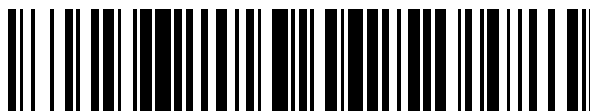


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 494**

51 Int. Cl.:

D06M 15/263 (2006.01)

C03C 25/24 (2008.01)

C03C 25/28 (2008.01)

C08L 33/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2014** **PCT/FR2014/050532**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014** **WO14135816**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014** **E 14715045 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018** **EP 2971327**

54 Título: **Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación de un sustrato fibroso, método de impregnación de un sustrato fibroso, material compuesto obtenido después de polimerización de dicho sustrato impregnado previamente**

30 Prioridad:

08.03.2013 FR 1352119

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

27.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GERARD, PIERRE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 679 494 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

Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación de un sustrato fibroso, método de impregnación de un sustrato fibroso, material compuesto obtenido después de polimerización de dicho sustrato impregnado previamente

[Campo de la invención]

La presente invención se refiere a un jarabe (met)acrílico líquido de impregnación de un sustrato fibroso.

Más particularmente, la invención se refiere a un jarabe líquido (met)acrílico viscoso que contiene principalmente compuestos metacrílicos o acrílicos y cargas orgánicas o minerales destinadas a reducir la proporción de monómero residual después de la polimerización del jarabe (met)acrílico. La invención se refiere además a un método de impregnación de un sustrato fibroso o de fibras largas con dicho jarabe líquido viscoso. La invención también se refiere a un sustrato fibroso impregnado previamente con dicho jarabe que es útil para la fabricación de partes compuestas.

La presente invención también se refiere a un método de fabricación de partes compuestas y de partes compuestas obtenidas con este método.

[Técnica anterior]

Las partes mecánicas que deben resistir tensiones elevadas durante su uso, se fabrican en gran medida a partir de materiales compuestos. Un material compuesto es una combinación macroscópica de dos materiales no miscibles o más. El material compuesto está formado por al menos un material que forma la matriz, es decir, una fase continua que asegura la cohesión de la estructura, y un material de refuerzo.

El objeto, durante el uso de un material compuesto, es obtener rendimientos que no están disponibles con cada uno sus componentes cuando se usan por separado. Por consiguiente, los materiales compuestos se usan en gran medida en varios sectores industriales tales como por ejemplo construcción, automóvil, industria aeroespacial, transportes, ocio, electrónica y deportes, edificación, en particular debido a sus mejores rendimientos mecánicos (resistencia a la tracción superior, módulo de tracción superior, tenacidad a la ruptura superior) y su densidad baja, en comparación con los materiales homogéneos.

La clase más importante, con respecto al volumen a escala industrial comercial, es la de los compuestos de matrices orgánicas, en los que el material de matriz es generalmente un polímero. La matriz de un material compuesto polimérico es o bien un polímero termoplástico, o bien un polímero termoendurecible.

Los polímeros termoendurecibles constan de estructuras tridimensionales articuladas. La reticulación se obtiene por cocción de grupos reactivos en un prepolímero. La cocción seco y obtener por ejemplo por calentamiento de las cadenas de polímero con el fin de reticular y de endurecer el material de forma permanente. Con el fin de preparar el material compuesto el polímero, un prepolímero se mezcla con el otro componente, tal como perlas O fibras de vidrio, o el otro componente se moja o se impregna y se cuece posteriormente. Los ejemplos de prepolímeros o de material de matriz para polímeros termoendurecibles son los poliésteres insaturados, los ésteres de vinilo, los materiales epoxi o fenólicos.

Un inconveniente principal de una matriz de polímero termoendurecible es su reticulación. La matriz no se puede modelar fácilmente en otras formas. Una vez que el polímero se ha reticulado, la forma es fija. Esto también hace que sea difícil el reciclaje del material compuesto termoendurecible y de las partes o artículos mecánicos o estructuras fabricadas que comprenden dicho material compuesto termoendurecible, que se calcinan en un cementerio o se arrojan a un vertedero. Otro inconveniente principal del conjunto de las matrices termoendurecibles es su fragilidad.

Para permitir la formación térmica y el reciclaje, es preferente usar polímeros termoplásticos.

Los polímeros termoplásticos constan de polímeros lineales o ramificados que no están reticulados. Los polímeros termoplásticos se calientan con el fin de mezclar los componentes necesarios para la fabricación del material compuesto y se enfrían para solidificar la forma final. El problema de estos polímeros termoplásticos fundidos es su viscosidad muy elevada. Con el fin de preparar un material compuesto polimérico a base de polímero termoplástico, una resina de polímero termoplástico, denominada comúnmente "jarabe", se usa para impregnar el material de refuerzo, por ejemplo un sustrato fibroso. Una vez polimerizado, el jarabe de polímero termoplástico constituye la matriz del material compuesto. En el momento de la impregnación, la viscosidad del jarabe de impregnación se debe controlar y adaptar para que no sea demasiado fluido o demasiado viscoso, con el fin de impregnar de forma correcta cada fibra del sustrato fibroso. Cuando la humedad espacial, según el jarabe sea demasiado fluido o demasiado viscoso, aparecen respectivamente zonas "en estado puro", es decir, sin impregnar, y zonas en las que se forman gotas de polímero sobre las fibras que están en el origen de la formación de burbujas. Estas zonas "en estado puro" y estas burbujas generan la aparición de defectos en el material compuesto final que son el origen,

entre otros, de una pérdida de resistencia mecánica del material compuesto final. Un jarabe que sirve como respuesta a este problema fue terminado por la Solicitante y se describe en las solicitudes de patente FR N.º FR1159553 o su extensión PCT WO2013/056845 y en la solicitud de patente N.º FR 1256929 o su extensión PCT WO2014/013028. El documento JP2000 119421 divulga líquidos de impregnación de un sustrato fibroso, dicho líquido comprendiendo un copolímero acrílico, un monómero acrílico, des partículas que se inflan de polimetilmetacrilato reticulados y cargas minerales.

Por lo tanto, la solicitante ha desarrollado un jarabe (met)acrílico de impregnación de un sustrato fibroso, con el fin de producir partes de material compuesto termoplástico (met)acrílico. La Solicitante ha observado que un jarabe a base únicamente de monómero (met)acrílico es demasiado fluido. Por lo tanto ha preparado un jarabe mezclando con el monómero (met)acrílico, un polímero (met)acrílico con el fin de aumentar la viscosidad del jarabe y llegar a la obtención de un jarabe con una viscosidad óptima para la impregnación de las fibras del sustrato fibroso.

