre la entrada y la salida de dicho lecho fluidizado (22) y estando en contacto dicha mecha (81a) o dichas mechas con una parte o la totalidad de la superficie de dicha al menos una pieza tensora (82).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la tasa de fibras en dicho material fibroso impregnado está comprendida entre el 45 y el 65 % en volumen, preferentemente entre el 50 y el 60 % en volumen, principalmente entre el 54 y el 60 %.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el tiempo de contacto en el polvo está comprendido entre 0,01 s y 10 s, preferentemente entre 0,1 s y 5 s, y en particular entre 0,1 s y 3 s
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicho ensanchamiento de dicha mecha (81a) o de dichas mechas se efectúa al menos a nivel de dicha al menos una pieza tensora (82).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicha al menos una pieza tensora (82) es un rodillo de compresión de forma convexa, cóncava o cilíndrica.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho al menos un rodillo de compresión es de forma cilíndrica y el porcentaje de ensanchamiento de dicha mecha (81a) o de dichas mechas entre la entrada y la salida de dicho lecho fluidizado está comprendido entre el 1 % y el 400 %, preferentemente entre el 30 % y el 400 % preferentemente entre el 30 % y el 150 %, preferentemente entre el 50 % y el 150 %.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que un solo rodillo de compresión está presente en el lecho fluidizado (22) y dicha impregnación se efectúa a nivel del ángulo α_1 formado por dicha mecha (81a) o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el ángulo α_1 está comprendido entre 0 y 89°, preferentemente 5° y 85°, preferentemente 5° y 45°, preferentemente 5° y 30°.
9. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que dos rodillos de compresión R₁ y R₂ están presentes en dicho lecho fluidizado (22) y dicha impregnación se efectúa a nivel del ángulo α_1 formado por dicha mecha (81a) o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión R₁ y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión y/o a nivel del ángulo α_2 formado por dicha mecha (81a) o dichas mechas entre la entrada de dicho rodillo de compresión R₂ y la tangente vertical a dicho rodillo de compresión R₂, precediendo dicho rodillo de compresión R₁ (en el sentido de desplazamiento del procedimiento) a dicho rodillo de compresión R₂ y pudiendo pasar dicha mecha (81a) o dichas mechas por encima o por debajo del rodillo R₂.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que los dos rodillos de compresión R₁ y R₂ están distantes 0,15 mm a la longitud equivalente a la dimensión máxima del contenedor (20), preferentemente distantes entre 10 mm y 50 mm y por que la diferencia de altura entre los dos rodillos de compresión R₁ y R₂ está comprendida entre 0 y la altura correspondiente a la altura máxima del contenedor (20) sustraída de los diámetros de los dos rodillos de compresión, preferentemente comprendida entre 0,15 mm y la altura correspondiente a la altura máxima del contenedor (20) sustraída de los diámetros de los dos rodillos de compresión, más preferentemente a una diferencia de altura comprendida entre 10 mm y 300 mm, siendo R₂ el rodillo de compresión superior.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que se utiliza una sola matriz de polímero termoplástico y el polvo del polímero termoplástico es fluidizable.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que comprende además una etapa de conformado de dicha mecha (81a) o de dichas mechas paralelas de dicho material fibroso impregnado, por calandrado mediante al menos una calandria (51, 52, 53) calefactora en forma de cinta única unidireccional o de una pluralidad de cintas paralelas unidireccionales conteniendo, en este último caso, dicha calandria calefactora una pluralidad de gorjas (73) de calandrado, preferentemente hasta 200 gorjas de calandrado, en conformidad con el número de dichas cintas y con una presión y/o una separación entre los rodillos de dicha calandria regulados por un sistema controlador.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que la etapa de calandrado se realiza mediante una pluralidad de calandrias (51, 52, 53) calefactoras, montadas en paralelo y/o en serie respecto al sentido de desplazamiento de las mechas (81a) de fibras.
- 5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado por que dicha (o dichas) calandria(s) calefactora(s) (51, 52, 53) comprende(n) un sistema de calentamiento integrado por inducción o por microondas, preferentemente por microondas, acoplado a la presencia de cargas carbonadas en dicho polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos.
- 10 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por que dicha (o dichas) calandria(s) calefactora(s) (51, 52, 53) está(n) acoplada(s) 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 carbonadas en dicho polímero o en dicha mezcla de polímeros, o un dispositivo de calentamiento infrarrojos IR, o Láser o por contacto directo con otra fuente de calor como una llama o un gas caliente.
- 15 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que dicha o dichas etapas de impregnación se completan por una etapa de recubrimiento de dicha mecha (81a) única o de dicha pluralidad de mechas paralelas después de la impregnación por el polvo, realizándose dicha etapa de recubrimiento antes de dicha etapa de calandrado, por un polímero termoplástico fundido, pudiendo ser idéntico o diferente de dicho polímero en forma de polvo en lecho fluidizado (22), teniendo preferentemente dicho polímero fundido la misma naturaleza que dicho polímero en forma de polvo en lecho fluidizado (22), preferentemente efectuándose dicho recubrimiento por extrusión con cabezal transversal respecto a dicha mecha (81a) única o a dicha pluralidad de mechas paralelas.
- 20 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que dicho polímero termoplástico comprende además cargas carbonadas, en particular negro de carbono o nanocargas carbonadas, preferentemente elegidas entre nanocargas carbonadas, en particular grafenos y/o nanotubos de carbono y/o nanofibrillas de carbono o sus mezclas.
- 25 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que dicho polímero termoplástico comprende además polímeros de cristales líquidos o poli(tereftalato de butileno) ciclado, o mezclas que los contienen como aditivos.
- 30 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que dicho al menos polímero termoplástico se selecciona entre: las poli(aril éter cetona)s (PAEK), en particular la poli(éter éter cetona) (PEEK); las poliaril éter cetona cetona (PAEKK), en particular la poli(éter cetona cetona) (PEKK); las poliéter-imidas (PEI) aromáticas; las poliaril sulfonas, en particular las polifenileno sulfonas (PPSU); los poliarilsulfuros, en particular los polifenileno sulfuros (PPS); las poliamidas (PA), en particular poliamidas aromáticas modificadas eventualmente por unidades de urea; las PEBA, los poliacrilatos en particular el polimetacrilato de metilo (PMMA); las poliolefinas, en particular el polipropileno, el ácido poliláctico (PLA), el alcohol polivinílico (PVA), y los polímeros fluorados en particular el polifluoruro de vinilideno (PVDF) o el politetrafluoroetileno (PTFE) o el policlorotrifluoroetileno (PCTFE); y sus mezclas, principalmente una mezcla de PEKK y de PEI, preferentemente del 90-10 % en peso al 60-40 % en peso, en particular del 90-10 % en peso al 70-30 % en peso.
- 35 20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que dicho al menos polímero termoplástico es un polímero cuya temperatura de transición vítrea es tal como $T_g \geq 80^\circ\text{C}$ o un polímero semicristalino cuya temperatura de fusión $T_f \geq 150^\circ\text{C}$.
- 40 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado por que dicho material fibroso comprende fibras continuas seleccionadas entre las fibras de carbono, de vidrio, de carburo de silicio, de basalto, de sílice, las fibras naturales en particular de lino o de cáñamo, de lignina, de bambú, de sisal, de seda, o celulósicas en particular de viscosa, o fibras termoplásticas amorfas 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 superior a 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 superior a la T_g de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es amorfo o superior a la T_f de dicho polímero o de dicha mezcla de polímeros cuando este último es semicristalino, o una mezcla de dos o de varias de dichas fibras, preferentemente una mezcla de fibras de carbono, de vidrio o de carburo de silicio, en particular fibras de carbono.
- 45 50 22. Cinta unidireccional de material fibroso preimpregnado, en particular cinta enrollada en una bobina, caracterizada por que se obtiene por un procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 21.
- 55 23. Cinta según la reivindicación 22, caracterizada por que tiene una anchura (l) y grosor (ep) adaptados para un depósito por un robot en la fabricación de piezas en tres dimensiones, sin necesidad de ser cortadas, y preferentemente una anchura (l) de al menos 5 mm y que puede llegar hasta 400 mm, preferentemente comprendida entre 5 y 50 mm, y de manera aún más preferida comprendida entre 5 y 15 mm

