

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 733**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

C03C 25/28 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2014 PCT/FR2014/050531**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14135815**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014 E 14715044 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2964692**

54 Título: **Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación de un sustrato fibroso y su procedimiento de fabricación, procedimiento de impregnación de un sustrato fibroso, material compuesto obtenido después de la polimerización de dicho sustrato pre-impregnado**

30 Prioridad:

08.03.2013 FR 1352077

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

14.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GERARD, PIERRE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 712 733 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 y su procedimiento de fabricación, procedimiento de impregnación de un sustrato fibroso, material compuesto obtenido después de la polimerización de dicho sustrato pre-impregnado

5 **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 (met)acrílico líquido viscoso que contiene principalmente componentes metacrílicos o acrílicos y un aditivo modificador de choque destinado a reforzar la resistencia a los impactos de una matriz termoplástica obtenida después de polimerización del jarabe. La invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de dicho jarabe. La invención se refiere además a un procedimiento de impregnación de un sustrato fibroso o de fibras largas con dicho jarabe líquido viscoso. La invención se refiere igualmente a un sustrato fibroso pre-impregnado con dicho jarabe que es útil para la fabricación de piezas compuestas.

La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de piezas compuestas y de piezas compuestas obtenidas por este procedimiento.

15 **Técnica anterior**

Las piezas mecánicas que deben soportar tensiones importantes durante su utilización, se fabrican ampliamente a partir de materiales compuestos. Un material compuesto es una combinación macroscópica de dos o más materiales no miscibles. El material compuesto está constituido al menos por un material que forma la matriz, es decir una fase continua que asegura la cohesión de la estructura y un material de refuerzo.

El objetivo, durante la utilización de un material compuesto, es el obtener prestaciones que no están disponibles con ninguno de los constituyentes cuando se usan de forma separada. Por consiguiente, los materiales compuestos se usan ampliamente en varios sectores industriales tales como, por ejemplo, la construcción, el automóvil, la industria aeroespacial, los transportes, el tiempo libre, la electrónica y el deporte, principalmente debido a sus mejores prestaciones mecánicas (resistencia a la tracción superior, módulo de tracción superior, tenacidad a la ruptura superior) y de su pequeña densidad en comparación con los materiales homogéneos.

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

Los polímeros termoendurecibles consisten en estructuras tridimensionales reticuladas. La reticulación se obtiene por curado de los grupos reactivos en un pre-polímero. El curado se puede obtener, por ejemplo, por calentamiento de las cadenas poliméricas con el fin de reticular y endurecer el material de forma permanente. Con el fin de preparar el material compuesto polimérico, el pre-polímero se mezcla con el otro componente, tal como bolas o fibras de vidrio, o el otro componente se moja o se impregna y se cura posteriormente. Ejemplos de prepolímeros o de material de matriz para polímeros termoendurecibles son los poliésteres insaturados, los ésteres de vinilo y los materiales epoxi o fenólicos.

Un inconveniente principal de una matriz polimérica termoendurecible es su reticulación. La matriz no puede conformarse fácilmente en otras formas. Una vez que el polímero está reticulado, la forma es fijada. Esto hace igualmente difícil el reciclado del material compuesto termoendurecible y las piezas o artículos mecánicos o estructurados fabricados que comprenden dicho material compuesto termoendurecible se queman en una cementera o se arrojan en un vertedero. Otro inconveniente principal del conjunto de las matrices termoendurecibles es su fragilidad.

Para permitir el termomoldeo y el reciclado se prefieren utilizar polímeros termoplásticos.

Los polímeros termoplásticos consisten en polímeros lineales o ramificados que no están reticulados. Los polímeros termoplásticos se calientan con el fin de mezclar los constituyentes necesarios para la fabricación del material compuesto y se enfrían para fijar la forma final. El problema de estos polímeros termoplásticos fundidos es su viscosidad muy grande. Con el fin de preparar un material compuesto polimérico a base de polímero termoplástico, se utiliza una resina polimérica termoplástica, generalmente denominada "jarabe", para impregnar el material de refuerzo, por ejemplo un sustrato fibroso. Una vez polimerizado, el jarabe polimérico termoplástico constituye la matriz del material compuesto. En el momento de la impregnación, se debe controlar y adaptar la viscosidad del jarabe de impregnación para que no sea demasiado fluido ni demasiado viscoso, de forma que impregne correctamente cada fibra del sustrato fibroso. Cuando el humedecimiento es parcial, según que el jarabe sea demasiado fluido o demasiado viscoso, aparecen respectivamente zonas "desnudas", es decir no impregnadas, 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 "desnudas" y estas burbujas producen la aparición de defectos en el material compuesto final que están en el origen, entre otras, de una pérdida de la resistencia mecánica del material compuesto final. Un jarabe que responde a este problema ha sido

puesto a punto por la Solicitante y se describe en las solicitudes de patente, aún no publicadas, N° FR1159553, o su extensión PCT WO2013/056845 y en la solicitud de patente N° FR1256929 o su extensión PCT WO2014/013028.

