

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 738**

51 Int. Cl.:

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

B29C 70/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2014 PCT/EP2014/058500**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14174098**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2014 E 14723364 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2989132**

54 Título: **Un jarabe (met) acrílico líquido, su método de polimerización, uso y artículo moldeado obtenido del mismo**

30 Prioridad:

25.04.2013 FR 1353796

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

31.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GERARD, PIERRE y
CALIN, DANIEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 627 738 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

Un jarabe (met) acrílico líquido, su método de polimerización, uso y artículo moldeado obtenido del mismo.

5 [Campo de la invención]

La presente invención se refiere a un jarabe (met) acrílico líquido, su método de polimerización y artículo obtenido del mismo.

10 En particular la presente invención trata con un jarabe (met) acrílico líquido que comprende un sistema de iniciación para polimerización a baja temperatura.

15 La presente invención se refiere más particularmente a un jarabe (met) acrílico líquido que comprende un sistema de iniciación para polimerización a baja temperatura, dicho sistema de iniciación comprende por lo menos un acelerador, por lo menos un aldehído orgánico, por lo menos un perácido y por lo menos un compuesto peroxi líquido; un proceso de impregnación para un sustrato fibroso, el jarabe (met) acrílico líquido para implementar este proceso y el sustrato de fibras impregnadas obtenido. El sustrato de fibras impregnadas es adecuado para fabricar partes o artículos estructurados o mecánicos.

20 La presente invención se refiere también al proceso para polimerizar un jarabe (met) acrílico líquido que comprende un sistema de iniciación para polimerización a baja temperatura, dicho sistema de iniciación comprende por lo menos un acelerador, por lo menos aldehído orgánico, por lo menos un perácido y por lo menos un compuesto peroxi líquido.

25 La presente invención también se refiere al proceso de fabricación para fabricar partes estructuradas o mecánicas de artículos y partes estructuradas o mecánicas tridimensionales obtenidas mediante este proceso.

[Problema técnico]

30 Los artículos moldeados se pueden obtener al polimerizar una resina líquida que comprende un monómero y un compuesto para empezar o iniciar la polimerización e inyectar esta resina líquida en un molde. Existen iniciadores o sistemas de iniciador que se activan por calor, lo que significa que el molde se calienta para empezar la polimerización. También existen aplicaciones en donde es necesario o se desea el "curado en frío", usualmente se agrega un acelerador adicionalmente a la resina líquida. El curado en frío significa que la polimerización tiene lugar o puede iniciar a temperatura ambiente, lo que significa menos de 40°C. El molde no necesariamente se tiene que calentar, pero adicionalmente se puede calentar con el fin de acelerar las cinéticas.

35 Una vez están todos los compuestos necesarios para la polimerización en forma de una resina líquida: el monómero, el iniciador y el acelerador; se activa el sistema y la polimerización inevitablemente comenzará después de un determinado tiempo. Esto significa que la resina líquida se tiene que utilizar casi que inmediatamente; esta tiene una vida útil muy limitada.

40 Por lo tanto, los compuestos necesarios para la polimerización: el monómero, el iniciador y el acelerador se mezclan juntos en forma de una resina líquida sólo momentos antes de la inyección. Esto se hace al utilizar una inyección de 2 componentes con un cabezal mezcla justo antes de la máquina de inyección. El primer componente puede comprender el monómero y el acelerador mientras que el segundo componente es el monómero mezclado con el iniciador. Se evita el inicio prematuro de la polimerización.

45 Sin embargo, el iniciador frecuentemente es un producto sólido. Está en la forma de polvo que se utiliza, por ejemplo, peróxido de benzoilo. Se intenta mezclar el peróxido de benzoilo con el monómero. El polvo de peróxido no se solubiliza completamente lo que significa que no se obtiene una solución homogénea. El polvo no solubilizado podría hundirse, se obtiene una mezcla no homogénea y las cantidades de peróxido inyectadas no son correctas o por lo menos existe una variación con el tiempo. Otro problema de los iniciadores sólidos que no se solubilizan correctamente, es su acumulación en el tubo o el bloqueo del tubo mediante sólidos acumulados para inyección del jarabe líquido. El iniciador se puede disolver en un solvente miscible con el monómero líquido, pero la presencia de un disolvente no es deseable en el molde, una vez que ha tenido lugar la polimerización.

50 El objetivo de la presente invención es resolver las desventajas mencionadas anteriormente.

60 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina (met) acrílica líquida para moldeo por inyección o impregnación de un sustrato fibroso que se polimeriza a baja temperatura en un tiempo razonable.

Otro objetivo de la presente invención es tener composición de resina (met) acrílica líquida para moldeo por inyección o impregnación de un sustrato fibroso que se puede preparar fácilmente en un sistema de uno o dos componentes y mezclados homogéneamente antes de inyección o impregnación.

65

El objetivo adicional de la presente invención es tener una composición de resina (met) acrílica líquida para moldeo por inyección o impregnación de un sustrato fibroso que no bloquea el tubo antes de inyección o deja sólidos que provengan de sólidos no disueltos.

5 Todavía otro objeto de la presente invención es humectar completamente, correctamente y en una forma homogénea el sustrato fibroso durante impregnación. Cualquier defecto de la humectación de la fibra, por ejemplo, mediante burbujas y vacíos reduce el desempeño mecánico de la parte estructural.

10 Todavía otro objetivo de la presente invención es tener una parte estructural que comprenda un material termoplástico compuesto con propiedades mecánicas satisfactorias tal como alta rigidez y un módulo de Young de por lo menos 15 GPa

[Antecedente de la invención] técnica anterior

15 El documento FR1256929 describe un proceso del proceso de impregnación con un jarabe (met) acrílico líquido y de polimerización de monómeros acrílicos especialmente los monómeros metacrílicos a partir de jarabes de monómero-polímero utilizando peróxido de benzoilo como iniciador.