24. Cinta según una de las reivindicaciones 22 o 23, caracterizada por que el polímero termoplástico es una poliamida elegida entre principalmente una poliamida alifática tal como PA 11, PA 12, 11/1010 o 12/1010, o una poliamida semiaromática elegida entre PA 11/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/10T y PA BACT/10T.
- 5 25. Utilización del procedimiento tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 1 a 21, para la fabricación de cintas calibradas adaptadas a la fabricación de piezas compuestas en tres dimensiones, por depósito automático de dichas cintas mediante un robot.
26. Utilización de la cinta de material fibrosos preimpregnado, tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 22 a 24, en la fabricación de piezas compuestas en tres dimensiones.
- 10 27. Utilización según la reivindicación 26, caracterizada por que dicha fabricación de dichas piezas compuestas se refiere a los campos de los transportes, en particular, automóvil, del petróleo y del gas, en particular en alta mar, del almacenamiento de gas, aeronáutica civil o militar, náutica, ferroviario; de las energías renovables, en particular eólica, hidráulica, los dispositivos de almacenamiento de energía, los paneles solares; los paneles de protección térmica; los deportes y el ocio, la sanidad y médica, la balística con piezas para armas o misiles, la seguridad y la electrónica.
- 15 28. Pieza compuesta en tres dimensiones, caracterizada por que es el resultado de la utilización de al menos una cinta unidireccional de material fibroso preimpregnado tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 22 a 24.