Sin embargo, la Solicitante ha observado que la composición del jarabe incluso se podía mejorar. En efecto, durante la polimerización del jarabe (met)acrílico impregnando el sustrato fibroso, para la preparación de partes compuestas, el jarabe (met)acrílico comprende entre un 70 y un 90 % de monómero (met)acrílico a convertir en polímero. Sin embargo, dado que la polimerización es una polimerización radicalaria, ésta genera un pico exotérmico. Este pico es especialmente más importante cuando hay monómero para convertir. Sin embargo, un aumento demasiado grande de la temperatura en el momento de la polimerización puede generar problemas, y en particular la aparición de defectos de superficie en el material compuesto final. Además, cuanto más monómero hay para convertir hay más riesgo de tener monómero residual al final de la polimerización. La presencia de monómero (met)acrílico residual plantea problemas de higiene y de seguridad debido a su inflamabilidad y a su toxicidad. Es en particular un alérgeno potente.

Por último, la densidad del monómero (met)acrílico es inferior a la del polímero (met)acrílico. Esta diferencia de densidad genera, durante la polimerización, la aparición de un fenómeno de retracción. En consecuencia es necesario tener en cuenta este fenómeno de retracción en el diseño del molde.

Para reducir la tasa de monómero (met)acrílico en el jarabe, la Solicitante se enfrenta además al problema de que hay que mantener la viscosidad del jarabe en un valor óptimo para obtener una impregnación correcta del sustrato fibroso. Sin embargo, la tasa de monómero (met)acrílico en el jarabe (met)acrílico no se puede reducir sin modificar la viscosidad ya que ésta depende de la concentración de polímero y de la masa molecular media en peso del polímero. Por lo tanto el aumento de la tasa de polímero (met)acrílico en el jarabe (met)acrílico sin disminuir la masa molecular media en peso vuelve a aumentar la viscosidad del jarabe, algo que no es viable ya que, en este caso, la impregnación del sustrato fibroso no es correcta. La reducción de la masa molecular media en peso, es decir, la reducción de la longitud de las cadenas de polímero para poder aumentar la tasa de polímero (met)acrílico en el jarabe (met)acrílico ya no puede ser viable porque una disminución de la masa molecular en peso implica una disminución de las propiedades mecánicas del compuesto final, en particular una fragilidad más elevada, caracterizada por una disminución de las tensiones en la ruptura.

[Problema técnico]

Por lo tanto la invención tiene como objeto solucionar al menos uno de los inconvenientes mencionados anteriormente.

La invención tiene como objeto en particular proponer un jarabe (met)acrílico destinado a impregnar un sustrato fibroso y a continuación a su polimerización, jarabe que presenta una composición tal que permite reducir de forma significativa el pico exotérmico generado por la polimerización, así como la tasa de monómero residual al final de la polimerización y el fenómeno de retracción.

La invención también tiene como objeto proponer una parte de material compuesto termoplástico en la que la matriz termoplástica obtenida después de la polimerización del jarabe no presenta defectos o presenta pocos defectos.

Además la invención tiene como objeto mojar completamente, de forma correcta y de forma homogénea el sustrato fibroso durante la impregnación. Cualquier defecto de una estación de las fibras por ejemplo con burbujas y vacíos disminuye los rendimientos mecánicos de la parte compuesta final.

Otro objeto de la presente invención es proponer un método que se puede realizar con un coste bajo y que permite una fabricación, a escala industrial, de partes mecánicas o elementos estructurales de material compuesto termoplástico. Además, el método debe ser fácil y sencillo de realizar usando compuestos disponibles En el mercado. La fabricación de las partes compuestas también se debe ser reproducible y rápido, lo que significa tiempos de ciclo cortos.

[Breve descripción de la invención]

De manera sorprendente, se ha descubierto que un jarabe (met)acrílico líquido de impregnación de un sustrato fibroso, dicho sustrato fibroso estando formado por fibras largas, dicho jarabe estando caracterizado por que comprende:

- a) un polímero (met)acrílico,
- b) un monómero (met)acrílico,
- c) cargas elegidas entre partículas que presentan un índice de hinchamiento en el monómero (met)acrílico inferior a un 200 %, de preferencia inferior a un 150 % y de forma ventajosa inferior a un 120 % y un diámetro medio D_{50} inferior a 50 μm , de preferencia inferior a 20 μm , y de forma ventajosa inferior a 5 μm ,

dicho jarabe (met)acrílico líquido teniendo una viscosidad dinámica comprendida entre 10 mPa*s y 10 000 mPa*s, de preferencia entre 50 mPa*s y 5 000 mPa*s y de forma ventajosa entre 100 mPa*s y 1 000 mPa*s, proporciona una impregnación completa y correcta del sustrato fibroso al mismo tiempo que tiene, en su composición, una tasa reducida de monómero de modo que la polimerización es casi completa, es decir, que la tasa de monómero residual al final de la polimerización se reduce de forma significativa. Además, debido a esta tasa reducida de monómero en la composición del jarabe, la temperatura del pico exotérmico durante la polimerización del jarabe se reduce de forma significativa.

De manera sorprendente, también se ha descubierto que cuando las cargas se eligen entre al menos una de las siguientes cargas:

- perlas de PMMA reticuladas con un agente de reticulación presente en proporciones superiores a un 0,5 %, de preferencia superiores a un 1 % y de forma ventajosa superiores a un 2 % en peso de las perlas de PMMA, dichas perlas de PMMA reticuladas que presentan un índice de hinchamiento en el monómero (met)acrílico inferior a un 200 %, de preferencia inferior a un 150 % y de forma ventajosa inferior a un 120 % , y un diámetro medio D_{50} inferior a 50 μm , de preferencia inferior a 20 μm , y de forma ventajosa inferior a 5 μm ,
- perlas de vidrio huecas cuyo diámetro medio D_{50} es inferior a 50 μm , de preferencia inferior a 20 μm , y de forma ventajosa inferior a 5 μm ,

el jarabe (met)acrílico proporciona una impregnación completa y correcta del sustrato fibroso al mismo tiempo que tiene, en su composición, una tasa reducida de monómero de modo que la polimerización es casi completa, es decir, que la tasa de monómero residual al final de la polimerización se reduce de forma significativa. Además, debido a esta tasa reducida de monómero en la composición del jarabe, la temperatura del pico exotérmico durante la polimerización del jarabe se reduce de forma significativa.

De manera sorprendente, la Solicitante también ha descubierto que un método de impregnación Para la impregnación de un sustrato fibroso, dicho sustrato fibroso estando formado por fibras largas y dicho método comprendiendo una etapa de impregnación de dicho sustrato fibroso con dicho jarabe (met)acrílico líquido de impregnación, proporciona una impregnación completa y correcta del sustrato fibroso.

De manera inesperada, además se ha descubierto que un método de fabricación de partes compuestas que comprende las siguientes etapas:

- a) la impregnación de un sustrato fibroso con un jarabe (met)acrílico líquido de ese tipo,
- b) la polimerización del jarabe (met)acrílico líquido impregna dicho sustrato fibroso,

permite obtener partes compuestas termoplásticas que presentan de buenas propiedades mecánicas y casi sin defectos. Además, en el momento de la polimerización, la temperatura del pico exotérmico se reduce de forma significativa y el fenómeno de retracción de la matriz termoplástica se hace imperceptible.

