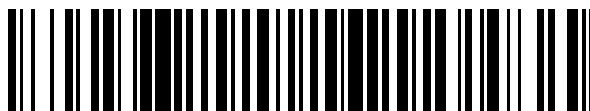


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 146**

51 Int. Cl.:

E01F 8/00 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/10 (2006.01)

C08K 5/549 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2011** **E 11007521 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013** **EP 2434055**

54 Título: **Panel acrílico reforzado con fibras y el proceso para su fabricación**

30 Prioridad:

23.09.2010 SI 201000294

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

21.10.2013

73 Titular/es:

**AKRIPOL PROIZVODNJA IN PREDELAVA
POLIMEROV, D.D. (100.0%)
Prijeteljeva 11
8210 Trebnje, SI**

72 Inventor/es:

**JAPELJ, BOSTJAN, DR.;
BRULC, PETRA, DR.;
POPELAR, MATJAZ;
BUNDERSEK, ALENKA y
BITENC, BLAZ**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 426 146 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

Panel acrílico reforzado con fibras y el proceso para su fabricación.

Problema técnico

- 5 El problema técnico resuelto por la invención es la producción de paneles acrílicos para aislamiento de sonido diseñados para barreras acústicas transparentes en carreteras que serían resistentes a los impactos.

Estado del arte

- 10 Los paneles para aislamiento de sonido basados en vidrio acrílico con hilos de monofilamento de refuerzo incluidos y su fabricación ya se han descrito en EP 0 407 852 A2. Este documento describe paneles que, de acuerdo con su sección transversal, tienen una colocación aproximadamente central de hilos de monofilamento de poliamida o un tejido de malla bidimensional elaborado con ellos. Estos paneles se fabrican al tensar los hilos de monofilamento con un diámetro de 0.2 a 2 mm a través de un molde, y después verter sobre él un prepolímero basado en acrilatos. Sobre la base de una ejecución, los hilos se disponen de manera paralela con una distancia de 8 a 100 mm entre los hilos. Sin embargo, los hilos pueden disponerse en forma de rejilla (con los hilos dispuestos en un ángulo de 90°).

- 15 Elda Markovic, Stephen Clarke, Janis Matisons, y George P. Simon en su trabajo Synthesis of POSS-Methyl Methacrylate-Based Cross-Linked Hybrid Materials como se publicó en Macromolecules, 2008, 41 (5), pp 1685-1692 discutieron una serie de macromonómeros POSS^{(PEG)_{n-2-6}} que se funcionalizan por reacción con cloruro de metacrilato y se polimerizan después con el metacrilato de metilo para producir una serie de materiales híbridos donde las cantidades de POSS^{(PEG)_{n-2-6}} usadas como agentes de reticulación varían de 0.1 a 0.5 % en moles. Las investigaciones térmicas
20 usando las técnicas TGA y DSC revelaron que tanto las concentraciones de POSS como la longitud de la cadena de PEG juegan un papel importante para definir las relaciones estructura-propiedad. La incorporación de POSS siempre aumentó la estabilidad térmica. Aunque el POSS es un agente de reticulación voluminoso y multifuncional, las temperaturas de transición vítrea no siempre aumentaron. En algunos casos el volumen del grupo creó un volumen libre y una separación de la cadena, lo cual condujo a una reducción en la temperatura de transición vítrea.