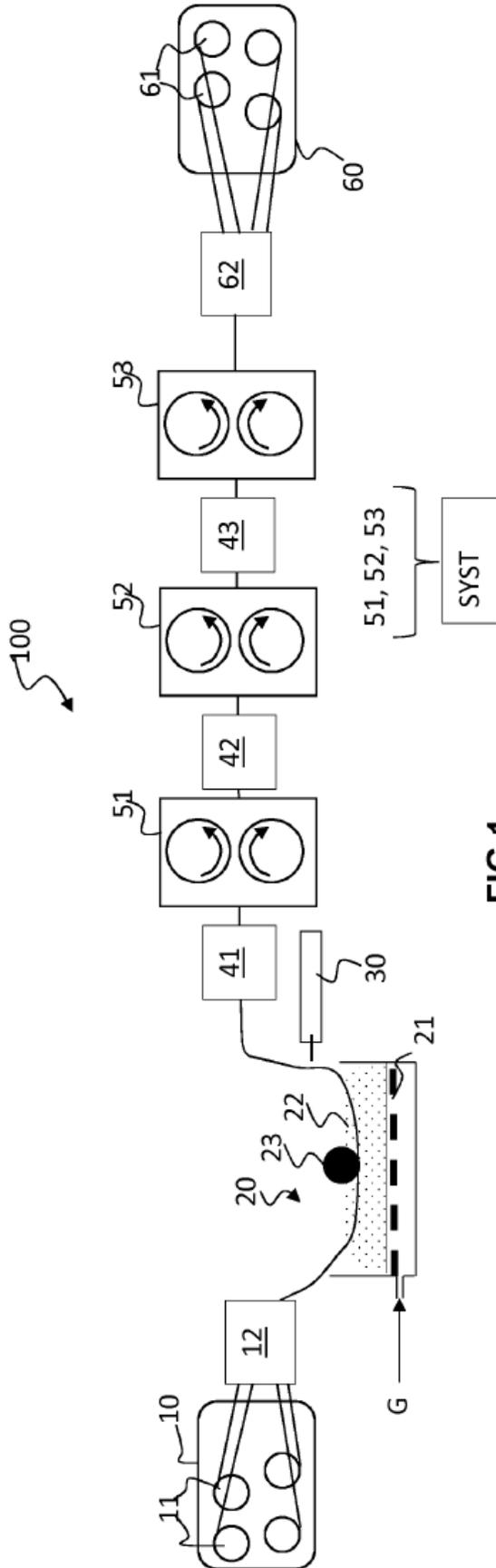


FIG. 1

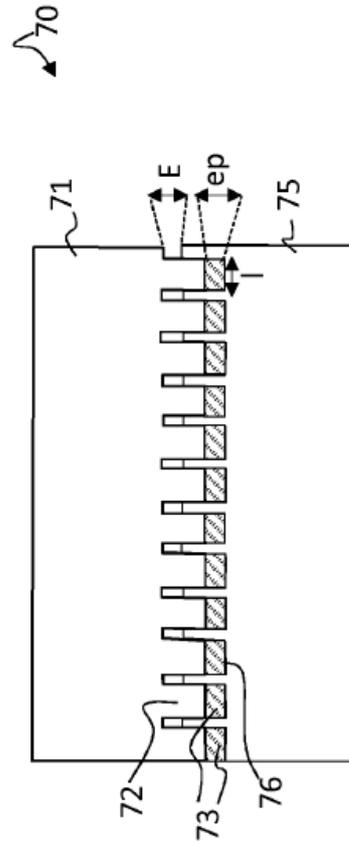


FIG. 2

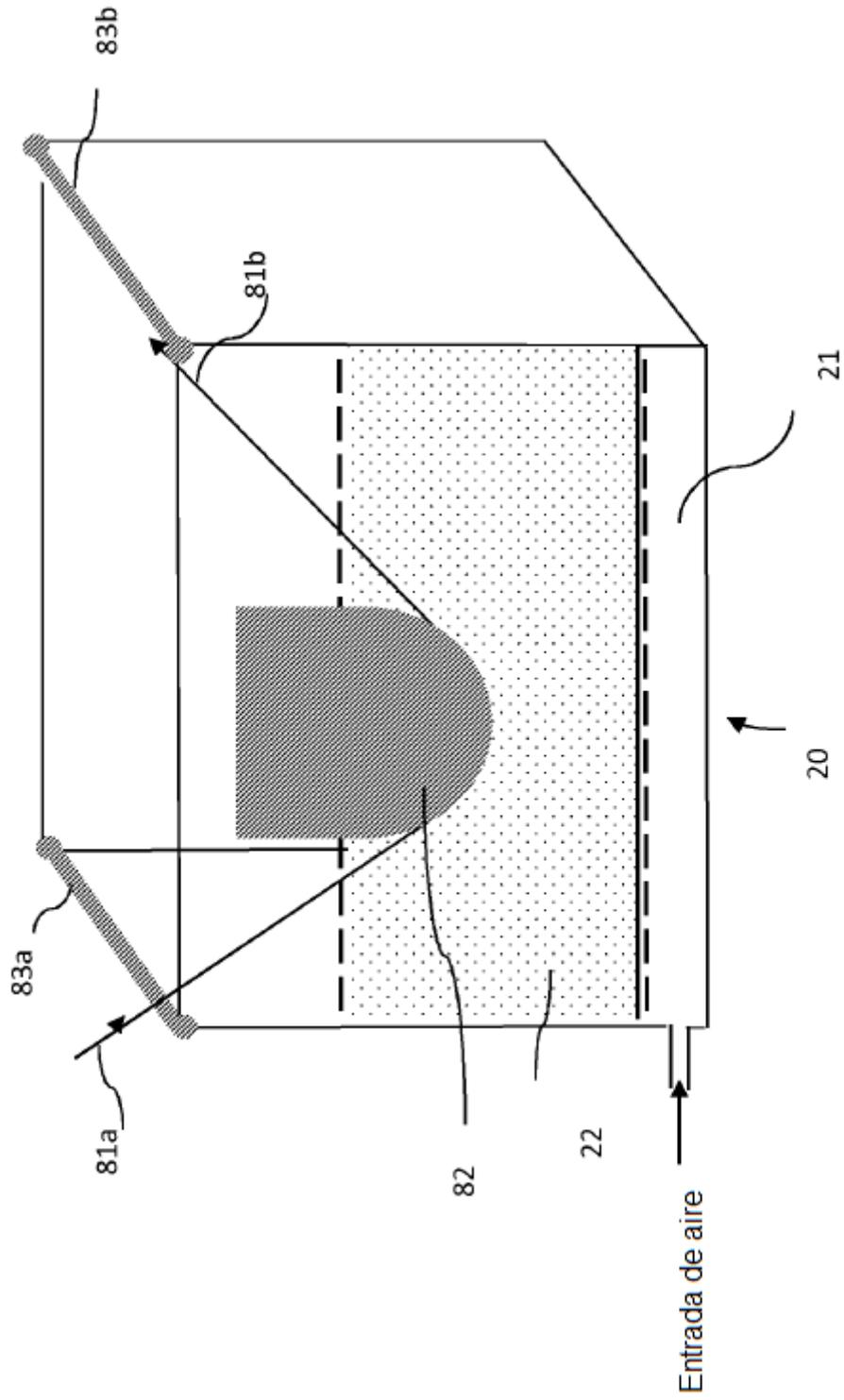


FIG. 3