[Descripción detallada]

La expresión “sustrato fibroso” tal como se utiliza se refiere a tejidos, fieltros o tejidos no preparados mediante tejido que se pueden presentar en forma de bandas, tiras, trenzas, mechas o partes.

El término “(met)acrílico” tal como se utiliza se refiere a todo tipo de monómeros acrílicos y metacrílicos.

El término “PMMA” tal como se utiliza se refiere a los homo- y copolímeros de metacrilato de metilo (MMA), la proporción en peso de MMA en el PMMA siendo de al menos un 70 % en peso para el copolímero de MMA.

El término “monómero” tal como se utiliza se refiere a una molécula que puede experimentar una polimerización.

El término “polimerización” tal como se utiliza se refiere al método de transformación de un monómero o de una mezcla de monómeros en un polímero.

La expresión “ polímero termoplástico ” tal como se utiliza se refiere a un polímero que se transforma en un líquido o que se hace más líquido o menos viscoso cuando se calienta y que puede tomar nuevas formas mediante la aplicación de calor y presión.

- 5 La expresión “ polímero termoendurecible ” tal como se utiliza se refiere a un prepolímero en un estado flexible, sólido o viscoso que se transforma de manera irreversible en una red de polímero insoluble e infusible por coacción.

La expresión “ compuesto polimérico ” tal como se utiliza se refiere a un material multicomponente que comprende varios dominios de fase diferentes, entre los cuales al menos un tipo de dominio de fase es una fase continua y en la que al menos un componente es un polímero.

La expresión “ índice de hinchamiento ” tal como se utiliza en la presente invención se refiere a la capacidad de una partícula sumergida en un compuesto para cambiar de volumen. Un índice de hinchamiento igual a un 100 % significa que la partícula permanece sin cambios. Un índice de hinchamiento superior a un 100 % es indicador de una expansión volumétrica de la partícula y un índice de hinchamiento inferior a un 100 % es indicador de una contracción volumétrica de la partícula. Un índice de hinchamiento de un 200 % significa que la partícula ha duplicado su volumen en un factor de 2, lo que corresponde a un aumento de diámetro de la partícula en un factor de $\sqrt[3]{2}$. Un índice de hinchamiento de un 150 % significa que la partícula ha aumentado su volumen en un factor de 1,5, lo que corresponde a un aumento de diámetro de la partícula en un factor de $\sqrt[3]{1,5}$.

Con respecto a la parte de material compuesto, se trata de un panel, una cubierta o un casco formado por un material compuesto o partes para aviones, para barcos (casco y cubierta), vehículos ferroviarios (escotilla, tabique, carrocería) y partes de automóviles (carrocería, capó, puerta).

- 25 De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un jarabe (met)acrílico líquido de impregnación de un sustrato fibroso, dicho sustrato fibroso estando formado por fibras largas y dicho jarabe estando caracterizado por que comprende:

- 30 a) un polímero (met)acrílico,
b) un monómero (met)acrílico,
c) cargas elegidas entre partículas que presentan un índice de hinchamiento en el monómero (met)acrílico inferior a un 200 %, de preferencia inferior a un 150 % y de forma ventajosa inferior a un 120 % y un diámetro medio D_{50} inferior a 50 μm , de preferencia inferior a 20 μm , y de forma ventajosa inferior a 5 μm ,

- 35 dicho jarabe (met)acrílico líquido teniendo una viscosidad dinámica comprendida entre 10 mPa*s y 10 000 mPa*s, de preferencia entre 50 mPa*s y 5 000 mPa*s y de forma ventajosa entre 100 mPa*s y 1 000 mPa*s.

De acuerdo con otro aspecto, las cargas se eligen entre al menos una de las siguientes cargas:

- 40 • perlas de PMMA reticuladas con un agente de reticulación presente en proporciones superiores a un 0,5 %, de preferencia superiores a un 1 % y de forma ventajosa superiores a un 2 % en peso de las perlas de PMMA, dichas perlas de PMMA reticuladas que presentan un índice de hinchamiento en el monómero (met)acrílico inferior a un 200 %, de preferencia inferior a un 150 % y de forma ventajosa inferior a un 120 % , y un diámetro medio D_{50} inferior a 50 μm , de preferencia inferior a 20 μm , y de forma ventajosa inferior a 5 μm ,
45 • perlas de vidrio huecas cuyo diámetro medio D_{50} es inferior a 50 μm , de preferencia inferior a 20 μm , y de forma ventajosa inferior a 5 μm .

Con respecto al monómero (met)acrílico, el monómero se elige entre ácido acrílico, ácido metacrílico, monómeros acrílicos de alquilo, monómeros metacrílicos de alquilo y sus mezclas.

50 De preferencia, el monómero se elige entre ácido acrílico, ácido metacrílico, monómeros acrílicos de alquilo, monómeros metacrílicos de alquilo y sus mezclas, el grupo alquilo conteniendo de 1 a 22 carbonos, lineales, ramificados o cíclicos; el grupo alquilo conteniendo de preferencia 1 a 12 carbonos, lineales, ramificados o cíclicos.

55 De forma ventajosa, el monómero (met)acrílico se elige entre metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, ácido metacrílico, ácido acrílico, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo y sus mezclas.

60 De forma más ventajosa, el monómero (met)acrílico se elige entre metacrilato de metilo, acrilato de isobornilo o ácido acrílico y sus mezclas.

De acuerdo con un modo de realización preferente, al menos un 50 % en peso, de preferencia al menos un 60 % en peso del monómero es metacrilato de metilo.

De acuerdo con un modo de realización más preferente, al menos un 50 % en peso, de preferencia al menos un 60 % en peso, de manera más preferente al menos un 70 % en peso y de forma ventajosa al menos un 80 % en peso e incluso de forma más ventajosa un 90 % en peso del monómero es una mezcla de metacrilato de metilo con acrilato de isobornilo y/o ácido acrílico.

5 Con respecto al polímero (met)acrílico, se pueden mencionar los polimetacrilatos de alquilo o los poliacrilatos de alquilo. De acuerdo con un modo de realización preferente, el polímero (met)acrílico es el polimetacrilato de metilo (PMMA).

10 El término " PMMA " se refiere a un homopolímero o copolímero de metacrilato de metilo (MMA) o sus mezclas.

De acuerdo con un modo de realización, el homo- o el copolímero de metacrilato de metilo (MMA) comprende al menos un 70 %, de preferencia al menos un 80 %, de forma ventajosa al menos un 90 % y de forma más ventajosa al menos un 95 % en peso de metacrilato de metilo.

15 De acuerdo con otro modo de realización, el PMMA es una mezcla de al menos un homopolímero y de al menos un copolímero de MMA, o una mezcla de al menos un dos homopolímeros o dos copolímeros de MMA que tengan un peso molecular medio diferente, o una mezcla de al menos un dos copolímeros de MMA que tengan una composición de monómeros diferente.