20 El documento US 3,476,723 describe un proceso para curar peróxido de una solución de jarabe de monómero-polímero que contiene un polímero de metil metacrilato o un copolímero de metacrilato. El sistema de curado comprende un peróxido orgánico, un acelerador a base de vanadio y un aldehído alifático.

25 El documento US 3,287,155 describe un proceso para impregnar una manta de fibra de vidrio con polímero metil metacrilato. El proceso incluye el uso de un jarabe de monómero-polímero que comprende cloruro de estaño y cobre como aceleradores y peróxidos como agentes de curado.

30 El documento WO2003/008463 describe un método para polimerizar monómeros de vinilo y/o oligómeros que comprenden por lo menos un radical vinilo. Por lo tanto, el monómero de vinilo se mezcla con por lo menos un agente de suministro de dioxígeno, por lo menos un aldehído y por lo menos un acelerador.

[Breve descripción de la invención]

Sorprendentemente se ha encontrado que un jarabe (met) acrílico líquido comprende:

35 a) un polímero (met) acrílico,

b) un monómero (met) acrílico,

40 c) por lo menos un sistema de iniciación para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico,

caracterizado por que dicho sistema de iniciación comprende por lo menos un acelerador, por lo menos un aldehído orgánico y un compuesto peroxi y perácidos orgánicos caracterizado por que el compuesto peroxi es un líquido en por lo menos un rango de temperatura entre 0 °C y 50 °C, se puede inyectar correcta y homogéneamente sin aglomeración en el cabezal de inyección o bloqueo de la tubería, y se puede utilizar para la impregnación del sustrato fibroso y polimerización a baja temperatura.

También se ha descubierto sorprendentemente que una impregnación de jarabe (met) acrílico líquido para implementar el proceso de impregnación para un sustrato fibroso, dicho jarabe (met) acrílico comprende:

50 a) un polímero (met) acrílico,

b) un monómero (met) acrílico,

55 c) por lo menos un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico,

dicho sistema de iniciación comprende por lo menos un acelerador, por lo menos un aldehído orgánico y un compuesto peroxi y un perácido orgánico caracterizado porque el compuesto peroxi es un líquido en por lo menos un rango de temperatura entre 0 °C y 50 °C; lo que produce una impregnación completa y correcta del sustrato fibroso.

60 Sorprendentemente se ha descubierto que un proceso de fabricación para la fabricar partes mecánicas o estructuradas o artículos que comprende las siguientes etapas:

65 a) impregnar un sustrato fibroso con un jarabe (met) acrílico líquido que comprende un polímero (met) acrílico, un monómero (met) acrílico y por lo menos un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico, caracterizado porque dicho sistema de iniciación comprende por lo menos un acelerador, por lo menos un

aldehído orgánico y un compuesto peroxi y perácido orgánico caracterizado porque el compuesto peroxi es un líquido en por lo menos un rango de temperatura entre 0 °C y 50 °C

b) polimerizar el jarabe (met) acrílico líquido impregnando dichos sustratos fibrosos

5 para producir partes mecánicas o estructuradas fabricadas o artículos que tienen propiedades mecánicas satisfactorias al poseer una alta rigidez y un módulo de Young de por lo menos 15 GPa.

10 Adicionalmente también se ha descubierto que un parte mecánica o estructurada tridimensional obtenida mediante los procesos de fabricación poseen una alta rigidez y un módulo de Young de por lo menos 15 GPa, que casi no tiene defectos como vacíos entre el sustrato fibroso y el polímero (met) acrílico.

Descripción detallada de la invención

15 De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un jarabe (met) acrílico líquido que comprende:

a) un polímero (met) acrílico,

20 b) un monómero (met) acrílico,

c) por lo menos un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) de acrílico,

25 caracterizado porque dicho sistema de iniciación comprende por lo menos un acelerador, por lo menos un aldehído orgánico y un compuesto peroxi y un perácido orgánico caracterizado porque el compuesto peroxi es un líquido a por lo menos un rango de temperatura entre 0 °C y 50 °C.

El término "(met) acrílico" como se utiliza aquí designa todo tipo de monómeros acrílicos y metacrílicos.

30 El término "PMMA" como se utiliza aquí designa homo y copolímeros de metil metacrilato (MMA), para el copolímero de MMA la relación de peso de MMA dentro del PMMA es de por lo menos 70% en peso.

El término "monómero" como se utiliza denota como una molécula que puede experimentar polimerización.

35 El término "polimerización" como se utiliza denota el proceso de convertir un monómero o una mezcla de monómeros en un polímero.

El término "polímero termoplástico" como se utiliza denota un polímero que se vuelve líquido o se vuelve más líquido o menos viscoso cuando se calienta y que puede tomar nuevas formas mediante la aplicación de calor y presión.

40 El término "iniciador" como se utiliza denota una especie química que reacciona con un monómero para formar un compuesto intermedio capaz de unir sucesivamente un gran número de otros monómeros en un compuesto polimérico.

45 El término "sistema iniciador" como se utiliza denota un sistema que comprende diversos componentes capaces de empezar una polimerización.

El término "compuesto peroxi" como se utiliza denota un compuesto que comprende por lo menos un grupo R-O-O-R.

50 El término "polímero compuesto" o "compuesto termoplástico" como se utiliza denota un material multicomponente que comprende múltiples dominios de fase diferente en los que por lo menos un tipo de dominio de fase es una fase continua y en la que por lo menos un componente es un polímero o respectivamente un polímero termoplástico.