- 25 El documento EP 0 826 832 A2 describe paneles para aislamiento de sonido con propiedades de antifragmentación fabricados de polímeros acrílicos y con hilos de monofilamento incluidos que no se colocan centralmente de acuerdo con la sección transversal del panel. Los hilos se colocan dentro de un intervalo de grosor de entre 20 y 35 % del grosor total de la placa, hacia la superficie opuesta a la que se expone a los vehículos o los impactos. De esto sigue que la posición de las fibras es importante para decidir qué superficie del panel se expone a los vehículos y al impacto. Por lo tanto, el panel puede definirse como "bilateral" de acuerdo con sus propiedades mecánicas - un lado del panel se fortifica más sustancialmente y consecuentemente es más resistente a la tensión mecánica que el otro lado. El documento describe además que los hilos de monofilamento tienen un diámetro de entre 0.1 y 4 mm, preferentemente entre 2 y 3 mm. Los hilos o cintas fabricadas de ellos se colocan dentro de una distancia de 10 a 100 mm. En este caso
30 además hablamos de la estructura plana de los hilos incrustados (los hilos se colocan en un plano), es decir, hilos, rejillas o cintas tensadas. Los hilos de monofilamento se tensan a través de un molde, ya sea paralelos o en forma de cintas o de una rejilla. En el caso de cintas, la última tiene un ancho de 5-25 mm y un grosor igual al de los hilos de monofilamento de los que están hechas. No se describe, cómo se incorporan los hilos dentro del panel o de qué manera se logra una posición apropiada de los hilos incorporados durante el procedimiento de la producción de los paneles o al momento de la polimerización de polimetilmetacrilato (de aquí en adelante referido como "PMMA" para las necesidades de esta solicitud).

- 45 El documento EP 1 119 662 B1 (WO 00/20690 A1) describe además paneles aislantes de sonido fabricados de vidrio acrílico, que tienen hilos de monofilamento incluidos en la matriz de acrílico con el objetivo de mejorar las propiedades de antifragmentación. La variación máxima es de 1 mm o más, preferentemente 5 mm a partir de una línea recta imaginaria que corre a través de los extremos de este hilo. Los hilos de poliamida o polipropileno pueden insertarse dentro del panel, en una dirección transversal o paralela al plano del panel. Los hilos pueden incluirse de manera que sean paralelos y corran en una dirección, o pueden correr paralelos entre sí en varias direcciones. El diámetro de los hilos usados es de 0.2 a 2.0 mm y la distancia entre hilos adyacentes puede variar entre 8 y 100 mm. Una variante de ejecución es que los hilos se inserten de manera que sea visible una disposición curvilínea de los hilos en la sección transversal. Incluso en este caso los hilos se disponen de manera paralela y sustancialmente plana. Los ejemplos muestran que incluso en este proceso de producción de paneles, los hilos se incorporan en el panel de manera que se tensan a través del molde.

- 55 El documento EP 1936 035 describe paneles sobre la base de polimetilmetacrilato (es decir vidrio acrílico) con fibras de monofilamento de polímero de refuerzo incluidas en forma de fibras entretrejidas tridimensionalmente, donde las fibras de monofilamento de polímero de refuerzo se incluyen en la matriz de PMMA de manera que las fibras se orientan en ella en todas las direcciones y se disponen para verse lisas en todas las direcciones, de manera que parezca que se distribuyen uniformemente sobre toda la sección transversal del panel o sobre todo su volumen. Estos paneles tienen un

gran aislamiento acústico, propiedades de antichoque y de antifragsión debido a las fibras de monofilamento de polímero de refuerzo (rejilla de refuerzo) incorporadas.

Descripción de la nueva solución

5 El panel acrílico reforzado con fibra y el proceso para su fabricación resuelven el problema técnico descrito anteriormente al integrar nanopartículas de silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS) en la matriz de PMMA antes de la polimerización.

10 Para la producción de nanorellenos se usó el proceso de sol-gel, que permite la preparación de materiales cerámicos y vidriados a temperatura ambiente. La rejilla de sol-gel se forma a través de las reacciones de hidrólisis y de condensación. El POSS funcionalizado con metacriloxi se preparó a partir de trialcoxisilanos (con tres grupos alcoxi) (T silanos), funcionalizados con el grupo metacriloxipropilo. En el ejemplo de ejecución se usó un 3-(trimetoxisilil) propilmetacrilato (MAPTMS) como un precursor básico, mezclado con la proporción adecuada de trialcoxisilanos funcionalizados de manera diferente del tipo $R^1Si(OR^2)_3$, donde R^1 y R^2 representan un grupo orgánico. Después del proceso de sol-gel, los silsesquioxanos oligoméricos poliédricos se prepararon a partir de ellos.