20 El copolímero de metacrilato de metilo (MMA) comprende de un 70 % a un 99,7 % en peso de metacrilato de metilo y de un 0,3 a un 30 % en peso de al menos un monómero que contiene al menos una insaturación etilénica que puede se puede copolimerizar con metacrilato de metilo.

25 Estos monómeros se conocen bien y en particular se pueden mencionar los ácidos acrílico y metacrílico y los (met)acrilatos de alquilo en los que el grupo alquilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono. A modo de ejemplo, se pueden mencionar acrilato de metilo y (met)acrilato de etilo, de butilo o de 2-etilhexilo. De preferencia, el comonómero es un acrilato de alquilo en el que el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

30 De acuerdo con un modo de realización preferente, el copolímero de metacrilato de metilo (MMA) comprende de un 80 % a un 99,7 %, de forma ventajosa de un 90 % a un 99,7 % y de forma más ventajosa de un 90 % a un 99,5 % en peso de metacrilato de metilo y de un 0,3 % a un 20 %, de forma ventajosa de un 0,3 % a un 10 % y de forma más ventajosa de un 0,5 % a un 10 % en peso de al menos un monómero que contiene al menos una insaturación etilénica que se puede copolimerizar con metacrilato de metilo. De preferencia, el comonómero se elige entre acrilato de metilo o acrilato de etilo o sus mezclas.

35 La masa molecular media en peso del polímero (met)acrílico debe ser elevada, lo que significa superior a 50 000 g/mol, de preferencia superior a 100 000 g/mol.

40 La masa molecular media en peso se puede medir por cromatografía de exclusión estérica (SEC en inglés).

45 El polímero (met)acrílico es completamente soluble en el monómero (met)acrílico o en la mezcla de monómeros (met)acrílicos. Permite aumentar la viscosidad del monómero (met)acrílico o de la mezcla de monómeros (met)acrílicos. La solución obtenida generalmente se denomina " jarabe " o " prepolímero ". El valor de la viscosidad dinámica del jarabe (met)acrílico líquido está comprendida entre 10 mPa*s y 10 000 mPa*s, de preferencia entre 50 mPa*s y 5 000 mPa*s y de forma ventajosa entre 100 mPa*s y 1 000 mPa*s. La viscosidad del jarabe se puede medir fácilmente con un reómetro o un viscosímetro. La viscosidad dinámica se mide a 25 °C. El jarabe (met)acrílico líquido tiene un comportamiento newtoniano, lo que significa que no hay dilución bajo cizallamiento, de modo que la viscosidad dinámica es independiente del cizallamiento en un reómetro o de la velocidad del móvil en un viscosímetro. Una viscosidad de ese tipo del jarabe obtenido permite una impregnación correcta de las fibras del sustrato fibroso.

De forma ventajosa, el jarabe (met)acrílico líquido no contiene disolvente añadido de forma voluntaria suplementario.

55 Con respecto a las cargas, su incorporación en el jarabe (met)acrílico permite reducir la tasa de monómero (met)acrílico en el jarabe (met)acrílico.

60 Para obtener un jarabe (met)acrílico con una viscosidad óptima para la impregnación de las fibras del sustrato fibroso, es decir, una viscosidad comprendida entre 10 mPa*s y 10 000 mPa*s, de preferencia entre 50 mPa*s y 5 000 mPa*s y de forma ventajosa entre 100 mPa*s y 1 000 mPa*s, es necesaria una proporción de polímero / monómero comprendida entre un 10 y un 30 % así como una masa molecular media en peso del polímero (met)acrílico que debe ser elevada, es decir, superior a 50000 g/mol, de preferencia superior a 100000 g/mol.

65 El peso molecular ponderal medio se puede medir por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC - size exclusion chromatography).

Una incorporación de partículas de PMMA estipuladas en el jarabe (met)acrílico permitía aumentar la concentración de polímero (met)acrílico en el jarabe (met)acrílico sin que por ello disminuya la masa molecular media en peso. Por lo tanto, en este caso, la proporción de polímero / monómero aumenta.

Las partículas de PMMA reticulada se presentan en forma de perlas. Se trata de partículas discretas que se reparten muy bien y de manera homogénea en el jarabe (met)acrílico. Dado que se trata de partículas discretas reticuladas, no se disuelven en el monómero (met)acrílico. Por el contrario, si las perlas no están lo bastante reticuladas, esto conlleva el riesgo de influir en la cantidad de monómero y las perlas corren el riesgo de hincharse en el monómero lo que conlleva un aumento significativo de la viscosidad del jarabe.

Para evitar a la aumento de la viscosidad, y conservar una viscosidad del jarabe (met)acrílico comprendida entre 10 mPa*s y 10 000 mPa*s, de preferencia entre 50 mPa*s y 5 000 mPa*s y de forma ventajosa entre 100 mPa*s y 1 000 mPa*s, las perlas de PMMA se deben recircular por lo tanto. Para esto, comprenden un agente de reticulación cuyas proporciones son superiores a un 0,5 %, de preferencia superiores a un 1 % y de forma ventajosa superiores a un 2 % del peso total de las perlas de PMMA.

Las perlas de PMMA reticuladas presentan una adhesión muy buena a la superficie de contacto entre las perlas y la matriz de polímero una vez que el jarabe (met)acrílico se ha polimerizado. Las perlas pueden participar en la reacción de polimerización y por lo tanto se pueden unir de manera covalente a la matriz. En este caso, las moléculas lineales de polímero (met)acrílico se unen de manera covalente a la superficie de las perlas. Esta adhesión a la superficie de contacto permite mejorar las propias mecánicas de la matriz obtenida después de la polimerización del jarabe.

De preferencia, las perlas de PMMA reticuladas presentan un índice de hinchamiento en el monómero (met)acrílico inferior a un 200 %, de preferencia inferior a un 150 %, y de forma ventajosa inferior a un 120 %.

Su diámetro medio D_{50} es inferior a 50 micrómetros, de preferencia inferior a 20 micrómetros y de forma ventajosa inferior a 5 micrómetros. Este diámetro medio D_{50} de las partículas se mide por granulometría de difracción láser, por medio de un instrumento de la gama Microtrac (marca depositada). Para el cálculo del diámetro medio de las partículas, se mide el diámetro medio en volumen D_{50} o $D(v; 0,5)$, que corresponde al tamaño de la partícula para la que un 50 % de la muestra de ensayo tiene un tamaño inferior a este tamaño y un 50 % de La muestra de ensayo tiene un tamaño superior a este tamaño o, en otros términos, el diámetro equivalente en volumen para un 50 % de volumen acumulado. Este tamaño también se denomina diámetro medio en volumen, el cual está relacionado con el diámetro medio en masa para la masa volumétrica de las partículas, suponiendo una masa volumétrica independiente del tamaño de las partículas.