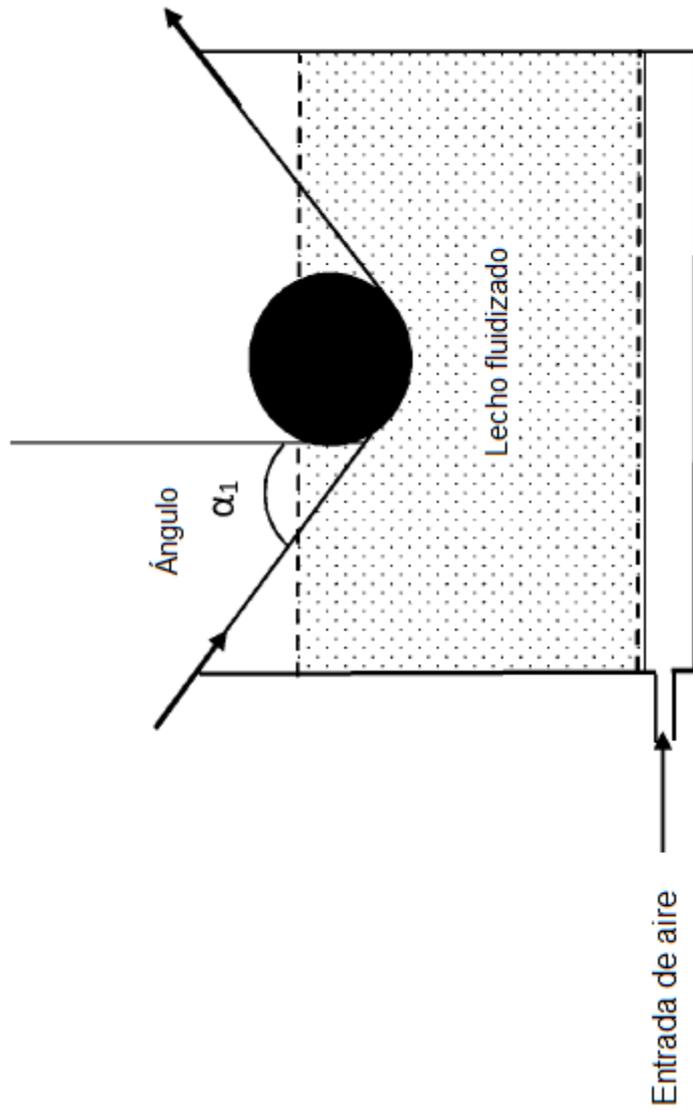


FIG.4

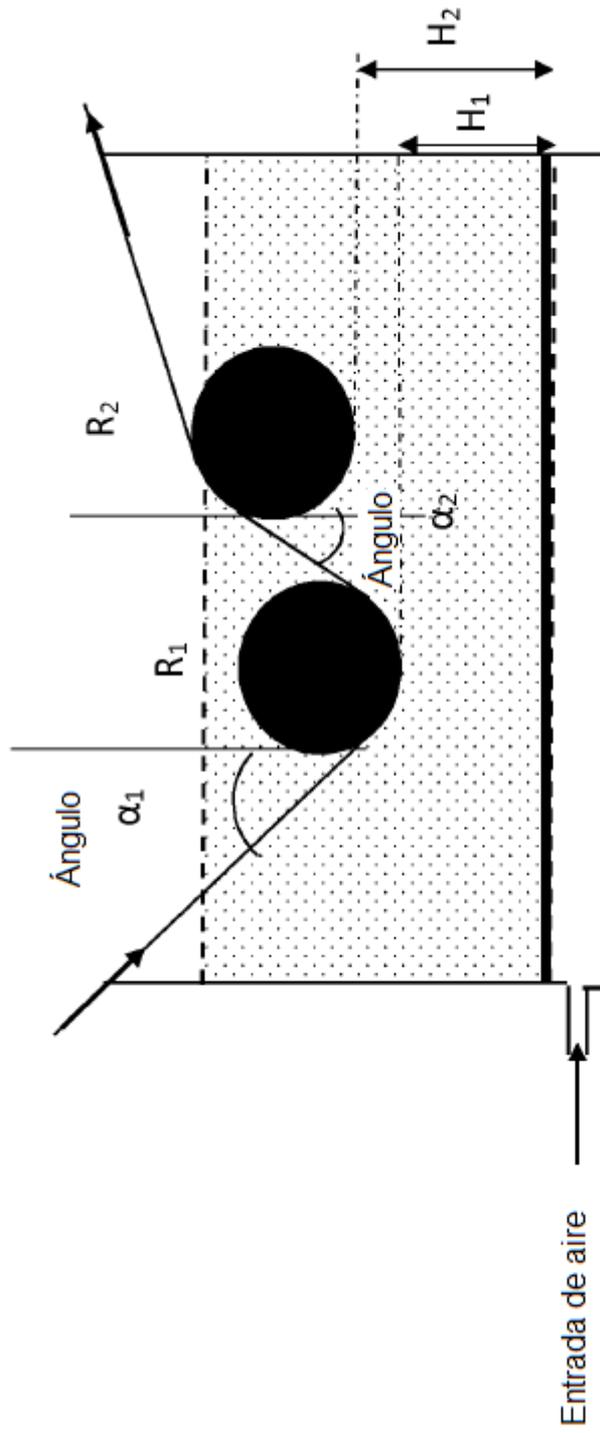


FIG. 5

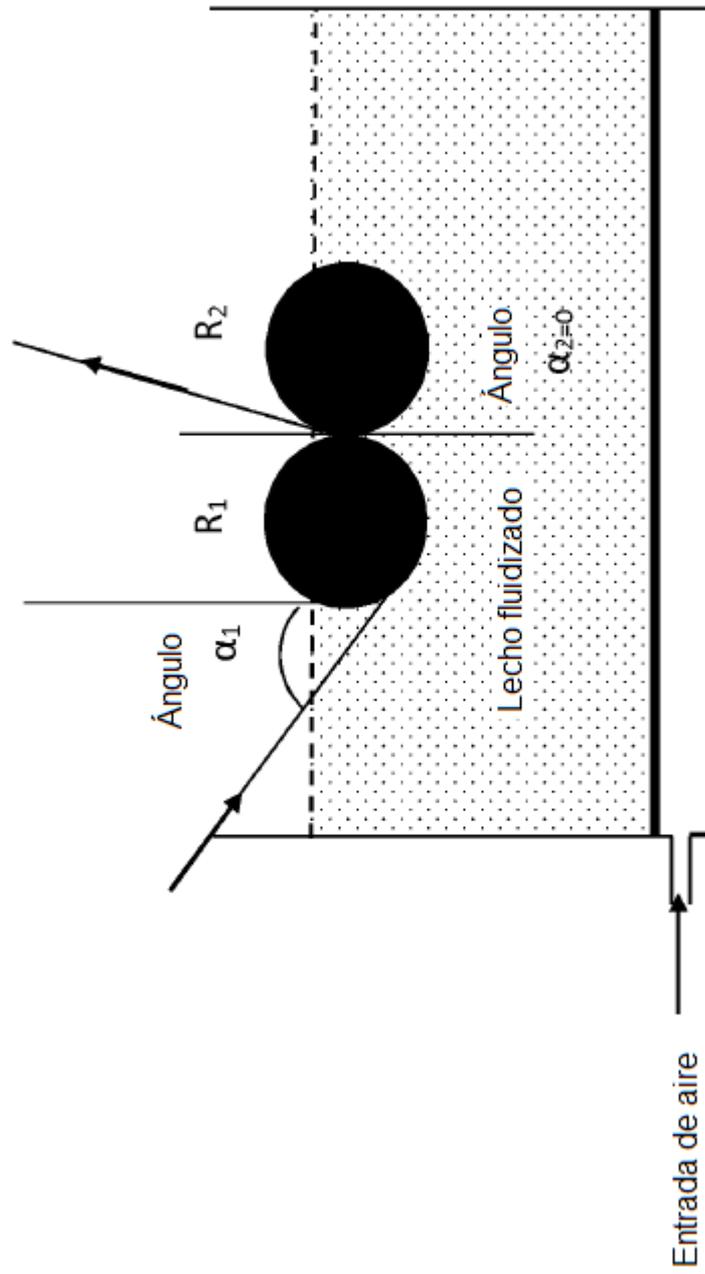


FIG. 6