55 El término "sustrato fibroso" como se utiliza denota telas, fieltros o no tejidos que pueden estar en la forma de tiras, vueltas, trenzas, seguros o piezas.

Con respecto al polímero (met) acrílico, uno puede mencionar poli alquil metacrilatos o poli alquil acrilatos. En una realización preferida el polímero (met) acrílico es poli metil metacrilato (PMMA).

60 El término "PMMA" denota un homopolímero de metil metacrilato (MMA) o un copolímero o mezclas de los mismos.

En una realización el homo o copolímero de metil metacrilato (MMA) comprende por lo menos el 70%, preferiblemente por lo menos 80%, ventajosamente por lo menos el 90% y más ventajosamente por lo menos 95% en peso del metil metacrilato.

65

- En otra realización el PMMA es una mezcla de por lo menos un homopolímero y por lo menos un copolímero de MMA, o una mezcla de por lo menos dos homopolímeros o dos copolímeros de MMA con un peso molecular promedio diferente o una mezcla de por lo menos dos copolímeros de MMA con una composición de monómeros diferentes.
- 5 El copolímero de metil metacrilato (MMA) comprende de 70% a 99.7% en peso de metil metacrilato y de 0,3 a 30% en peso de por lo menos un monómero que tiene por lo menos una insaturación etilénica que puede copolimerizar con metil metacrilato.
- 10 Estos monómeros son bien conocidos y se pueden mencionar, en particular, de ácidos acrílicos y metacrílicos y alquil (met) acrilatos en los que el grupo alquilo tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Como ejemplos, se puede hacer mención del metil acrilato y etil, butil o 2-etilhexil (met) acrilato. Preferiblemente el comonómero es un alquil acrilato, en el que el grupo alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- 15 En una realización preferida el copolímero de metil metacrilato (MMA) comprende de 80% a 99.7%, ventajosamente de 90% a 99.7% y más ventajosamente de 90% a 99.5% en peso de metil metacrilato y de 0.3% a 20% ventajosamente de 0.3% a 10% y más ventajosamente de 0,5% a 10% en peso de por lo menos un monómero que tiene por lo menos una insaturación etilénica que puede copolimerizar con metil metacrilato. Preferiblemente el comonómero se selecciona de metil acrilato o etil acrilato o mezclas de los mismos.
- 20 El peso molecular promedio ponderado del polímero (met) acrílico debe ser alto, mayor de 50 000g/mol, preferiblemente mayor de 100 000g/mol.
- 25 El peso molecular promedio ponderado se puede medir mediante cromatografía de exclusión de tamaño (SEC).
- Con respecto al monómero (met) acrílico, el monómero se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico, monómeros de alquil acrílicos, monómeros alquil metacrilato y mezclas de los mismos.
- 30 Preferiblemente el monómero se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico, monómeros de ácido acrílico, monómeros alquil metacrilato y mezclas de los mismos, el grupo alquilo tiene de 1 a 22 carbonos, ya sean lineal, ramificado o cíclico; preferiblemente el grupo alquilo tiene de 1 a 12 carbonos, ya sean lineales, ramificados o cíclicos.
- 35 Ventajosamente el monómero (metacrílico) se selecciona de metil metacrilato, etil metacrilato, metil acrilato, etil acrilato, ácido metacrílico, ácido acrílico, n-butyl acrilato, iso-butyl acrilato, n-butyl metacrilato, iso-butyl metacrilato, ciclohexil acrilato, ciclohexil metacrilato, Isobornil acrilato, Isobornilo metacrilato y mezclas de los mismos.
- Más ventajosamente el monómero se selecciona de monómero (met) acrílico, se selecciona de metil metacrilato, Isobornil acrilato de o ácido acrílico y mezclas de los mismos.
- 40 En una realización preferida por lo menos el 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso del monómero es metil metacrilato.
- 45 En una realización más preferida por lo menos el 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso, más preferiblemente por lo menos 70 % en peso y ventajosamente por lo menos 80 % en peso e incluso más ventajosamente 90 % en peso del monómero es una mezcla de metilmetacrilato con Isobornil acrilato y/o ácido acrílico.
- 50 Con respecto al sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico uno puede mencionar iniciadores o sistemas iniciadores que se puede activar a baja temperatura mediante un acelerador. El iniciador es preferiblemente un iniciador radical por ejemplo un compuesto peroxi.
- 55 La presencia de activadores o aceleradores es necesaria para "curar en frío". Curar en frío significa que la polimerización puede empezar a temperatura ambiente, lo que significa menos de 40°C.
- El sistema iniciador de acuerdo con la invención comprende por lo menos un acelerador, por lo menos un aldehído orgánico, por lo menos un compuesto peroxi y por lo menos un perácido orgánico. El peroxi orgánico y el perácido orgánico no se consideran como el mismo compuesto.
- 60 El sistema iniciador de acuerdo con la invención se puede mezclar con otros dos componentes (el polímero (met) acrílico y el monómero (met) acrílico) en una o varias etapas.
- 65 En una realización preferida el polímero (met) acrílico y por lo menos una parte del monómero (met) acrílico se mezclan antes de agregar todos o por lo menos una parte de los compuestos del sistema de iniciador.

Con respecto al compuesto peroxi de acuerdo la invención, es peróxido, preferiblemente peróxido orgánico. El peróxido es líquido en por lo menos rango a una temperatura que varía entre 0°C y 50°C.

5 Preferiblemente el peróxido en el sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico se elige de peróxidos que comprenden de 2 a 30 átomos de carbono.