Con características de ese tipo, las perlas de PMMA reticuladas se pueden introducir en el jarabe con proporciones comprendidas entre un 5 % y un 70 % en peso, de preferencia entre un 10 % y un 70 % en peso, de manera más preferente entre un 5 % y un 65 %, de manera incluso más preferente entre un 20 % y un 60 % y de forma ventajosa entre un 30 % y un 50 %.

La composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con un primer modo de la invención es por lo tanto la siguiente:

- a) de un 10 % en peso a un 30 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 70 % en peso a un 90 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 0 % en peso a un 70 % en peso de perlas de PMMA reticuladas.

De preferencia la composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el primer modo de la invención es por lo tanto la siguiente:

- a) de un 5 % en peso a un 30 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 70 % en peso a un 90 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 5 % en peso a un 70 % en peso de perlas de PMMA reticuladas.

De manera más preferente la composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el primer modo de la invención es por lo tanto la siguiente:

- a) de un 10 % en peso a un 25 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 70 % en peso a un 85 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 5 % en peso a un 70 % en peso de perlas de PMMA reticuladas.

De forma ventajosa la composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el primer modo de la invención es por lo tanto la siguiente:

- a) de un 10 % en peso a un 25 % en peso de un polímero (met)acrílico,

- b) de un 70 % en peso a un 85 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 5 % en peso a un 20 % en peso de perlas de PMMA reticuladas.

La composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el segundo modo de la invención es la siguiente:

- a) de un 5 % en peso a un 25 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 30 % en peso a un 70 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 5 % en peso a un 65 % en peso de perlas de PMMA reticuladas.

De preferencia la composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el segundo modo de la invención es la siguiente:

- a) de un 5 % en peso a un 20 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 35 % en peso a un 60 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 20 % en peso a un 60 % en peso de perlas de PMMA reticuladas.

De forma ventajosa la composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el segundo modo de la invención es por lo tanto la siguiente:

- a) de un 5 % en peso a un 15 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- a) de un 35 % en peso a un 55 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 30 % en peso a un 50 % en peso de perlas de PMMA reticuladas.

Gracias a la presencia de estas perlas de PMMA reticuladas en el jarabe, la tasa de monómero disminuye aunque al final de la polimerización del jarabe (met)acrílico, no queda más que una cantidad muy baja de monómeros residual incluso en absoluto. El pico exotérmico generado por la polimerización también se reduce. El fenómeno de retracción también se reduce de forma significativa.

Las perlas de PMMA reticuladas se pueden reemplazar, o incorporar con otras partículas minerales, en particular perlas de vidrio huecas.

En general estas perlas de vidrio son de borosilicato. Estas perlas son huecas, presentan una densidad baja, son muy estables químicamente y resistentes a la compresión. Su baja densidad permite dispersarlas muy fácilmente en el jarabe. No se hinchan en el monómero (met)acrílico y por lo tanto no influyen en la viscosidad del jarabe. Por consiguiente, es posible usar una tasa elevada, comprendida entre un 5 % y un 70 % en peso, de preferencia entre un 10 % y un 70 %, de manera más preferente entre un 5 % y un 65 %, de manera incluso más precedente entre un 20 % y un 60 %, y de forma ventajosa entre un 30 % y un 50 %. Por consiguiente se obtiene un jarabe cuya viscosidad óptima se conserva, es decir, está comprendida entre 10 mPa*s y 10 000 mPa*s, de preferencia entre 50 mPa*s y 5 000 mPa*s y de forma ventajosa entre 100 mPa*s y 1 000 mPa*s, lo que permite una impregnación muy buena de las fibras del sustrato fibroso, y que comprende una tasa reducida de monómero. Por consiguiente, durante la polimerización, la temperatura del pico exotérmico disminuye, la tasa de monómero residual Al final de la polimerización se reduce de forma significativa, y el fenómeno de retracción también se reduce de forma significativa.

De preferencia, para obtener un reparto homogéneo de las perlas de vidrio de las fibras del sustrato fibroso en el momento de la impregnación, las perlas de vidrio presentan un diámetro medio D_{50} inferior a 50 micrómetros, de preferencia inferior a 20 micrómetros y de forma ventajosa inferior a 5 micrómetros. Este diámetro medio en volumen de las partículas se mide por granulometría de difracción láser, por medio de un instrumento de la gama Microtrac (marca depositada). Por lo tanto, las perlas de vidrio se reparten en todo el material compuesto y también contribuyen a la obtención de un material compuesto que presenta buenas propiedades mecánicas y en particular una buena resistencia a la compresión.

La composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el tercer modo de la invención es por lo tanto la siguiente:

- a) de un 10 % en peso a un 30 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 70 % en peso a un 90 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 0 % en peso a un 70 % en peso de perlas de vidrio huecas.

De preferencia la composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el tercer modo de la invención es la siguiente:

- a) de un 5 % en peso a un 30 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 70 % en peso a un 90 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 5 % en peso a un 70 % en peso de perlas de vidrio huecas.

De manera más preferente la composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el tercer modo de la invención es la siguiente:

- 5 a) de un 10 % en peso a un 25 % en peso de un polímero (met)acrílico,
b) de un 70 % en peso a un 85 % en peso de un monómero (met)acrílico,
c) de un 5 % en peso a un 70 % en peso de perlas de vidrio huecas.

De forma ventajosa la composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el tercer modo de la invención es la siguiente:

- 10 a) de un 10 % en peso a un 25 % en peso de un polímero (met)acrílico,
b) de un 70 % en peso a un 85 % en peso de un monómero (met)acrílico,
c) de un 5 % en peso a un 20 % en peso de perlas de vidrio huecas.

15 La composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el cuarto modo de la invención es la siguiente:

- 20 a) de un 5 % en peso a un 25 % en peso de un polímero (met)acrílico,
b) de un 30 % en peso a un 70 % en peso de un monómero (met)acrílico,
c) de un 5 % en peso a un 65 % en peso de perlas de vidrio huecas.

De preferencia la composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el cuarto modo de la invención es la siguiente:

- 25 a) de un 5 % en peso a un 20 % en peso de un polímero (met)acrílico,
b) de un 35 % en peso a un 60 % en peso de un monómero (met)acrílico,
c) de un 20 % en peso a un 60 % en peso de perlas de vidrio huecas.

De forma ventajosa la composición del jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con el cuarto modo de la invención es por lo tanto la siguiente:

- 30 a) de un 5 % en peso a un 15 % en peso de un polímero (met)acrílico,
b) de un 35 % en peso a un 55 % en peso de un monómero (met)acrílico,
c) de un 30 % en peso a un 50 % en peso de de perlas de vidrio huecas.