15 Ejemplo 1:

Síntesis de POSS en el laboratorio.

20 Se disolvió 25 g MAPTMS en 100 g de THF como disolvente, mientras se mezclaba constantemente la solución a temperatura ambiente, una cantidad en exceso de catalizador y una solución acuosa de NH_4F se añadió a la solución, que después se agitó durante varios días (5-7 días). Después el disolvente, el exceso de agua y el catalizador se eliminaron de la solución. El residuo de la destilación es un líquido viscoso de incoloro a ligeramente amarillo, una mezcla de silsesquioxanos oligoméricos condensados, conectados dentro de diferentes estructuras poliédricas $T_7(OH)_3$, T_8 , T_{10} , T_{12} , etc. La estructura de la mezcla se determinó con espectroscopia FTIR, NMR con ^{29}Si , difracción de rayos X, espectroscopia XPS y fotografías en SEM.

25 Para la producción del panel sobre la base de la invención, las nanopartículas de POSS con un contenido de 1-10%, preferentemente 8.5% se añaden al prepolímero de metilmetacrilato (MMA) durante la agitación constante en primer lugar. La mezcla se agita durante algún tiempo (preferentemente 15 minutos) a temperatura ambiente (hasta que el producto sea homogéneo) y después se vierte en un molde previamente preparado. Una rejilla y los monofilamentos pretensados ya están preparados en el molde en el cual se lleva a cabo la polimerización. Las condiciones de polimerización tales como la temperatura y el tiempo dependen del grosor deseado del panel final.

30 Ejemplo 2

Síntesis del panel en la producción.

35 Los moldes se prepararon en la línea para la preparación de moldes de vidrio templado de un grosor aproximado de 10 mm y un tamaño de 2120 mm x 2120 mm, sellos de PVC de un grosor aproximado de 19 mm, rejillas de PA y monofilamentos de PA. Inducimos el sello a lo largo del borde del vidrio inferior, aproximadamente 30 mm desde el borde (la tasa puede ser diferente) e insertamos dentro del mismo una maraña tridimensional de fibras incoloras de poliamida tales como la Enkaspacer de la empresa COLBOND, de manera que la maraña cubría sustancialmente la superficie completa del molde. La maraña tenía un grosor de 10.5 ± 0.5 mm y una superficie de 2040 mm x 2040 mm. El grosor de las fibras individuales era de 0.7 ± 0.07 mm, y el peso de la maraña 300 ± 20 g/m². Dos fibras incoloras de monofilamento de poliamida pretensadas paralelas de grosor 1.5 ± 0.15 mm se colgaron en el vidrio superior a una distancia de 30 ± 3 mm. Ambas partes parcialmente fabricadas del molde se unieron y se prensaron juntas con abrazaderas fijas.

45 El prepolímero se preparó en un reactor con un volumen aproximado de 400 l, a partir de aproximadamente 360 kg de la mezcla elaborada de monómeros de metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo (EA) y un iniciador de tipo azo disponible comercialmente. Mientras agitamos constantemente la mezcla, la calentamos a una temperatura aproximada de 93 °C y mantuvimos esta temperatura durante todo el tiempo de la reacción. Después de algún tiempo (después de aproximadamente 10 minutos) a la temperatura de la reacción, enfriamos la mezcla a temperatura ambiente mientras se agitaba constantemente. Medimos la viscosidad del prepolímero de acuerdo con Ford: Ø de copa de viscosidad de Ford = 4 mm, la velocidad de flujo de volumen del prepolímero a 20 °C fue 79 s.