10 El iniciador para que el sistema iniciador empiece la polimerización del monómero (met) acrílico se selecciona de peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de acetil acetona, peróxido de ciclohexanona, 1.1-di (terc-butilperoxi) ciclohexanona, terc-butil peroxibenzoato, terc-butilperoxi -2-etilhexanoato o mezclas de los mismos.

15 El monómero (met) acrílico normalmente es uno o más monómeros como se definió anteriormente, opcionalmente, un inhibidor adecuado tal como hidroquinona (HQ), metil hidroquinona (MEHQ), 2, 6-di-terciabutil-4-metoxifenol (Topanol O) y 2, 4-Dimetil-6-terciabutil fenol (Topanol A).

El inhibidor está presente para evitar que el monómero se polimerice espontáneamente.

20 Con respecto al acelerador de acuerdo con la invención, este comprende un metal de transición. El acelerador es un compuesto soluble orgánico que comprende un metal de transición.

Preferiblemente el metal de transición se selecciona del cuarto periodo del sistema periódico de elementos.

25 Ventajosamente, el metal de transición se selecciona de manganeso, cobalto, hierro o cobre y más ventajosamente manganeso, hierro, cobre o mezclas de los mismos.

Con respecto al aldehído de acuerdo con la invención, tiene la fórmula general R1CHO (1):



30 El grupo R1 en la fórmula (1) es un resto orgánico que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono. Preferiblemente R1 es un hidrocarburo que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono. Ventajosamente R1 es un hidrocarburo alifático o aromático que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono. Más ventajosamente R1 selecciona de alquilo C1 a C24 y/o arilo C6 a C10.

35 El grupo alquilo puede ser lineal, ramificado, cíclico o comprende también enlaces dobles carbono-carbono.

Con respecto al perácido de acuerdo con la invención, tiene la fórmula general R1COOOH (2):



40 El grupo R1 en la fórmula (2) es un resto orgánico que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono. Preferiblemente R1 es un hidrocarburo que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono. Ventajosamente R1 es un hidrocarburo alifático o aromático que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono. Más ventajosamente R1 se selecciona de alquilo C1 a C24 y/o arilo C6 a C10.

45 El grupo alquilo puede ser lineal, ramificado, cíclico o comprenden también enlaces dobles carbono-carbono.

50 Otro ingrediente en la resina líquida también puede ser un agente limitador de cadena con el fin de controlar el peso molecular, por ejemplo, γ -terpineno o terpinoleno, en contenidos entre 0 y 500 ppm y preferiblemente entre 0 y 100 ppm, con respecto a los monómeros de la mezcla.

El proceso de impregnación de acuerdo con la invención para impregnar un sustrato fibroso comprende una etapa de impregnar el sustrato fibroso con un jarabe (met) acrílico líquido.

55 Un monómero (met) acrílico simple o una mezcla de monómero (met) acrílico como jarabe (met) acrílico líquido es muy líquido para el proceso de impregnación de la presente invención, especialmente para la humectación completa y correcta del sustrato fibroso. Por lo tanto, la viscosidad se tiene que adaptar al aumentarla.

Con respecto al jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con la invención que impregna el sustrato fibroso, este comprende un monómero (met) acrílico o una mezcla de monómeros (met) acrílico, un polímero (met) acrílico y por lo menos el sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico.

5 Ventajosamente el jarabe (met) acrílico líquido no contiene catalizadores a base de metal. Como metales solo se consideran los elementos metálicos del bloque p de la tabla periódica de elementos (incluyendo los grupos 13 a 16 y por lo tanto, excluyendo por consiguiente los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de transición). Ningún metal que comprendan aditivos como activadores para acelerar catalíticamente la reacción de polimerización se agregan al jarabe (met) acrílico líquido o se pone en contacto con el jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con
10 la invención. Esto se trata especialmente con compuestos a base de estaño como cloruro de estaño.

De acuerdo con la invención, la viscosidad se incrementa al utilizar monómeros (met) acrílicos o una mezcla de monómeros (met) acrílicos con polímeros (met) acrílicos disueltos o polímeros (met) acrílicos. Esta solución se denomina comúnmente como "jarabe" o "prepolímero".

15 Ventajosamente el jarabe (met) acrílico líquido no contiene adicionalmente disolventes agregados voluntariamente.

El polímero (met) acrílico es completamente soluble en el monómero (met) acrílico.

20 Este polímero (met) acrílico es PMMA, significa el homo - o copolímero de metil metacrilato (MMA) o una mezcla de estos como se definió anteriormente.

Este monómero (met) acrílico es igual que lo definido anteriormente.

25 El monómero (met) acrílico o los monómeros (met) acrílicos en el jarabe (met) acrílico líquido presentan por lo menos 40% en peso, preferiblemente 50% en peso, ventajosamente 60% en peso y más ventajosamente 65% en peso DEL jarabe (met) acrílico líquido total.

30 El polímero o polímeros (met) acrílicos en el jarabe (met) acrílico líquido presenta por lo menos 10% en peso, preferiblemente por lo menos 15%, ventajosamente por lo menos 18% y más ventajosamente por lo menos 20% en peso del jarabe (met) acrílico líquido total.

35 El polímero o polímeros (met) acrílicos en el jarabe (met) acrílico líquido presenta a lo sumo 60% en peso, preferiblemente a lo sumo 50%, ventajosamente a lo sumo 40% y más ventajosamente a lo sumo 35% en peso del jarabe (met) acrílico líquido total.