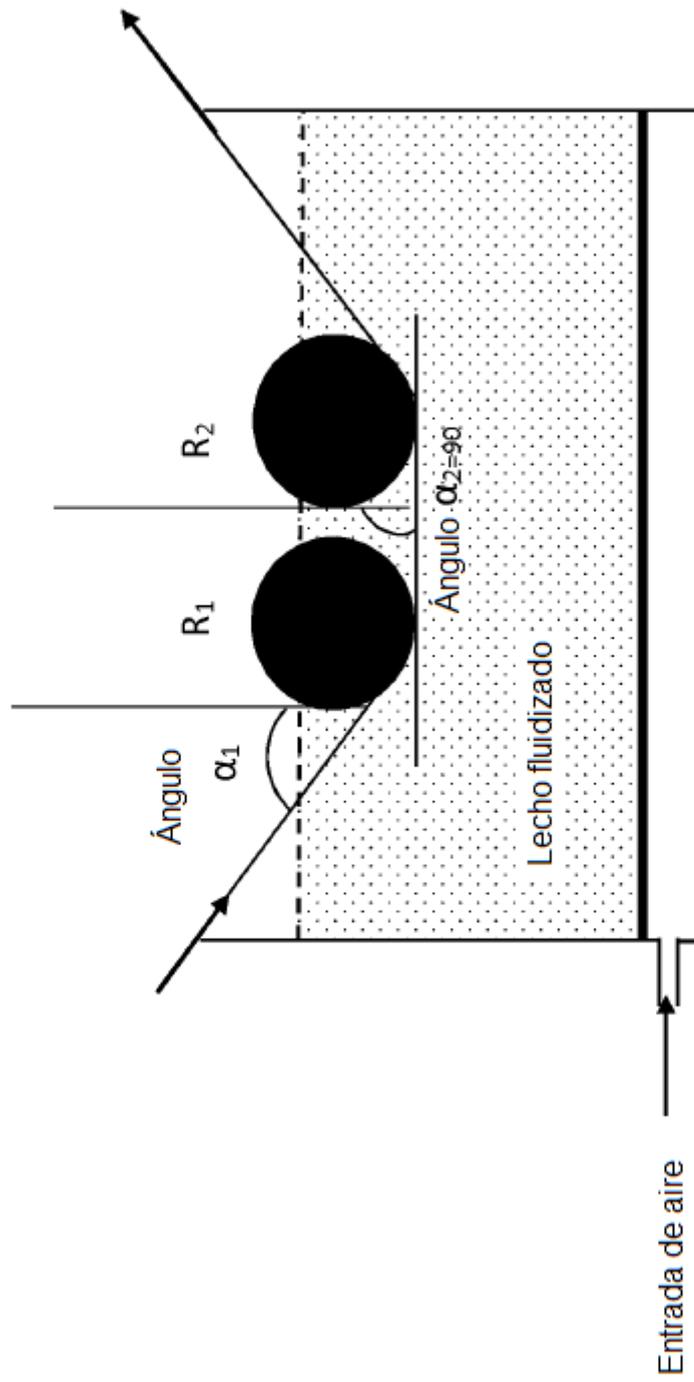


FIG. 7

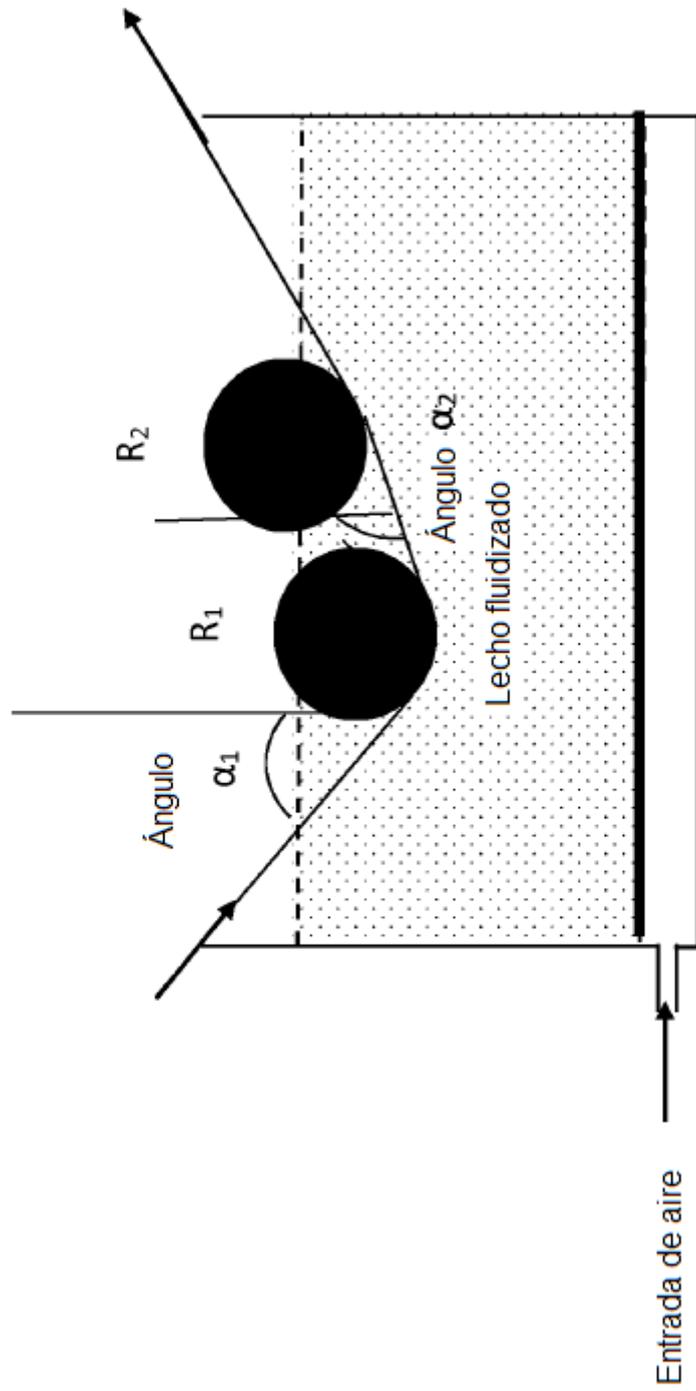


FIG. 8

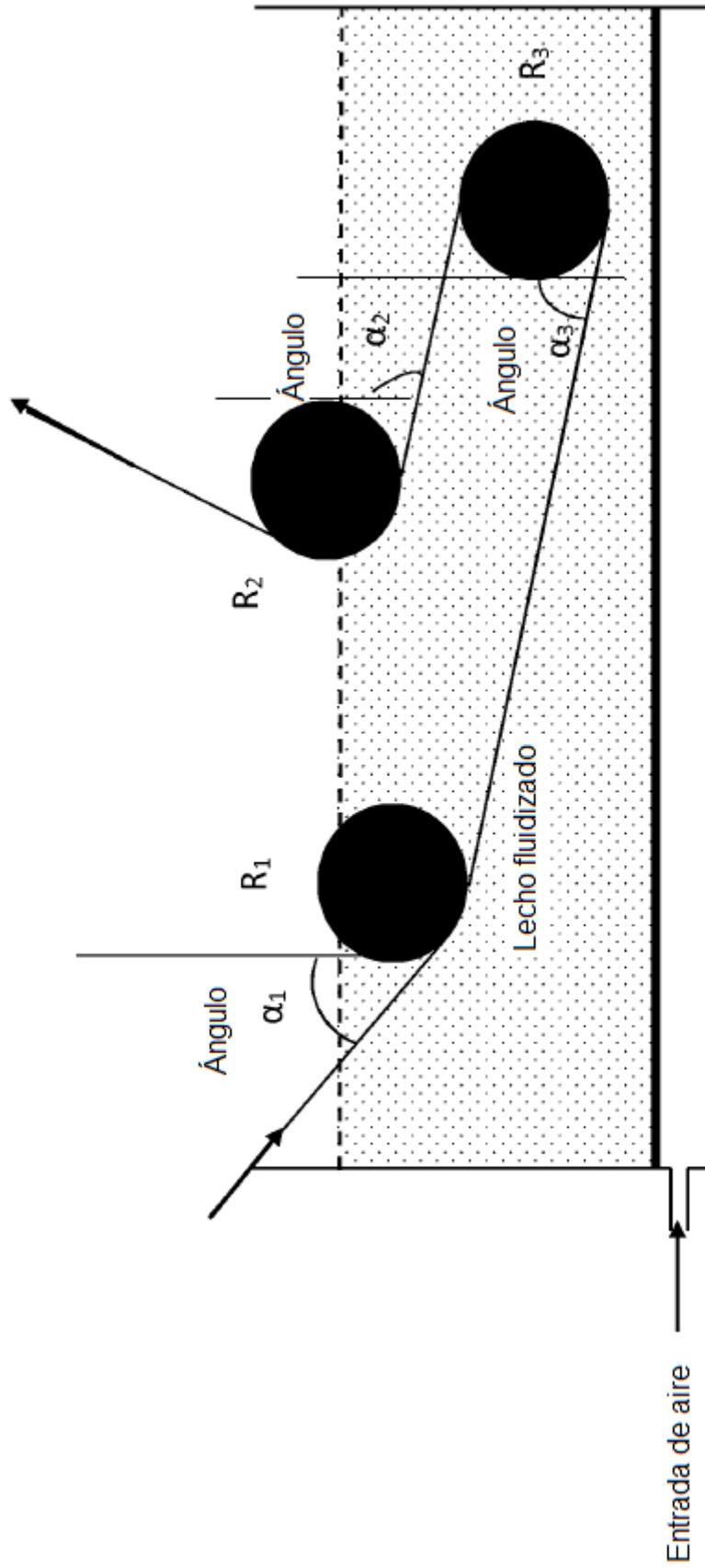


FIG. 9