35 Todas las cargas se añaden al jarabe (met)acrílico líquido, a temperatura ambiente, antes de la impregnación.

40 Cuando se trata del método de fabricación del jarabe (met)acrílico líquido, una primera etapa consiste en preparar un primer jarabe que comprende el monómero (met)acrílico o mezcla de monómeros (met)acrílicos y un polímero (met)acrílico. Las cargas, tanto si son perlas de PMMA reticuladas como perlas de vidrio huecas, o una mezcla de estos dos tipos de partículas, se incorporan a continuación al jarabe (met)acrílico, a la temperatura ambiente del orden de 20 °C, en las proporciones que se han indicado anteriormente con el fin de conservar una viscosidad dinámica comprendida entre 10 mPa*s y 10 000 mPa*s, de preferencia entre 50 mPa*s y 5 000 mPa*s y de forma ventajosa entre 100 mPa*s y 1 000 mPa*s.

45 Con respecto al método de impregnación del sustrato fibroso, éste comprende una etapa de impregnación del sustrato fibroso con el jarabe (met)acrílico líquido. Esta etapa de impregnación se realiza en un molde cerrado.

50 Si la viscosidad del jarabe (met)acrílico líquido a una temperatura dada un poco demasiado elevada para el método de impregnación, es posible calentar el jarabe con el fin de tener un jarabe más líquido para una humectación suficiente y la impregnación correcta y completa del sustrato fibroso.

55 Cuando se trata del sustrato fibroso, se pueden mencionar tejidos, fieltros o tejidos no preparados mediante tejido que se pueden presentar en forma de bandas, tiras, trenzas, mechas o partes. El material fibroso puede tener diferentes formas y dimensiones, monodimensional, bidimensional o tridimensional. Un sustrato fibroso comprende un montaje de una o de varias fibras. Cuando las fibras son continuas, su montaje forma tejidos.

60 La forma monodimensional corresponde a fibras lineales. Las fibras pueden ser discontinuas o continuas. Las fibras se pueden disponer de forma aleatoria o en paralelo las unas con respecto a las otras en forma de un filamento continuo. Una fibra se define por su proporción de longitud, que esta proporción entre la longitud y diámetro de la fibra. Las fibras usadas en la presente invención son fibras largas o fibras continuas. Las fibras tienen una proporción de longitud de al menos 1 000, de preferencia de al menos 1 500, de manera más preferente de al menos 2 000, de forma ventajosa de al menos un 3 000 y de la forma más ventajosa de al menos un 5 000.

65 La forma bidimensional corresponde a mantas de fibras o refuerzos no tejidos o tejidos o manojos de fibras, que también se pueden trenzar.

La forma tridimensional corresponde por ejemplo a mantas de fibras o refuerzos no tejidos o manojos de fibras o sus mezclas, apilados o plegados, un montaje de la forma bidimensional en la tercera dimensión.

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

Las fibras naturales son, por ejemplo sisal, yute, cáñamo, lino, algodón, fibras de nuez de coco y fibras de plátano. Las fibras animales son por ejemplo lana o pelos.

10 Como material sintético, se pueden mencionar fibras poliméricas seleccionadas entre fibras de polímeros termoendurecibles, polímeros termoplásticos o mezclas de los mismos.

15 Las fibras poliméricas pueden estar constituidas por poliamida (alifática o aromática), poliéster, alcohol polivinílico, poliolefinas, poliuretanos, policloruro de vinilo, polietileno, poliésteres insaturados, resinas epoxi y ésteres de vinilo.

Las fibras minerales también se pueden seleccionar entre fibras de vidrio, en particular 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 entre fibras vegetales, fibras de madera, fibras animales, fibras minerales, fibras poliméricas sintéticas, fibras de vidrio, fibras de carbono o mezclas de las mismas.

De preferencia, el sustrato fibroso se elige entre fibras minerales.

25 De acuerdo con un aspecto suplementario, la invención se refiere a un material compuesto polimérico que comprende una matriz (met)acrílica termoplástica y un sustrato fibroso utilizado como refuerzo, en el que el sustrato fibroso está constituido por fibras largas, dicho material compuesto estado caracterizado por que la matriz (met)acrílica termoplástica se obtiene después de la polimerización de dicho sustrato fibroso internado previamente con dicho jarabe (met)acrílico líquido.

30 Otro aspecto de la presente invención es un método de fabricación de partes mecánicas o estructurales de material compuesto que comprende las siguientes etapas:

- a) la impregnación de un sustrato fibroso con el jarabe (met)acrílico líquido,
- b) la polimerización del jarabe (met)acrílico líquido que impregna dicho sustrato fibroso.

35 La impregnación del sustrato fibroso en la etapa a) se realiza de preferencia en un molde cerrado.

De forma ventajosa, la etapa a) y la etapa b) se realizan en el mismo molde cerrado.

40 Con respecto al método de fabricación de partes compuestas, se podrían usar diferentes métodos para preparar las partes. Se puede mencionar infusión, moldeo en bolsa de vacío, moldeo en bolsa a presión, moldeo en autoclave, moldeo por transferencia de resina (RTM), moldeo por inyección-reacción (RIM), moldeo por inyección-reacción reforzado (R-RIM) y sus variantes, moldeo a presión o moldeo por compresión.

45 Los métodos de fabricación precedentes para la fabricación de partes compuestas son métodos de acuerdo con los que el jarabe (met)acrílico líquido se transfiere al sustrato fibroso por impregnación del sustrato fibroso en un molde, de manera más preferente en un molde cerrado.

De forma ventajosa, la etapa de impregnación del material fibroso se realizará en un molde cerrado.

50 De la forma más ventajosa, el método de fabricación de partes compuestas se elige entre moldeo por transferencia de resina o infusión.

55 Todos los métodos comprenden la etapa de impregnación del sustrato fibroso con el jarabe (met)acrílico líquido antes de la etapa de polimerización en un molde.

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

60 El moldeo por transferencia de resina es un método que utiliza un conjunto de moldes de dos lados que forma las dos superficies de un material compuesto. El lado inferior es un molde rígido. El lado superior puede ser un molde rígido o flexible. Los moldes flexibles se pueden fabricar a partir de materiales compuestos, silicona o películas de polímero extruidas tales como nailon. Los dos lados se ajustan entre sí para formar una cavidad de moldeo. La característica distintiva del moldeo por transferencia de resina es que el sustrato fibroso se coloca dentro de esta cavidad y el conjunto de moldeo se cierra antes de la introducción del jarabe (met)acrílico líquido. El moldeo por transferencia de resina comprende numerosas variedades que difieren a nivel de la mecánica mecánicas de

introducción del jarabe (met)acrílico líquido en el sustrato fibroso en la cavidad de moldeo. Estas variaciones varían de la infusión a vacío al moldeo por transferencia de resina a vacío (VARTM). Este método se puede realizar a temperatura ambiente o elevada.

5 Con el método de infusión, el jarabe (met)acrílico líquido debe tener la viscosidad adecuada para este método de preparación del material compuesto polímero. El jarabe (met)acrílico líquido si aspiran el sustrato fibroso presente en un molde especial por aplicación de un vacío ligero. El sustrato fibroso se infunde y se impregna completamente con el jarabe (met)acrílico líquido.