5 Los polímeros termoplásticos, principalmente los termoplásticos amorfos tales como el PMMA (polimetacrilato de metilo), el PS (poliestireno) por ejemplo, utilizados para la realización de materiales compuestos siguen siendo sin embargo muy frágiles y no presentan buenas propiedades mecánicas, tales como la resistencia a los choques, por ejemplo. Incluso si el sustrato fibroso permite reforzar las propiedades mecánicas del material absorbiendo la energía debida al choque, como la matriz a base de polímero termoplástico es frágil no permite evitar la propagación de fisuras, por ejemplo, aunque el material compuesto final sigue siendo aún demasiado frágil.

10 Para mejorar la resistencia mecánica de un polímero termoplástico se conoce la adición, en el polímero en estado fundido, de un aditivo de choque, modificador de la resistencia a los impactos, que comprende una fase elastomérica. Dicho aditivo se presenta en forma de partículas finas discretas esféricas multicapas. Este aditivo se denomina también núcleo-corteza, ya que presenta un núcleo elastomérico, en general mayoritariamente acrílico, y al menos una cubierta termoplástica. Las partículas se preparan por polimerización en emulsión y se recuperan en forma de polvo por atomización. Generalmente comprenden una sucesión de capas "duras" y "blandas". Así, se pueden encontrar
15 partículas bicapa (blando-duro) o tricapa (duro-blando-duro). En el caso específico del PMMA, el tamaño de las partículas es en general inferior a 1 μm y más particularmente comprendido entre 100 nm y 500 nm.

20 Esta disolución aplicada a la fabricación de materiales compuestos que comprenden una matriz termoplástica y un sustrato fibroso, no es susceptible sin embargo de transposición industrial. En efecto, el hecho de dispersar estas partículas discretas débilmente reticuladas en el jarabe de impregnación para impregnar el refuerzo fibroso presenta problemas durante la etapa de impregnación. En efecto, se ha constatado que más allá de cierta tasa de partículas en el jarabe, del orden de 15% en peso, estas se inflan y producen la gelificación del jarabe. La viscosidad es entonces demasiado grande y no es ya posible impregnar el sustrato fibroso sin constatar la aparición de defectos. Para evitar este fenómeno de gelificación, es necesario limitar la tasa de estas partículas en la resina a una tasa inferior a 15% en peso. Sin embargo, dicha tasa sigue siendo demasiado pequeña y no aporta las propiedades mecánicas esperadas,
25 principalmente en lo que se refiere a la resistencia a los choques y a la abrasión.

El documento EP0019372 describe un jarabe de impregnación para sustratos fibrosos que comprende un polímero elastómero. El polímero elastómero está en forma de partículas en el jarabe. El documento EP0019372 divulga un jarabe de impregnación para sustratos fibrosos que comprende un polímero y un elastómero. El documento WO2012/085487 divulga composiciones con base de poli-metacrilato de metilo que contienen dominios elastoméricos de carácter flexible que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C.
30

Problema técnico

La invención tiene por lo tanto como objetivo remediar al menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior. La invención pretende principalmente proponer una pieza de material compuesto termoplástico que presenta propiedades mecánicas mejoradas, principalmente con una matriz termoplástica que presenta una rigidez superior a 2 GPa, una resiliencia superior a 50 kJ/m² y una resistencia a la fisuración superior a 1,5 MPa·m^{1/2}.
35

La invención pretende además mojar completamente, de forma correcta y homogénea, el sustrato fibroso durante la impregnación. Cualquier defecto de humedecimiento de las fibras, por la creación de burbujas y de vacíos, por ejemplo, disminuye las prestaciones mecánicas de la pieza final de material compuesto.