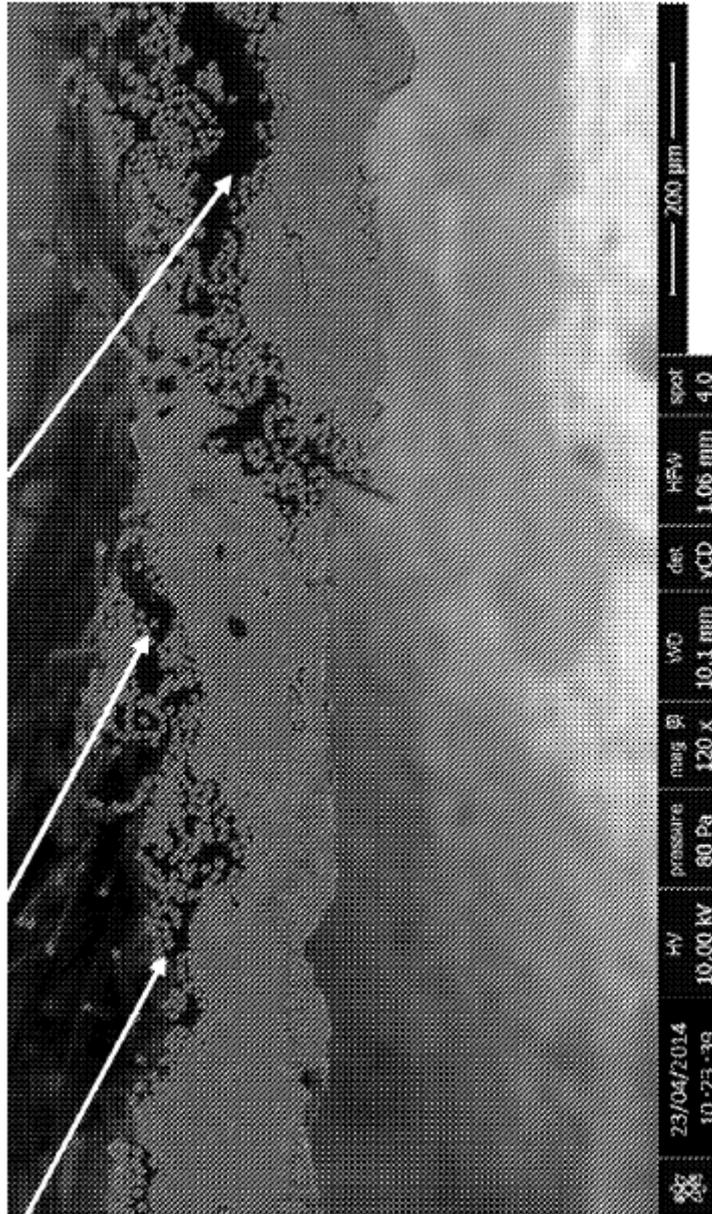


FIG.10

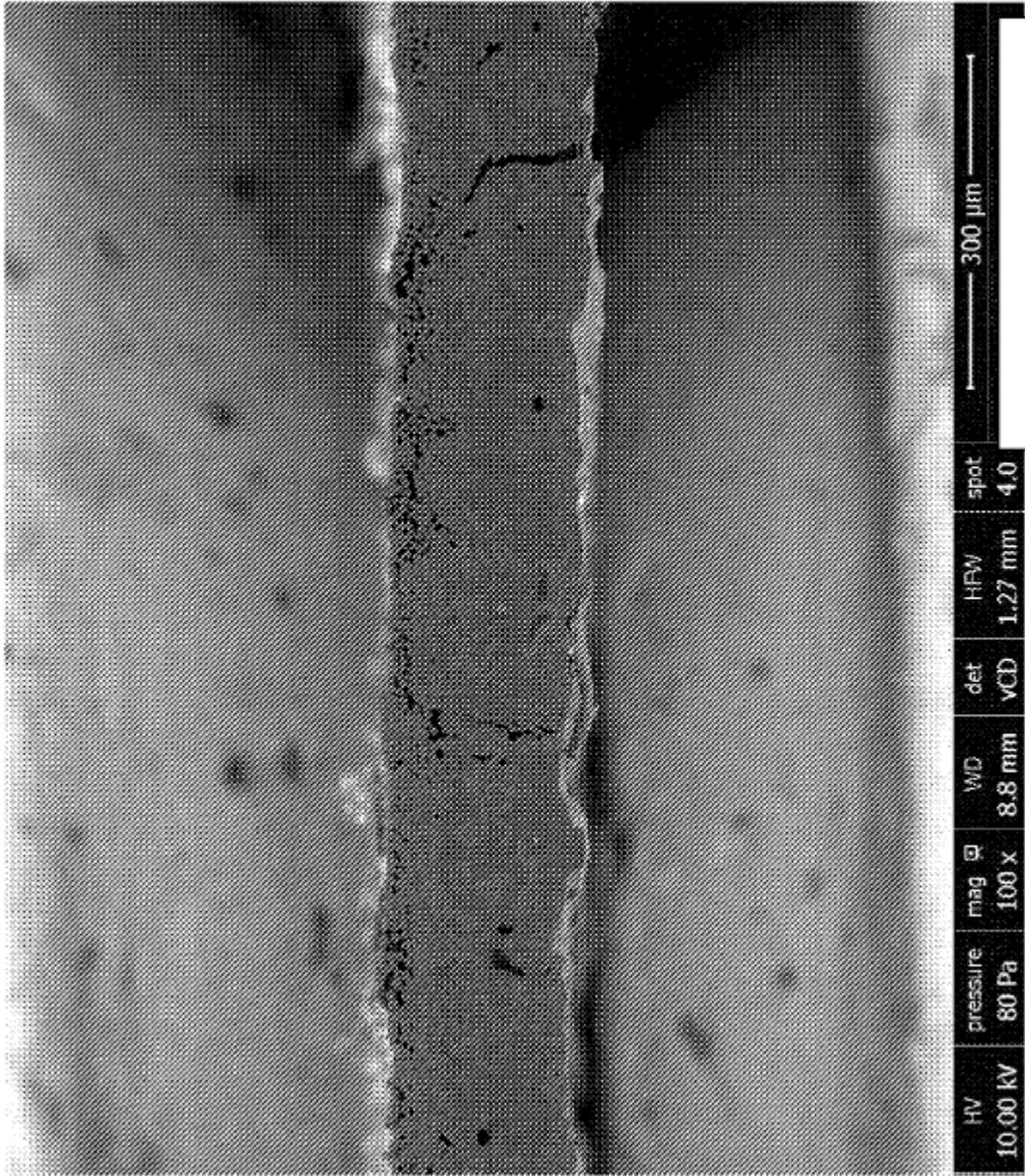


FIG.11

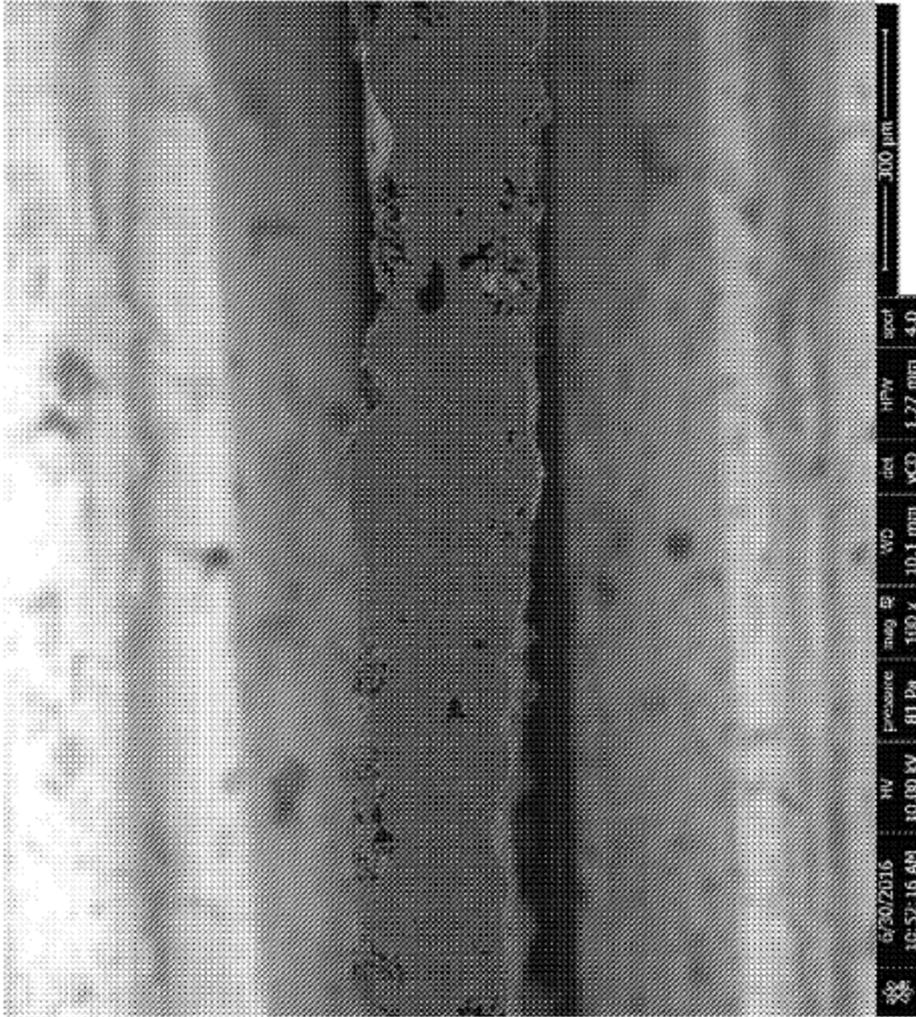


FIG.12