10 Una ventaja de este método es la gran cantidad de material fibroso en el material compuesto.

Con respecto al uso de partes compuestas fabricadas de ese modo, se pueden mencionar las aplicaciones en automóviles, aplicaciones náuticas, aplicaciones ferroviarias, deporte, aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, aplicaciones fotovoltaicas, aplicaciones informáticas, aplicaciones para telecomunicaciones y aplicaciones para energía eólica.

15 La parte compuesta es en particular una parte de automóvil, una parte de barco, una parte de tren, un artículo de deporte, una parte de avión o de helicóptero, una parte de nave espacial o de cohete, una parte de módulo fotovoltaico, una parte de eólica, una parte de mueble, una parte de construcción o de edificación, una parte de teléfono o de teléfono portátil, una parte de ordenador o de televisión, una parte de impresora y de fotocopidora.

Con respecto al reciclaje de la parte compuesta termoplástica, éste se puede realizar por trituración o despolimerización del polímero termoplástico.

25 La trituración se realiza por vía mecánica con el fin de obtener partes más pequeñas de la parte. Dado que la parte comprende un polímero termoplástico, este polímero se puede calentar, y las partes se pueden transformar de nuevo con un cierto límite para obtener un objeto reciclado.

30 De preferencia, la parte compuesta termoplástica se calienta para realizar una pirólisis o una descomposición térmica del polímero (met)acrílico y para recuperar el metacrilato de metilo como monómero.

De forma ventajosa, al menos un 90 % en peso del MMA presente en el polímero se recupera por descomposición térmica.

35 La parte se lleva a una temperatura de al menos 500 °C e inferior o igual a 600 °C.

[Ejemplos]

40 Ejemplo 1: fabricación de un material compuesto termoplástico a base de un jarabe (met)acrílico que comprende perlas de PMMA reticuladas

1ª etapa: síntesis de las perlas de PMMA reticuladas

45 Las perlas de PMMA reticuladas se sintetizaron por polimerización en suspensión de metacrilato de metilo (MMA) y de acrilato de etilo como comonómero, presente en proporciones de preferencia inferiores a un 10 %, de forma ventajosa inferiores a un 5 % en peso, usando un peróxido que tiene una temperatura de descomposición para un periodo de semivida de un minuto superior a 100 °C, a una concentración inferior a un 1 %, de preferencia inferior a un 0,5 % y de forma ventajosa inferior a un 0,3 %. Como agente de reticulación se puede usar metacrilato de alilo (ALMA) o dimetacrilato de butano diol (BDDMA), en proporciones ponderales de preferencia superiores a un 0,5 %

50 en peso, de preferencia superiores a un 1 % en peso y de forma ventajosa superiores a un 2 % en peso, y como agente de suspensión se puede usar un ácido poli 2-acrilamido-2-metil propanosulfónico (PAMS).

El tamaño de las perlas se puede controlar haciendo variar la tasa de agente de suspensión y la velocidad de agitación en el reactor. Las perlas sintetizadas presentan diámetros que varían de 5 µm a 20 µm.

55 La tasa de reticulación tiene una influencia directa en el índice de hinchamiento.

Las perlas sintetizadas presentan un índice de hinchamiento, en el monómero (met)acrílico de un 150 %.

60 El índice de hinchamiento se calcula mediante el cambio de tamaño de las partículas en un disolvente, en el caso presente, el monómero. El tamaño de las partículas se mide mediante difusión de luz dinámica (DLS) que es una técnica de análisis espectroscópico no destructiva que permite acceder al tamaño de las partículas en suspensión en un líquido, bien conocido para caracterizar el tamaño de las partículas. Cuando las partículas están en el monómero, se observa un hinchamiento en comparación con estas mismas partículas en agua. La comparación del tamaño de

65 las partículas indica un hinchamiento, si el tamaño de las partículas en el monómero (met)acrílico d_m (diámetro en el

monómero) es más importante que el tamaño de las partículas en el agua d_0 (diámetro en el agua). El índice de hinchamiento se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$100 \times \left(\frac{d_m}{d_0} \right)^3 \text{ en } \%$$

- 5 Si el tamaño de las partículas aumenta de un diámetro medio en volumen D_{50} de 2 μm en agua a 2,2 μm en el monómero (met)acrílico, el índice de hinchamiento es de un 133 %.

2ª etapa: preparación del jarabe (met)acrílico

- 10 Un jarabe se prepara por disolución de un 10 % en peso del PMMA (BS520 un copolímero de MMA que comprende acrilato de etilo como comonómero, comercializado por la compañía Altuglas International) en un 90 % en peso de metacrilato de metilo, que se estabiliza con MEHQ (éter monometílico de hidroquinona).

- 15 Las perlas preparadas en la etapa 1 se incorporan en este jarabe (met)acrílico, de un modo tal que las proporciones de polímero (met)acrílico, de monómero (met)acrílico y de perlas de PMMA reticuladas en el jarabe son las siguientes: un 5 % de polímero (metacrílico), un 45 % de metacrilato de metilo y un 50 % de perlas de PMMA reticuladas.

El jarabe (met)acrílico obtenido presenta una viscosidad de 875 mPa.s a 25 °C.

- 20 A las 100 partes en peso del jarabe, se añaden 2 partes en peso de peróxido de benzoílo (BPO - Luperox A75 de la compañía Arkema) y 0,2 partes en peso de DMPT (N, N-dimetil-p-toluidina de Sigma-Aldrich).

3ª etapa: impregnación de un sustrato fibroso y polimerización

- 25 Un sustrato fibroso de fibras de vidrio se coloca en un molde cerrado. El jarabe (met)acrílico se inyecta en el molde cerrado que comprende los tejidos de vidrio y se polimeriza a 25 °C durante 80 minutos.

- 30 Durante la polimerización, se observa una disminución de la temperatura del pico exotérmico en comparación con un jarabe (met)acrílico de la misma viscosidad pero que comprende un 25 % en peso de polímero (met)acrílico y un 75 % en peso de monómero (met)acrílico. La temperatura del pico exotérmico en este caso se reduce en 10 °C.

La parte compuesta obtenida no presenta retracción y no presenta defecto de superficie.

Ejemplo 2: fabricación de un material compuesto termoplástico a base de un jarabe (met)acrílico que comprende perlas de vidrio.

- 35 1ª etapa: preparación del jarabe (met)acrílico

- 40 Un jarabe se prepara por disolución de un 10 % en peso del PMMA (BS520 un copolímero de MMA que comprende acrilato de etilo como comonómero) en un 90 % en peso de metacrilato de metilo, que se estabiliza con MEHQ (éter monometílico de hidroquinona).

- 45 Las perlas de vidrio huecas (de la compañía 3M) que presentan un diámetro de 5 μm se incorporan en el jarabe (met)acrílico, de un modo tal que las proporciones de polímero (met)acrílico, de monómero (met)acrílico y de perlas de vidrio en el jarabe son las siguientes: un 5 % de polímero (metacrílico), un 45 % de metacrilato de metilo y un 50 % de perlas de vidrio.