40 La viscosidad dinámica del jarabe (met) acrílico líquido esta un rango de 10 mPa * s a 10000 mPa * s, preferiblemente de 50 mPa * s a 5000 mPa * s y ventajosamente de 100 mPa * s a 1000 mPa * s. La viscosidad del jarabe se puede medir fácilmente con un reómetro o viscosímetro. La viscosidad dinámica se mide a 25 °C. El jarabe (met) acrílico líquido tiene un comportamiento newtoniano, lo que significa que no se produce adelgazamiento por cizallamiento, de tal manera que la viscosidad dinámica es independiente del cizallamiento en un reómetro o la velocidad del móvil en un viscosímetro.

45 Si la viscosidad del jarabe (met) acrílico líquido a una temperatura dada es muy alta para el proceso de impregnación, es posible calentar el jarabe con el fin de tener un jarabe más líquido para humectación suficiente e impregnación correcta y completa del sustrato fibroso.

50 Con respecto al sustrato de fibra, se pueden mencionar telas, fieltros o no tejidos que pueden estar en la forma de tiras, vueltas, trenzas, seguros o piezas. El material fibroso puede tener diferentes formas y dimensiones ya sea en una dimensión, dos dimensiones, o tres dimensiones. Un sustrato fibroso comprende un montaje de una o más fibras. Cuando las fibras son continuas, su montaje forma telas.

55 Una forma de dimensión son las fibras largas lineales. Las fibras pueden ser continuas o discontinuas. Las fibras se pueden disponer aleatoriamente o como un filamento continuo paralelo entre sí. Una fibra se define mediante su relación de aspecto, que es la relación entre la longitud y el diámetro de la fibra. Las fibras utilizadas en la presente invención son fibras largas o fibras continuas.

60 Las fibras tienen una relación de aspecto de por lo menos 1000, preferiblemente por lo menos 1500, más preferiblemente por lo menos 2000, ventajosamente por lo menos 3000, más ventajosamente por lo menos 5000, aún más ventajosamente por lo menos 6000, más ventajosamente por lo menos 7500 y a lo sumo ventajosamente por lo menos 10 000.

65 La forma bidimensional son mantas de fibras o refuerzo no tejidos o mechas tejidas o manojos de fibras, que también pueden ser trenzados. Incluso si estas dos formas bidimensionales tienen un determinado espesor y por lo tanto en principio una tercera dimensión, se consideran como bidimensionales de acuerdo con la presente invención.

La forma tridimensional son por ejemplo mantas de fibras dobladas o apiladas o refuerzos no tejidos o manojos de fibras o mezclas de los mismos, un ensamble de la forma bidimensional en la tercera dimensión.

5 Los orígenes del material fibroso pueden ser naturales o sintéticos. Como material natural se puede hacer mención de fibras vegetales, fibras de madera, fibras animales, o fibras minerales.

Las fibras naturales son, por ejemplo, sisal, yute, cáñamo, lino, algodón, fibras de coco, y fibras de banano. Las fibras animales son por ejemplo lana o pelo.

10 Como material sintético uno puede mencionar fibras poliméricas seleccionada de fibras de polímeros termoendurecidos, de polímeros termoplásticos o sus mezclas.

15 Las fibras poliméricas se pueden hacer de poliamida (alifática o aromática), poliéster, alcohol polivinílico, poliolefinas, poliuretanos, polivinilcloruro, polietileno, poliésteres insaturados, resinas epoxi y vinilésteres.

Las fibras minerales también se pueden seleccionar de fibras de vidrio especialmente del tipo E, R o S2, fibras de carbono, fibras de boro o fibras de sílice.

20 El sustrato fibroso de la presente invención se selecciona de fibras vegetales, fibras de madera, fibras animales, fibras minerales, fibras poliméricas sintéticas, fibras de vidrio, fibras de carbono o mezclas de las mismas.

Preferiblemente el sustrato fibroso se selecciona de fibras minerales.

25 Las fibras del material fibroso tienen un diámetro entre 0.005 μm y 100 μm , preferiblemente entre 1 μm y 50 μm , más preferiblemente entre 5 μm y 30 μm y ventajosamente entre 10 μm y 25 μm .

30 Preferiblemente las fibras del material fibroso de la presente invención se seleccionan de fibras continuas (lo que significa que la relación de aspecto no aplica en cuanto a las fibras largas) para la forma unidimensional, o fibras largas o continuas que forman dos o tres dimensiones del sustrato fibroso.

La cantidad del agente iniciador es de 2.1 partes en peso a 26 partes en peso en vista de la suma de monómero (met) acrílico y un polímero (met) acrílico, por lo menos los dos juntos constituyen 100 partes en peso. Las cantidades se dan en vista del jarabe (met) acrílico líquido inyectado o utilizado para impregnación.

35 El sistema iniciador de acuerdo con la invención comprende:

De 0.1 a 5 partes en peso de compuesto peroxi,

40 ≤ 1 partes en peso de acelerador calculado sobre parte del metal de transición en el acelerador,

de 1 a 10 partes en peso de por lo menos uno aldehído orgánico, y

de 1 a 10 partes en peso de por lo menos un perácido orgánico.

45 Preferiblemente el sistema iniciador comprende:

de 0.5 a 3 parte en peso de compuesto peroxi,

50 de 0.001 - 0.5 partes en peso de acelerador calculado en la parte del metal de transición en el acelerador,

de 2 a 8 partes en peso de por lo menos uno aldehído orgánico, y

de 2 a 8 partes en peso de por lo menos un perácido orgánico.

55 Como se mencionó anteriormente las cantidades respectivas se pueden preparar en un sistema de dos componentes con el fin de evitar la polimerización mientras se manejan todos los componentes durante la preparación y el tiempo de espera antes de inyección o impregnación.