50 El prepolímero así preparado se vertió en una cubeta de mezclar. Mientras se agitaba constantemente añadimos 8.5% de silsesquioxanos oligoméricos sustancialmente poliédricos (POSS), iniciadores azo o redox disponibles comercialmente, y otros aditivos comerciales.

En la línea de dosificación, la mezcla bien mezclada se vertió en los moldes preparados, abiertos en un lado. Colocamos los moldes en los bastidores más de uno a la vez y los pusimos en un recipiente con agua con una temperatura de 54 °C en el cual se llevó a cabo la polimerización (durante aproximadamente 10 horas).

Los transferimos después a un horno de aire, donde se llevó a cabo la postpolimerización durante aproximadamente 3 horas de acuerdo con el programa de temperaturas. Cuando terminó la reacción, los moldes se enfriaron a temperatura ambiente y se desmontaron. Los paneles reforzados con una rejilla de poliamida y monofilamentos de poliamida se sacaron después de los moldes. El grosor del panel fabricado fue de 15 mm.

Los paneles se usaron para las pruebas de acuerdo con la norma EN 1794-2, Anexo B, una prueba con un peso de 400 kg. El panel se correspondió con el valor prescrito de la norma y se clasificó en la más alta categoría 6.

Las nanopartículas de POSS funcionalizado con metacriloxi usadas sobre la base de la invención tienen las características de los reticulados clásicos debido a que se funcionalizan con un grupo metacrilato que enreda el polímero durante el proceso de polimerización. Simultáneamente introducimos las estructuras de siloxano, es decir las nanopartículas de vidrio dentro de la estructura acrílica. Mediante la planificación de la funcionalización de las estructuras de POSS, es decir usando los trialcóxisilanos funcionalizados de manera diferente del tipo $R^1Si(OR^2)_3$, donde R^1 y R^2 representan un grupo orgánico, las nanopartículas de POSS se modificaron durante la síntesis. De esta manera los grupos orgánicos se introdujeron en el vidrio acrílico e influyeron en la estructura del material acrílico. Con el POSS funcionalizado de manera diferente tuvimos una influencia en el grado de cristalinidad en el acrílico amorfo o en la distancia de plegado/interrelación entre las cadenas poliméricas. Esto último se refleja en la mejora de las propiedades mecánicas dinámicas, especialmente la dureza.

Además de eso el panel acrílico puede fabricarse con hilos de refuerzo (conocido de otra manera de la técnica anterior en EP 1 119 662) así como también con una red de refuerzo (conocido de otra manera de la técnica anterior, EP 1 936 035).

La combinación de ambos es nueva y tiene un nivel de invención apropiado dado que el efecto sinérgico de ambos refuerzos aún no se ha investigado. El efecto técnico sorprendente se refleja en el hecho de que los hilos de refuerzo son suficientemente fuertes para evitar que caigan al suelo las partes rotas más grandes de los paneles acrílicos. La rejilla de refuerzo, por otro lado, se teje suficientemente densa para evitar que caigan al suelo las partes rotas pequeñas del acrílico roto.

Pueden añadirse cintas de refuerzo además o en lugar de los hilos de refuerzo.

Los hilos de monofilamento, preferentemente hilos de poliamida o de polipropileno, integrados en la matriz acrílica, pueden insertarse de manera sustancialmente transversal o paralela de acuerdo con el plano del panel. Los hilos pueden incluirse de manera que sean paralelos y corran en una dirección, o pueden correr paralelos entre sí en varias direcciones, y pueden cruzarse en el mismo plano o en varios planos. El diámetro de los hilos usados es de 0.2 a 2.0 mm y la distancia entre hilos adyacentes puede variar entre 8 y 100 mm. Una variante de ejecución es que los hilos se inserten de manera que sea visible una disposición curvilínea de los hilos en la sección transversal. Incluso en este caso los hilos se disponen de manera paralela y sustancialmente plana.