Otro objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento que pueda realizarse con un coste pequeño y que permita una fabricación a la escala industrial, para producir las piezas mecánica o los elementos estructurados de material compuesto termoplástico. Además, el procedimiento debe ser fácil y simple de realizar utilizando compuestos disponibles en el mercado. La fabricación de las piezas debe igualmente ser reproducible y rápida, los que significa tiempos de ciclo cortos.
40

Breve descripción de la invención

45 De forma sorprendente, la Solicitante ha descubierto que un jarabe (met)acrílico líquido de impregnación de un sustrato fibroso, estando constituido dicho sustrato fibroso por fibras largas, caracterizándose dicho jarabe de impregnación por que comprende:

- a) un polímero (met)acrílico,
- b) un monómero (met)acrílico,
- 50 c) campos elastoméricos constituidos por secuencias macromoleculares de carácter flexible, de temperatura de transición vítrea inferior a 0°C, las secuencias macromoleculares no se preparan a partir de un dieno, y que son solubles en el monómero (metacrílico),

teniendo dicho jarabe (met)acrílico líquido 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 ventajosamente entre 100 mPa·s y 1.000 mPa·s, proporciona una

impregnación completa y correcta del sustrato fibroso y una resistencia mecánica muy buena, principalmente frente a los choques, después de polimerización.

5 De forma sorprendente, la Solicitante ha descubierto igualmente que un procedimiento de impregnación para la impregnación de un sustrato fibroso, estando constituido dicho sustrato fibroso por fibras largas y comprendiendo dicho procedimiento 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.

Sorprendentemente, ha descubierto además que un procedimiento de fabricación de dicho jarabe (met)acrílico líquido de impregnación, que comprende las etapas siguientes:

- 10
1. preparar secuencias macromoleculares mezclando al(a los) monómero(s) destinado(s) a formar las secuencias macromoleculares, una alcoxamina de fórmula general $Z(-T)_n$ en la que Z designa un grupo multivalente, T un nitroxido y n es un número entero superior o igual a 2,
 2. mezclar las secuencias macromoleculares obtenidas en la etapa 1 con un polímero (met)acrílico y con un monómero (met)acrílico,

15 permite mejorar de forma significativa las propiedades mecánicas de la matriz termoplástica obtenida después de la polimerización del jarabe.

Sorprendentemente, además se ha descubierto que un procedimiento de fabricación de piezas compuestas que comprende las etapas siguientes:

- a) impregnar un sustrato fibroso con dicho jarabe (met)acrílico líquido,
- b) polimerizar el jarabe (met)acrílico líquido que impregna dicho sustrato fibroso,

20 permite obtener piezas mecánicas o elementos estructurales que presentan propiedades mecánicas significativamente mejoradas. Estas piezas contienen una matriz termoplástica que presenta una rigidez superior a 2 GPa, una resiliencia superior a 50 kJ/m² y una resistencia a la fisuración superior a 1,5 MPa·m^{1/2}.

25 Además, se ha descubierto igualmente que una pieza compuesta obtenida por el procedimiento de fabricación, a partir de la matriz termoplástica reforzada de campos elastoméricos constituidos por secuencias macromoleculares de carácter flexible, de temperatura de transición vítrea inferior a 0°C, y que son solubles en el monómero (met)acrílico no contiene casi defectos tales como vacíos entre el sustrato fibroso y el polímero (met)acrílico.

Descripción detallada

30 Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un jarabe (met)acrílico líquido de impregnación de un sustrato fibroso, estando constituido dicho sustrato fibroso por fibras largas, caracterizándose dicho jarabe por que comprende:

- a) un polímero (met)acrílico,
- b) un monómero (met)acrílico,
- 35 c) campos elastoméricos constituidos por secuencias macromoleculares de carácter flexible, de temperatura de transición vítrea inferior a 0°C, las secuencias macromoleculares no se preparan a partir de un dieno, y que son solubles en el monómero (met)acrílico),

teniendo dicho jarabe (met)acrílico líquido 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 ventajosamente entre 100 mPa·s y 1.000 mPa·s.

Según otro aspecto, el contenido de secuencias macromoleculares en el jarabe está comprendido entre 1 y 40% en peso, de preferencia entre 3 y 25% en peso y ventajosamente entre 5 y 15% en peso.

40 El término "sustrato fibroso", tal como se utiliza, se refiere a tejidos, fieltros o no tejidos que pueden estar en forma de bandas, de napas, de trenzas, de mechas o de piezas.

El término "(met)acrílico", tal como se utiliza, se refiere a cualquier tipo de monómero acrílico y metacrílico.