El jarabe (met)acrílico obtenido presenta una viscosidad de 734 mPa.s a 25 °C.

- 50 A las 100 partes en peso del jarabe, se añaden 2 partes en peso de peróxido de benzoílo (BPO - Luperox A75 de la compañía Arkema) y 0,2 partes en peso de DMPT (N, N-dimetil-p-toluidina de Sigma-Aldrich).

2ª etapa: impregnación de un sustrato fibroso y polimerización

- 55 Un sustrato fibroso de fibras de vidrio se coloca en un molde cerrado. El jarabe (met)acrílico se inyecta en el molde cerrado que comprende los tejidos de vidrio y se polimeriza a 25 °C durante 80 minutos.

- 60 Durante la polimerización, se observa una disminución de la temperatura del pico exotérmico en comparación con un jarabe (met)acrílico de la misma viscosidad pero que comprende un 25 % en peso de polímero y un 75 % en peso de monómero. En este caso la temperatura del pico exotérmico es 32 °C.

La parte compuesta obtenida no presenta retracción y no presenta defecto de superficie y presenta una resistencia a la compresión mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación de un sustrato fibroso, dicho sustrato fibroso estando constituido por fibras largas, dicho jarabe estando caracterizado por que comprende:

- a) un polímero (met)acrílico,
- b) un monómero (met)acrílico,
- c) cargas elegidas entre partículas que presentan un índice de hinchamiento en el monómero (met)acrílico inferior a un 200 %, de preferencia inferior a un 150 % y de forma ventajosa inferior a un 120 %, índice de hinchamiento que se define como la capacidad de una partícula sumergida en un compuesto para cambiar de volumen, y un diámetro medio D_{50} inferior a 50 μm , de preferencia inferior a 20 μm , y de forma ventajosa inferior a 5 μm ,

medido por granulometría de difracción láser, dicho jarabe (met)acrílico líquido teniendo una viscosidad dinámica, medida a 25 °C, comprendida entre 10 mPa*s y 10 000 mPa*s, de preferencia entre 50 mPa*s y 5 000 mPa*s y de forma ventajosa entre 100 mPa*s y 1 000 mPa*s.

2. Jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que las cargas se eligen entre al menos una de las siguientes cargas:

- perlas de PMMA reticuladas con un agente de reticulación presente en proporciones superiores a un 0,5 %, de preferencia superiores a un 1 % y de forma ventajosa superiores a un 2 % en peso de las perlas de PMMA, dichas perlas de PMMA reticuladas que presentan un índice de hinchamiento en el monómero (met)acrílico inferior a un 200 %, de preferencia inferior a un 150 % y de forma ventajosa inferior a un 120 %, y un diámetro medio D_{50} inferior a 50 μm , de preferencia inferior a 20 μm , y de forma ventajosa inferior a 5 μm ,
- perlas de vidrio huecas cuyo diámetro medio D_{50} es inferior a 50 μm , de preferencia inferior a 20 μm , y de forma ventajosa inferior a 5 μm .

3. Jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que las cargas son perlas de PMMA reticuladas, y representan entre un 10 y un 70 % en peso, de preferencia entre un 20 y un 60 % en peso y de forma ventajosa entre un 30 y un 50 % en peso del jarabe (met)acrílico líquido total.

4. Jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el jarabe (met)acrílico líquido comprende:

- a) de un 5 % en peso a un 30 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 70 % en peso a un 90 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 5 % en peso a un 70 % en peso de perlas de PMMA reticuladas.

5. Jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el jarabe (met)acrílico líquido comprende:

- a) de un 10 % en peso a un 25 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 70 % en peso a un 85 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 5 % en peso a un 70 % en peso de perlas de PMMA reticuladas.

6. Jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el jarabe (met)acrílico líquido comprende:

- a) de un 5 % en peso a un 25 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 30 % en peso a un 70 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 5 % en peso a un 65 % en peso de perlas de PMMA reticuladas.

7. Jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que las cargas son perlas vidrio huecas, y representan entre un 5 y un 70 % en peso, de preferencia entre un 10 y un 70 % en peso, de manera incluso más preferente entre un 20 y un 60 % en peso y de forma ventajosa entre un 30 y un 50 % en peso del jarabe (met)acrílico líquido total.

8. Jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que el jarabe (met)acrílico líquido comprende:

- a) de un 5 % en peso a un 30 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 70 % en peso a un 90 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 5 % en peso a un 70 % en peso de perlas de vidrio huecas.

9. Jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que el jarabe (met)acrílico líquido comprende:

- a) de un 5 % en peso a un 25 % en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de un 30 % en peso a un 70 % en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de un 5 % en peso a un 65 % en peso de perlas de vidrio huecas.

10. Jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero (met)acrílico es un homo- o copolímero de metacrilato de metilo (MMA) o una de sus mezclas.

11. Jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el monómero (met)acrílico se elige entre ácido acrílico, ácido metacrílico, monómeros acrílicos de alquilo, monómeros metacrílicos de alquilo y sus mezclas, el grupo alquilo conteniendo de 1 a 22 carbonos, lineales, ramificados o cíclicos; el grupo alquilo conteniendo de preferencia 1 a 12 carbonos, lineales, ramificados o cíclicos.

12. Método de impregnación para la impregnación de un sustrato fibroso, dicho sustrato fibroso estando formado por fibras largas y dicho método comprendiendo una etapa de impregnación de dicho sustrato fibroso con dicho jarabe (met)acrílico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Material compuesto polimérico que comprende una matriz (met)acrílica termoplástica y un sustrato fibroso usado como refuerzo, en el que el sustrato fibroso está constituido por fibras largas, dicho material compuesto estando caracterizado por que la matriz (met)acrílica termoplástica se obtiene después de la polimerización de dicho sustrato fibroso internado previamente con dicho jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

14. Método de fabricación de partes mecánicas o estructurales de material compuesto, que comprende las siguientes etapas:

- a) la impregnación de un sustrato fibroso con un jarabe (met)acrílico líquido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,
- b) la polimerización del jarabe (met)acrílico líquido impregnando dicho sustrato fibroso.

15. Método de fabricación de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que la impregnación del sustrato fibroso en la etapa a) se realiza en un molde cerrado.

16. Método de fabricación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 15, caracterizado por que el método se elige entre moldeo por transferencia de resina o infusión.

17. Parte mecánica o estructural de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 13, u obtenida con el método de fabricación de acuerdo con las reivindicaciones 14 a 16.

18. Parte de acuerdo con la reivindicación 17, dicha parte siendo una parte de automóvil, una parte de barco, una parte de tren, un artículo de deporte, una parte de avión o de helicóptero, una parte de nave espacial o de cohete, una parte de módulo fotovoltaico, una parte de eólica, una parte de mueble, una parte de construcción o de edificación, una parte de teléfono o de teléfono portátil, una parte de ordenador o de televisión, una parte de impresora y de fotocopidora.