Adicionalmente a estos hilos, las fibras de monofilamento de un polímero en la forma de fibras entretejidas tridimensionalmente se incluyen en la matriz de PMMA, donde las fibras de monofilamento de polímero de refuerzo se incluyen en la matriz de PMMA de manera que las fibras en ella se orientan en todas las direcciones y se disponen para verse lisas en todas las direcciones de manera que parezcan distribuidas uniformemente sobre toda la sección transversal del panel o sobre todo su volumen.

Una prueba comparativa de los paneles basados en la invención y los paneles ya establecidos en el mercado, mostró que los paneles basados en la invención se clasifican en la categoría 6 cuando se prueban con un peso de 400 kg de acuerdo con la norma EN 1794-2, Anexo B, mientras que los paneles comparados se clasifican en una categoría inferior.

Más abajo, el objeto de la invención se describe adicionalmente mediante croquis, que forman parte de esta solicitud de patente y representan:

- croquis 1 un panel acrílico 1 sin aditivos;
- croquis 2 el panel acrílico 1 con la adición de hilos de refuerzo 2 en una dirección predominante;
- croquis 3 el panel acrílico 1 con la adición de hilos de refuerzo 2 y 3 en dos direcciones predominantes;
- croquis 4 el panel acrílico 1 con la adición de hilos de refuerzo 2 en una dirección predominante y una rejilla de refuerzo 4;

- croquis 5 el panel acrílico 1 con la adición de hilos de refuerzo 2 y 3 en dos direcciones predominantes y una rejilla de refuerzo 4.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de paneles acrílicos reforzados con fibras, especialmente para el aislamiento acústico, que usa nanopartículas de silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS) funcionalizado con metacriloxi, en donde dichas nanopartículas de POSS se integran en una matriz de PMMA antes de la polimerización; en donde las nanopartículas de (POSS) funcionalizado con metacriloxi se forman a partir del proceso de sol-gel de trialcoxisilanos funcionalizados (con tres grupos alcoxi) (T silanos) a temperatura ambiente, donde la rejilla de sol-gel se forma mediante reacciones de hidrólisis y de condensación.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el 3-(trimetoxisilil) propilmetacrilato (MAPTMS) se usa como un precursor básico mezclado con la proporción adecuada de trialcoxisilanos del tipo $R^1Si(OR^2)_3$, donde R^1 y R^2 representan un grupo orgánico que resulta en la preparación de los silsesquioxanos oligoméricos poliédricos con el proceso de sol-gel.
- 15 3. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, **caracterizado porque** para la fabricación del panel, las nanopartículas de POSS con un contenido de 1-10%, preferentemente 8.5% durante agitación constante en primer lugar se añaden al prepolímero de metilmetacrilato (MMA) la mezcla se agita después a temperatura ambiente hasta que el producto se homogenice sustancialmente y después se vierte en un molde previamente preparado.
- 20 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** la mezcla se vierte en un molde previamente preparado con una rejilla y monofilamentos pretensados en él. La polimerización se lleva a cabo en el molde.