60 Una vez hecha la aplicación se pueden mezclar todos los componentes juntos en un recipiente con el fin de obtener el jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con la invención. O los componentes se mezclen en un cabezal de mezcla o dispositivo justo pocos momentos antes de inyección o impregnación con el fin de obtener el jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con la invención. Unos pocos momentos significa un tiempo menor de 30 minutos, preferiblemente menos de 10 minutos.

Un aspecto adicional de acuerdo con la presente invención es el proceso de impregnación, para impregnar un sustrato fibroso, en el que dicho sustrato fibroso se hace de fibras largas y dicho proceso comprende una etapa de impregnar dicho sustrato fibroso con un jarabe (met) acrílico líquido que comprende:

- 5 a) de 10 a 60 partes en peso de polímero (met) acrílico,
b) de 40 a 90 partes en peso de monómero (met) acrílico,
10 c) de 2.1 a 26 partes en peso de un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico,
dicho sistema iniciador comprende por lo menos un acelerador por lo menos un aldehído orgánico, un compuesto peroxi y un perácido peroxi, caracterizado porque el compuesto peroxi es un líquido a por lo menos una temperatura que varía entre 0 °C y 50 °C
- 15 Otro aspecto adicional de acuerdo con la presente invención es el jarabe (met) acrílico líquido para implementar el proceso de impregnación, dicho jarabe (met) acrílico de líquido comprende:
- 20 a) un polímero (met) acrílico,
b) un monómero (met) acrílico,
c) por lo menos un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico,
25 dicho jarabe (met) acrílico líquido tiene una viscosidad dinámica de un valor en el rango de 10 mPa * s a 10000 mPa * s, preferiblemente de 50 mPa * s a 5000 mPa * s y ventajosamente de 100 mPa * s a 1000 mPa * s y dicho sistema iniciador comprende por lo menos un acelerador, por lo menos uno aldehído orgánico y un compuesto peroxi y perácido orgánico, caracterizado porque el compuesto peroxi es un líquido de por lo menos un rango de temperatura entre 0°C y 50°C.
- 30 Todavía otro aspecto adicional de acuerdo con la presente invención es un jarabe (met) acrílico líquido de impregnación que comprende:
- 35 a) de 10 a 60 partes en peso de polímero (met) acrílico,
b) de 40 a 90 partes en peso de monómero (met) acrílico,
c) de 2.1 a 26 partes en peso de un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico,
40 dicho sistema de iniciación comprende por lo menos un acelerador, por lo menos un aldehído orgánico y un compuesto peroxi y un perácido orgánico, caracterizado porque el compuesto peroxi es un líquido a por lo menos un rango de temperatura entre 0 °C y 50 °C
- Todavía otro aspecto de la presente invención es un proceso de fabricación para fabricar artículos o partes mecánicas o estructuradas que comprenden las siguientes etapas:
- 45 a) impregnar un sustrato fibroso con un jarabe (met) acrílico líquido,
b) polimerizar el jarabe (met) acrílico líquido que impregna dicho sustrato fibroso.
- 50 Preferiblemente la impregnación del sustrato fibroso en la etapa a) se hace en un molde cerrado.
Ventajosamente la etapa a) y etapa b) se hacen en el mismo molde cerrado.
- 55 Con respecto al proceso de fabricación para fabricar partes mecánicas o estructuradas o artículos que comprende el material compuesto polimérico, se pueden utilizar diversos métodos con el fin de preparar partes estructuradas o mecánicas tridimensionales. Uno puede mencionar infusión, moldeo por bolsa de vacío, moldeo por bolsa de presión, moldeo por autoclave, moldeo por transferencia de resina (RTM), moldeo por inyección de reacción (RIM) moldeo de inyección por reacción reforzada (R-RIM) y variantes de los mismos, moldeo a presión o moldeo por compresión.
- 60 El proceso de fabricación preferido para fabricar partes mecánicas o estructuradas o artículos que comprenden los materiales compuestos son procesos en donde el jarabe (met) acrílico líquido transferido al sustrato fibroso al impregnar el sustrato fibroso en un molde más preferiblemente en un molde cerrado.
- 65 Ventajosamente la etapa de impregnación del material fibroso se hace en un molde cerrado.

Más ventajosamente el proceso de fabricación para fabricar partes mecánicas o estructurado o artículos que comprenden el material compuesto polimérico se seleccionan de infusión o moldeo de transferencia de resina.

5 Todos los procesos comprenden la etapa de impregnar el sustrato fibroso con el jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con la invención antes de la etapa de polimerización en un molde.

La etapa de la polimerización del jarabe (met) acrílico líquido que impregna dicho sustrato fibroso tiene lugar después de la etapa de impregnación en el mismo molde.

10 El moldeo de transferencia de resina es un método que utiliza un grupo de moldes de dos lados que forma superficies del material compuesto. El lado inferior es un molde rígido. El lado superior puede ser un molde rígido o flexible. Los moldes flexibles se pueden hacer de materiales compuestos, películas de polímero extrudidas de silicona tal como nilón. Los dos lados se ajustan entre sí para producir una cavidad de molde. La característica
15 distintiva del moldeo de transferencia de resina es que el sustrato fibroso se coloca dentro de esta cavidad y el grupo de moldes se cierra antes de la introducción del jarabe (met) acrílico líquido. El moldeo de transferencia de resina incluye numerosas variedades que difieren en las mecánicas de cómo se introduce el jarabe (met) acrílico líquido a el sustrato fibroso en la cavidad del molde. Estas variaciones incluyen desde infusión a vacío hasta moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARTM). Este proceso se puede realizar a temperatura ambiente o temperatura elevada.