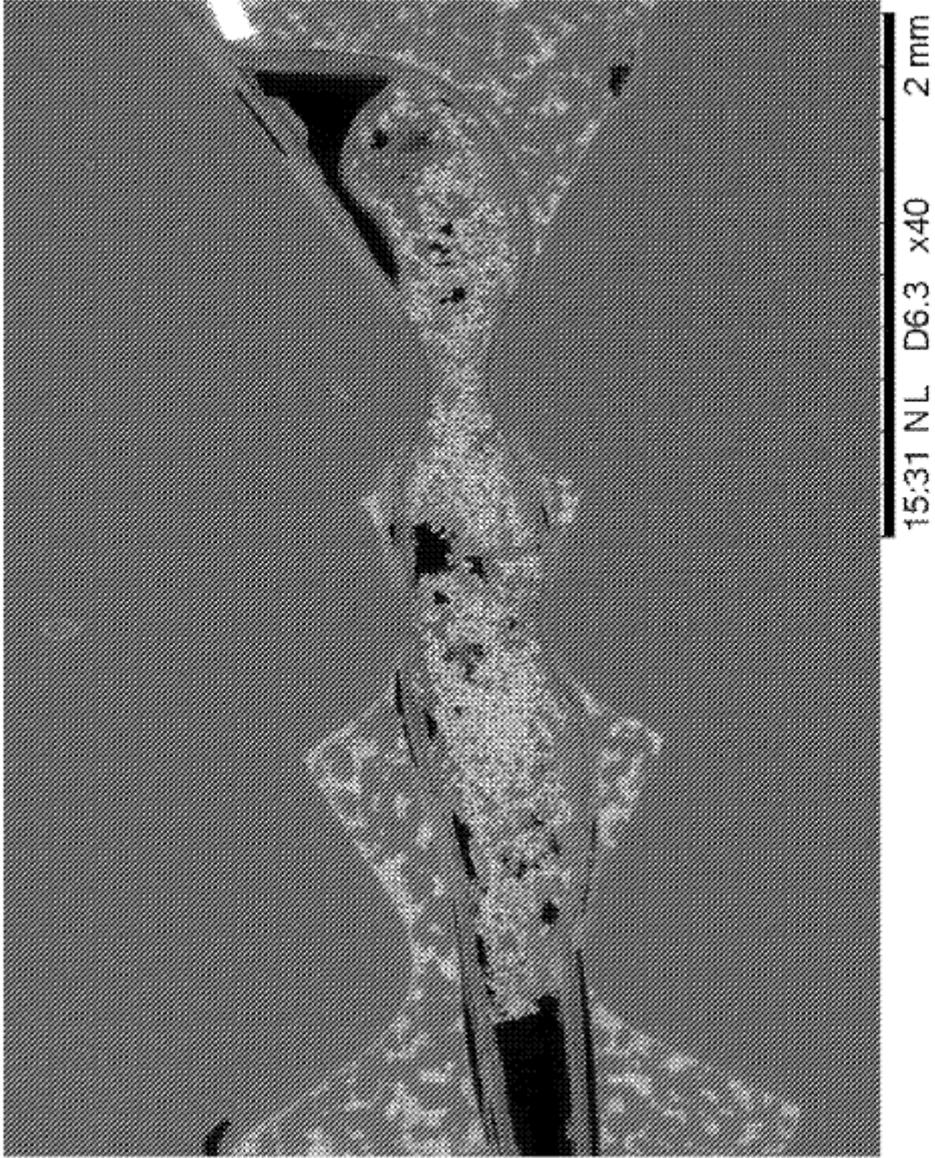


FIG.13

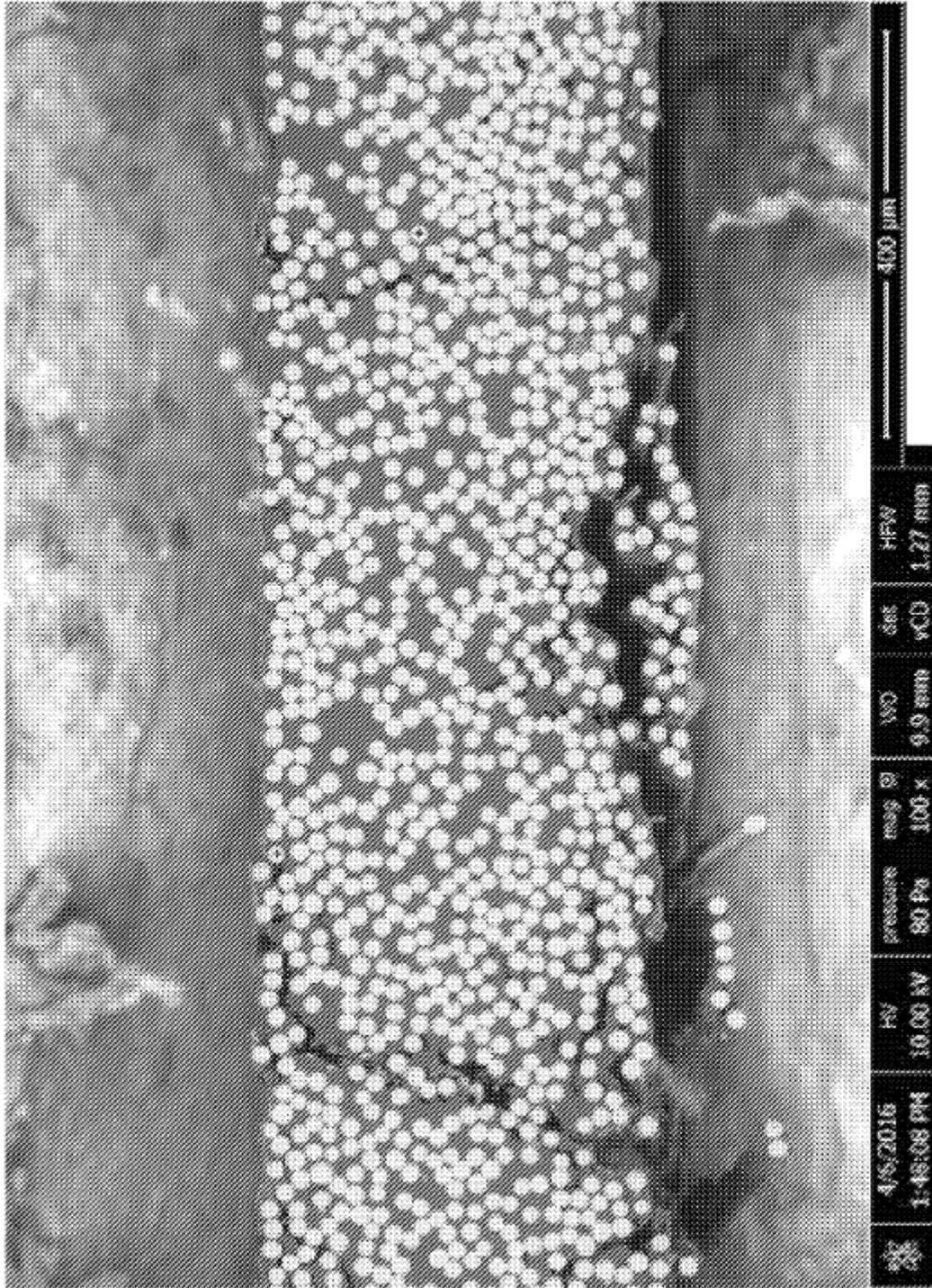


FIG.14

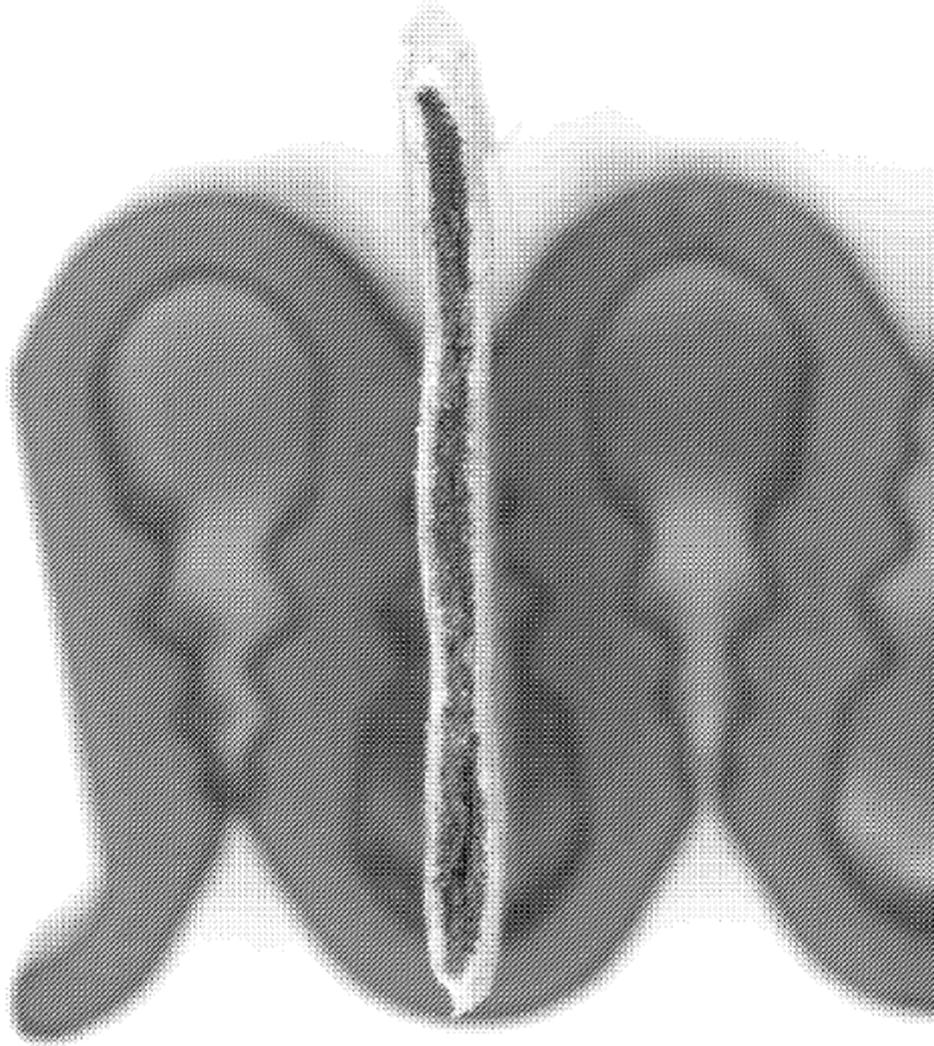


FIG 15