- 25 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** los moldes se preparan en la línea para la preparación de moldes de vidrio templado, juntas de PVC, rejillas de PA y monofilamentos de PA, y que el sello se induce a lo largo del borde del vidrio inferior y una maraña tridimensional de fibras incoloras de poliamida se inserta dentro del mismo, de manera que la maraña cubre sustancialmente toda la superficie del molde, y que dos fibras incoloras de monofilamento de poliamida pretensadas paralelas se cuelgan en el vidrio superior, y que el prepolímero se prepara en un reactor a partir de la mezcla de monómeros de metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo (EA) y el iniciador, donde la mezcla se calienta hasta la temperatura de la reacción y después se enfría, y después el prepolímero se vierte en una cubeta de mezclar y se añaden a la misma los silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS).
- 30 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el vidrio templado es de un grosor aproximado de 10 mm, que las juntas de PVC son de un grosor aproximado de 19 mm, que las juntas se inducen aproximadamente 30 mm a partir del borde, que el grosor de las fibras individuales es de 0.7 ± 0.07 mm, que el peso de la maraña es 300 ± 20 g/m², que dos fibras incoloras de monofilamento de poliamida pretensadas paralelas de un grosor de 1.5 ± 0.15 mm se cuelgan en el vidrio superior a una distancia de 30 ± 3 mm, que la mezcla de monómeros de metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo (EA) y los iniciadores azo se calienta a la temperatura de 93 °C, el prepolímero enfriado se vierte después en una cubeta de mezcla y mientras se agita constantemente se le añade 8.5% de silsesquioxanos oligoméricos sustancialmente poliédricos (POSS), iniciadores azo o redox; la mezcla bien mezclada se vierte en los moldes preparados, abiertos en un lado, los cuales se ponen en un depósito de agua con una temperatura de 54 °C durante aproximadamente 10 horas; los moldes se transfieren después a un horno de aire, donde se lleva a cabo la postpolimerización durante aproximadamente 3 horas; después de la reacción se enfrían los moldes.
- 35 7. Un panel acrílico reforzado con fibras, especialmente para el aislamiento acústico, **caracterizado porque** las nanopartículas de silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS) se integran en la matriz de PMMA antes de la polimerización.
- 40 8. El panel de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** los hilos de monofilamento, preferentemente hilos de poliamida o de polipropileno, se integran en la matriz de PMMA.
- 45 9. El panel de acuerdo con las reivindicaciones 7 y 8, **caracterizado porque** los hilos son prácticamente paralelos entre sí y corren en una dirección.
- 50 10. El panel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** los hilos corren paralelos entre sí en al menos dos direcciones.
- 55 11. El panel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado porque** los hilos se cruzan en el mismo plano o en varios planos.
- 60 12. El panel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado porque** el diámetro de los hilos usados es de 0.2 a 2.0 mm y que la distancia entre hilos adyacentes puede variar entre 8 y 100 mm.