20 Con el método de infusión el jarabe (met) acrílico líquido debe tener la viscosidad adaptada hacia este método de preparación del material compuesto polimérico. El jarabe (met) acrílico líquido se aspira en el sustrato fibroso presente en un molde especial mediante la aplicación de ligero vacío. Este sustrato fibroso se infunde e impregna completamente por el jarabe (met) acrílico líquido.

25 Una ventaja de este método es la alta cantidad del material fibroso en el compuesto.

30 Con respecto al uso de las partes estructuradas o mecánicas fabricadas de artículos, uno puede mencionar aplicaciones automotrices, aplicaciones náuticas, aplicaciones férreas, deportes, aplicaciones aeroespaciales y aeronáuticas, aplicaciones fotovoltaicas, aplicaciones relacionadas con ordenadores, aplicaciones de telecomunicaciones y aplicaciones de energía eólica.

35 Particularmente la parte estructurada o mecánica tridimensional es una parte automotriz, parte de bote, parte de tren, artículo deportivo, parte de helicóptero o avión, parte de cohete o nave espacial, parte de módulo fotovoltaico, pieza de turbina eólica, parte de mueble, parte de edificio o construcción, parte de teléfono celular o teléfono, parte de ordenador o televisión, parte de impresora fotocopiadora.

[Ejemplos]

40 Ejemplo 1 (comparativo): se prepara un jarabe al disolver 25 partes en peso de PMMA (BS520 un copolímero de MMA que comprende acrilato de etilo como un comonomero) en 75 partes en peso de metil metacrilato, que se estabiliza con MEHQ (monometil éter hidroquinona). A las 100 partes en peso de jarabe se agregan 0.8 partes en peso de peróxido de benzoilo (BPO - Luperox A75 de ARKEMA) y 0.3 partes en peso de DMPT (N, N-dimetil-p-toluidina de Sigma-Aldrich). El jarabe tiene una viscosidad dinámica de 520 mPa * s a 25 °C. El polvo de peróxido de
45 benzoilo no se disuelve completamente en el jarabe. Una vez se detiene la agitación de partículas sólidas están aún visibles y se decantan en el fondo del recipiente.

50 El jarabe se polimeriza en un recipiente de 100ml de volumen a una temperatura circundante o 25±1 °C. La temperatura se mide con la ayuda de un detector de temperatura puesto dentro del jarabe. Después de 40 minutos la temperatura llega a un máximo.

55 Ejemplo 2 (comparativo): se prepara el mismo jarabe básico en función del MMA y PMMA como en ejemplo 1. A 100 partes en peso del jarabe se agrega a 1 parte en peso de peróxido de metil etil cetona un producto líquido (MEKP - Luperox K12 de ARKEMA) y 0.018 partes en peso basado en el cobalto de octoato de cobalto (de Sigma Aldrich). El jarabe es transparente.

60 El jarabe se polimeriza en un recipiente de 100ml de volumen a una temperatura circundante o 25±1 °C. La temperatura se mide con ayuda de un detector de temperatura puesto dentro del jarabe. La temperatura de jarabe llega a un máximo después de e más de 24 horas.

65 Ejemplo 3 (comparativo): se prepara el mismo jarabe básico basado en MMA y PMMA como en el ejemplo 1. A 100 partes en peso de jarabe se agrega 1 parte en peso de peróxido de metil etil cetona un producto líquido (MEKP - Luperox K12 de ARKEMA) y 0.018 partes en peso basado en cobalto de octoato de cobalto (de Sigma Aldrich), 2.5 partes en peso de lemarone (de Sigma Aldrich), 2.5 partes en peso de acetaldehído de fenilo (de Sigma Aldrich). El jarabe es transparente.

ES 2 627 738 T3

El jarabe se polimeriza en un recipiente de 100ml de volumen a una temperatura circundante o 25 ± 1 °C. La temperatura se mide con la ayuda de un detector de temperatura puesto dentro del jarabe. Después de 97 minutos la temperatura llega a un máximo.

5 Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención): se prepara el mismo jarabe básico basado en MMA y PMMA como en el ejemplo 1. A 100 partes en peso del jarabe se agrega 1 parte en peso de peróxido de metil etil cetona un producto líquido (MEKP - Luperox K12 de ARKEMA), 0.1 partes en peso basado de cobre de activador basado en cobre (Nouryact CF12 de AKZO), 2.5 partes en peso de lemarone (de Sigma Aldrich), 2.5 partes en peso de fenil acetaldehído (de Sigma Aldrich) y 5 partes en peso de ácido peracético (de Sigma Aldrich). El jarabe es
10 transparente.

El jarabe se polimeriza en un recipiente de 100ml de volumen a una temperatura circundante o de 25 ± 1 °C. La temperatura se mide con la ayuda de un detector de temperatura puesto dentro del jarabe. Después de 75 minutos la temperatura llega a un máximo.
15