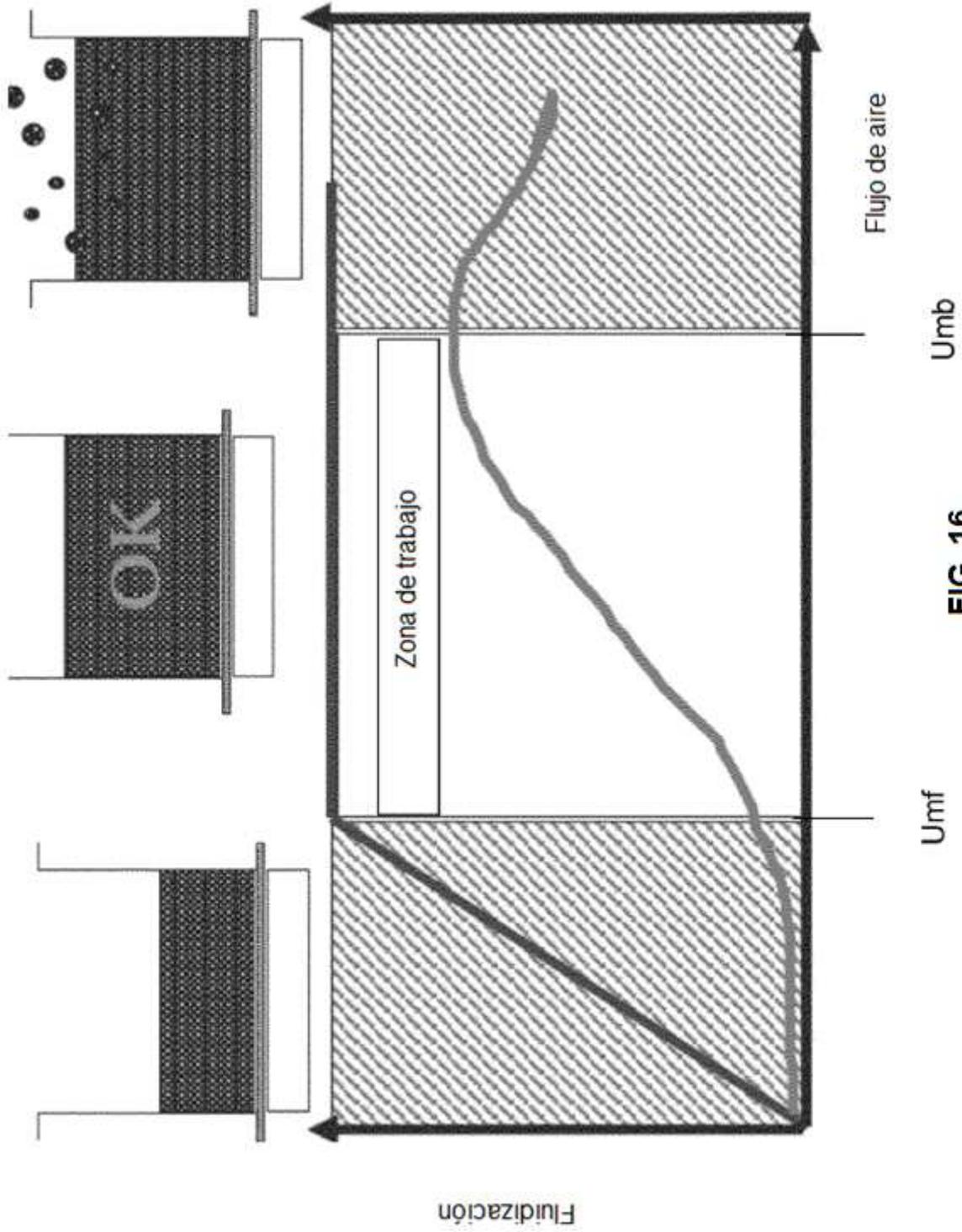


FIG. 16

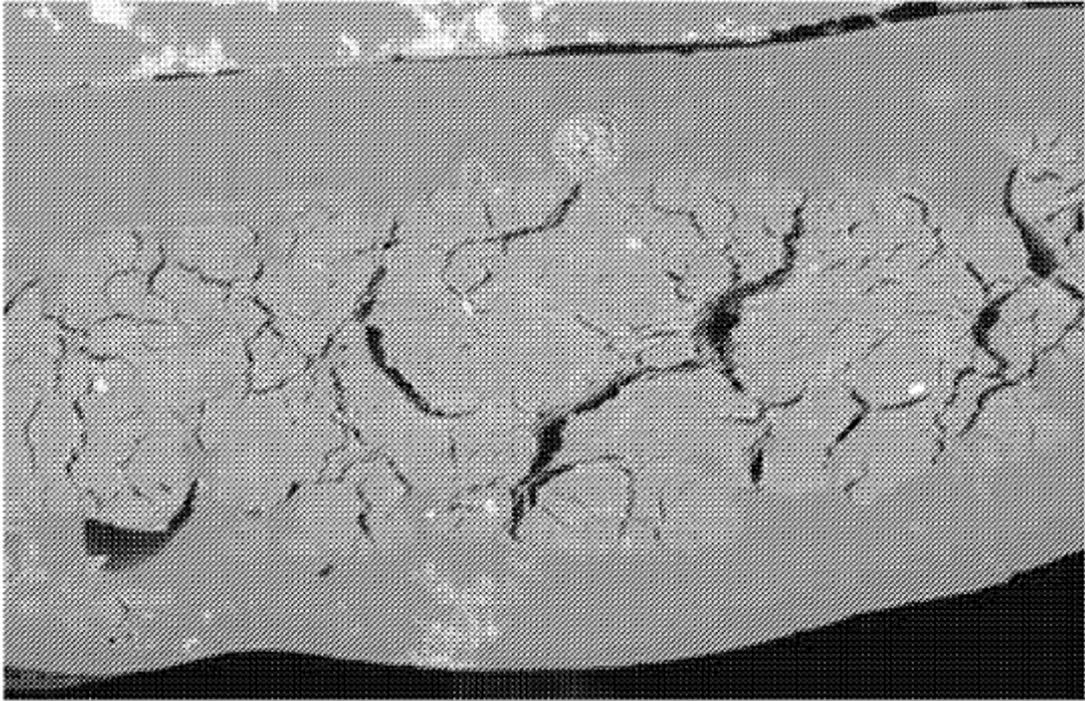


FIG.17

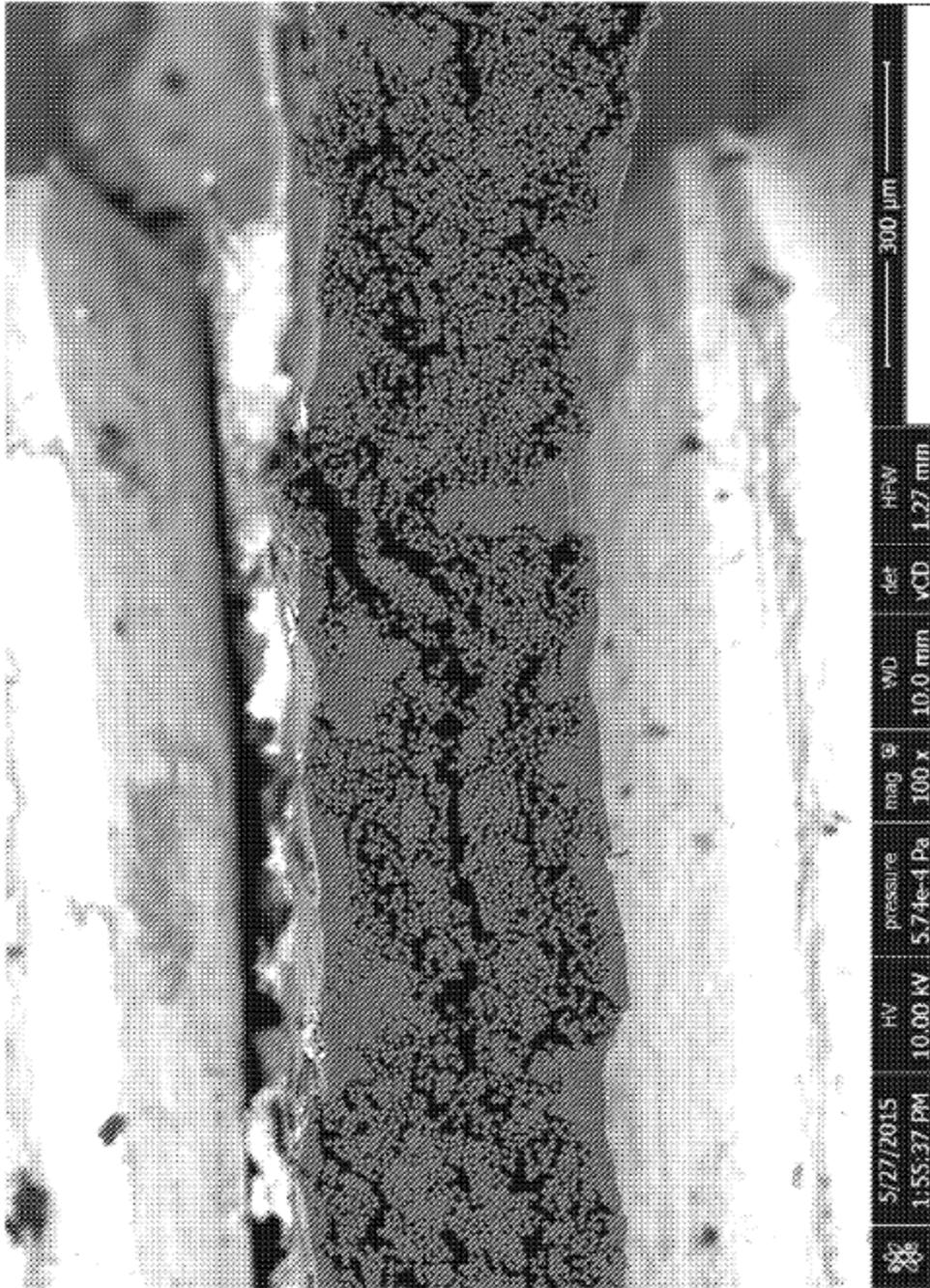


FIG.18