- 5 **13.** El panel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, **caracterizado porque** es visible una disposición curvilínea de los hilos en la sección transversal, donde los hilos se disponen sustancialmente de manera paralela y plana.
- 10 **14.** El panel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, **caracterizado porque** las fibras de monofilamento de polímero en forma de fibras entretrejidas tridimensionalmente se incluyen en la matriz de PMMA, donde las fibras de refuerzo de polímero de monofilamento se incluyen en la matriz de polimetilmetacrilato de manera que las fibras en ella se orientan en todas las direcciones y se disponen para verse lisas en todas las direcciones de manera que parezcan distribuidas uniformemente sobre toda la sección transversal del panel o sobre todo su volumen.
- 15 **15.** El panel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, **caracterizado porque** se usan cintas en lugar de hilos.

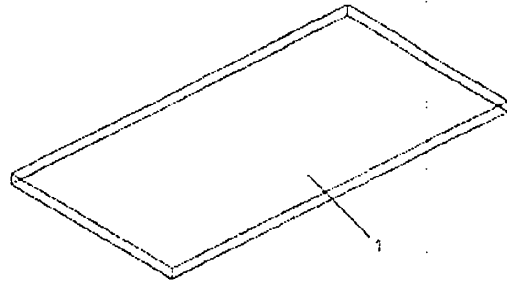


Fig. 1

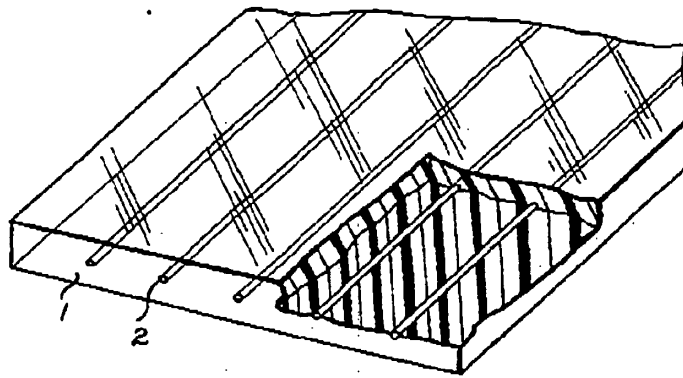


Fig. 2

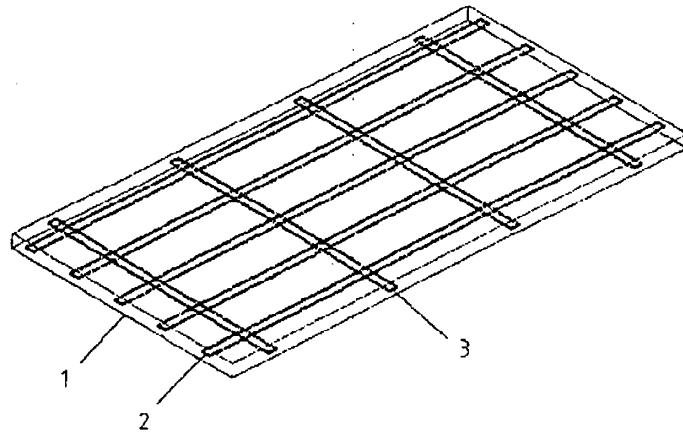


Fig. 3

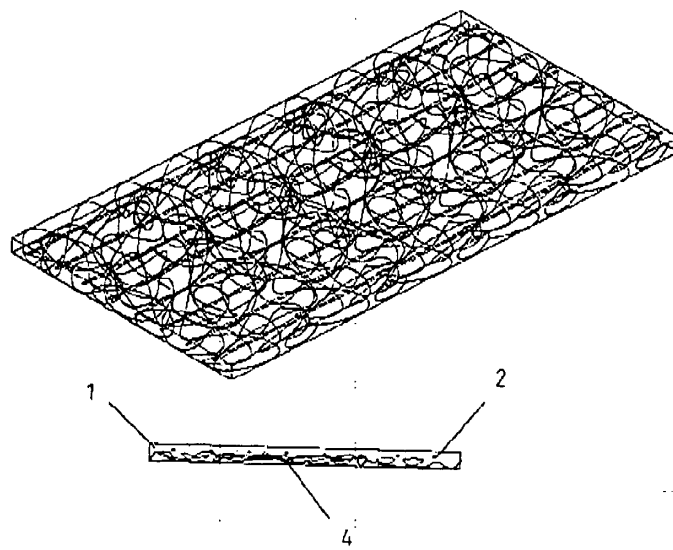


Fig. 4

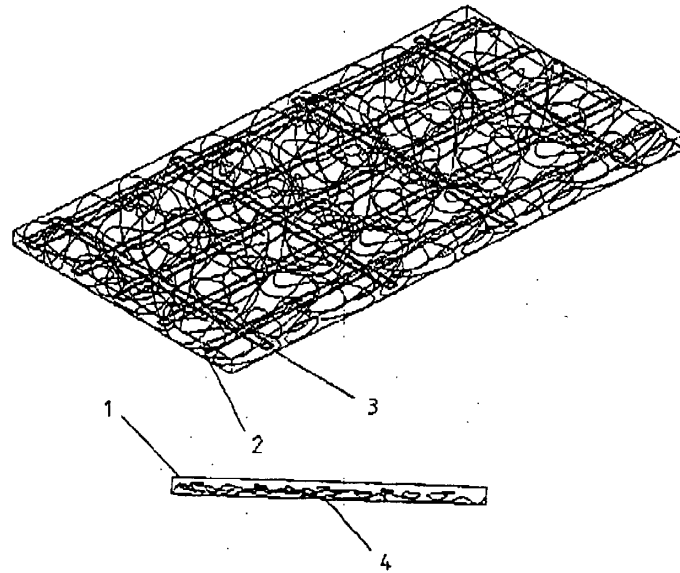


Fig. 5