REIVINDICACIONES

1. Un jarabe (met) acrílico líquido que comprende:
 - 5 a) un polímero (met) acrílico,
 - b) un monómero (met) acrílico,
 - 10 c) por lo menos un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero(met) acrílico, caracterizado porque dicho sistema de iniciación comprende por lo menos un acelerador, por lo menos un aldehído orgánico y un compuesto peroxi y perácido orgánico caracterizado porque el compuesto peroxi es un líquido en por lo menos en un rango de temperatura entre 0 °C y 50 °C.
- 15 2. El jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con la reivindicación 1 comprende:
 - a) de 10 a 60 partes en peso de polímero (met) acrílico,
 - 20 b) de 40 a 90 partes en peso de monómero (met) acrílico,
 - c) de 2.1 a 26 partes en peso de un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico.
- 25 3. El jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 caracterizado porque el sistema iniciador comprende:
 - de 0.1 a 5 partes en peso de compuesto peroxi,
 - ≤ 1 parte en peso de acelerador calculado sobre la parte de metal de transición en el acelerador,
 - 30 de 1 a 10 partes en peso de por lo menos uno aldehído orgánico, y
 - de 1 a 10 partes en peso de por lo menos un perácido orgánico
 - 35 en vista de la suma del monómero (met) acrílico y un polímero (met) acrílico, los dos constituyen 100 partes en peso
4. El jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el acelerador comprende un compuesto de metal de transición.
- 40 5. El jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con la reivindicación 4 caracterizado porque el metal de transición se selección del 4 período.
- 45 6. El jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5 había caracterizado porque el metal de transición se selecciona de manganeso, cobalto, hierro o cobre y, preferiblemente, manganeso, hierro, cobre o mezclas de los mismos.
- 50 7. El jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque el compuesto peroxi es un peróxido orgánico que comprende de 2 a 30 átomos de carbono.
8. El jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque el aldehído orgánico tiene la fórmula general R1CHO caracterizado porque R1 es un resto orgánico que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono.
- 55 9. El jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque el perácido orgánico tiene la fórmula general R1COOOH caracterizado porque R1 es un resto orgánico que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono.
- 60 10. El jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque el jarabe (met) acrílico líquido tiene una viscosidad dinámica de un valor en el rango de 10 mPa * s a 10000 mPa * s, preferiblemente de 50 mPa * s a 5000 mPa * s y ventajosamente de 100 mPa * s a 1000 mPa * s, medido a 25 °C.
- 65 11. Un proceso para polimerizar un jarabe (met) acrílico líquido que comprende:
 - a) un polímero (met) acrílico,
 - b) un monómero (met) acrílico,

c) por lo menos un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico,

dicho sistema iniciador comprende por lo menos un acelerador, por lo menos un aldehído orgánico y un compuesto peroxi y perácido orgánico caracterizado por que el compuesto peroxi es un líquido en por lo menos en un rango de temperatura entre 0 °C y 50 °C, caracterizado por mezclar los componentes de a), b), y c) unos pocos momentos antes de inyección en un molde o impregnación de un sustrato fibroso.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque dicho jarabe (met) acrílico líquido comprende:

a) de 10 a 60 parte en peso de polímero (met) acrílico,

b) de 40 a 90 partes en peso de monómero (met) acrílico,

c) de 2.1 a 26 partes en peso de un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico.

13. Un proceso de impregnación para impregnar un sustrato fibroso, en el que dicho sustrato fibroso se hace de fibras largas y dicho proceso comprende una etapa de impregnar dicho sustrato fibroso con un jarabe (met) acrílico líquido que comprende:

a) un polímero (met) acrílico,

b) un monómero (met) acrílico,

c) por lo menos un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico,

caracterizado porque dicho sistema iniciador comprende por lo menos un acelerador, por lo menos un aldehído orgánico y un compuesto peroxi y un perácido orgánico caracterizado porque el compuesto peroxi es un líquido a por lo menos un rango de temperatura entre 0 °C y 50 °C.

14. El proceso de impregnación de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque dicho jarabe (met) acrílico líquido tiene una viscosidad dinámica de un valor en el rango de 10 mPa * s a 10000 mPa * s, preferiblemente de 50 mPa * s a 5000 mPa * s y ventajosamente de 100 mPa * s a 1000 mPa * s, medido a 25 °C.

15. Una impregnación de jarabe (met) acrílico líquido para implementar el proceso de impregnación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, dicho jarabe (met) acrílico líquido comprende:

a) un polímero (met) acrílico,

b) un monómero (met) acrílico,

c) por lo menos un iniciador o sistema indicador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico,

dicho sistema iniciador comprende por lo menos un acelerador, por lo menos un aldehído orgánico y/o un compuesto peroxi y perácido orgánico caracterizado porque el compuesto peroxi es un líquido a por lo menos un rango de temperatura entre 0 °C y 50 °C y

dicho jarabe (met) acrílico líquido tiene una viscosidad dinámica de un valor en el rango de 10 mPa * s a 10000 mPa * s, preferiblemente de 50 mPa * s a 5000 mPa * s y ventajosamente de 100 mPa * s a 1000 mPa * s, medido a 25 °C.

16. Una impregnación de jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dicho jarabe comprende:

a) de 10 a 60 parte en peso de polímero (met) acrílico,

b) de 40 a 90 partes en peso del monómero (met) acrílico,

c) de 2.1 a 26 partes en peso de un sistema iniciador para empezar la polimerización del monómero (met) acrílico.

17. Un proceso de fabricación para fabricar partes mecánicas o estructurados o artículos que comprenden las siguientes etapas

a) impregnar un sustrato fibroso con un jarabe (met) acrílico líquido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,

b) polimerizar el jarabe (met) acrílico líquido que impregna dicho sustrato fibroso.

18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el proceso se selecciona de moldeo de transferencia de resina o infusión.

5 19. Las partes estructuradas o mecánicas tridimensionales obtenidas por el proceso de fabricación de acuerdo con las reivindicaciones 17 a 18.

10 20. Parte de acuerdo con la reivindicación 19, que es una parte automotriz, parte para bote, parte para tren, artículo deportivo, parte para aeronave o helicóptero, nave espacial o parte para cohete, parte del módulo fotovoltaico, parte de turbina eólica, parte de mueble, parte de edificio o construcción, parte de teléfono o teléfono celular, parte de ordenador o televisión, parte de impresora o fotocopidora.