El término "PMMA", tal como se utiliza, se refiere a homo- y co-polímeros de metacrilato de metilo (MMA), siendo la relación en peso de MMA en el PMMA de al menos 70% en peso para el copolímero de MMA.

45 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 procedimiento de transformación de un monómero o de una mezcla de monómeros en un polímero.

- El término “polímero termoplástico”, tal como se utiliza, se refiere a un polímero que se transforma en un líquido o se vuelve más líquido o menos viscoso cuando se calienta y que puede tomar nuevas formas por la aplicación de calor y de presión.
- 5 El término “polímero termoendurecible”, tal como se utiliza, se refiere a un prepolímero en un estado flexible, sólido o viscoso que se transforma de forma irreversible en una red polimérica insoluble e infusible mediante curado.
- El término “material compuesto polimérico”, tal como se utiliza, se refiere a un material multicomponente que comprende varios campos de fase diferente, entre los cuales al menos un tipo de campo de fase es una fase continua y en el que al menos un componente es un polímero.
- 10 El término “miscibilidad”, tal como se utiliza, se refiere a la capacidad de dos compuestos para mezclarse totalmente para formar una fase homogénea.
- El término “solubilidad”, tal como se utiliza, se refiere a la capacidad de un sólido para mezclarse en un líquido denominado disolvente, para formar una disolución que presenta una fase homogénea.
- El término “rigidez” se refiere a un ensayo de tracción según la norma ISO 527 en el caso de un material termoplástico o termoendurecible, reforzado o no por fibras.
- 15 El término “resiliencia” se refiere a un ensayo de choque Charpy no entallado según la norma ISO 179 en el caso de un material no reforzado por fibras.
- El término “resistencia a la fisuración” se refiere a un ensayo en probetas entalladas según la norma ISO 13586 en el caso de un material no reforzado por fibras.
- 20 En lo que se refiere a la pieza de material compuesto, se trata de un panel, de una tapa o de una cubierta constituida por un material compuesto o de piezas para aviones, para barcos (casco y puente), vehículos de ferrocarril (escotilla, tabique, carrocería) y de piezas de automóviles (carrocería, capó, puerta).
- En lo que se refiere al monómero (met)acrílico**, el monómero se elige entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los monómeros acrílicos de alquilo, los monómeros metacrílicos de alquilo y sus mezclas.
- 25 De preferencia, el monómero se elige entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los monómeros acrílicos de alquilo, los monómeros metacrílicos de alquilo y sus mezclas, conteniendo el grupo alquilo de 1 a 22 átomos de carbono, lineales, ramificados o cíclicos; conteniendo el grupo alquilo de preferencia de 1 a 12 átomos de carbono, lineales, ramificados o cíclicos.
- 30 Ventajosamente, el monómero (met)acrílico se elige entre el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el ácido metacrílico, el ácido acrílico, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el metacrilato de n-butilo, el metacrilato de isobutilo, el acrilato de ciclohexilo, el metacrilato de ciclohexilo, el acrilato de isobornilo, el metacrilato de isobornilo y sus mezclas.
- Más ventajosamente, el monómero (met)acrílico se elige entre el metacrilato de metilo, el acrilato de isobornilo o el ácido acrílico y sus mezclas.
- 35 Según un modo de realización preferido, al menos 50% en peso, de preferencia al menos 60% en peso, del monómero es el metacrilato de metilo.
- Según un modo de realización más preferido, al menos 50% en peso, de preferencia al menos 60% en peso, de forma más preferida al menos 70% en peso y ventajosamente al menos 80% en peso y todavía más ventajosamente 90% en peso del monómero, es una mezcla de metacrilato de metilo con acrilato de isobornilo y/o con ácido acrílico.
- 40 **En lo que se refiere al polímero (met)acrílico**, se pueden mencionar los polimetacrilatos de alquilo o los poliacrilatos de alquilo. Según un modo de realización preferido, el polímero (met)acrílico es el polimetacrilato de metilo (PMMA).
- El término “PMMA” designa un homopolímero o copolímero de metacrilato de metilo (MMA) o sus mezclas.
- Según un modo de realización, el homo- o el co-polímero de metacrilato de metilo (MMA) comprende al menos 70%, de preferencia al menos 80%, ventajosamente al menos 90% y más ventajosamente al menos 95% en peso de metacrilato de metilo.
- 45 Según otro modo de realización, el PMMA es una mezcla de al menos un homopolímero de al menos un copolímero de MMA, o una mezcla de al menos dos homopolímeros o dos copolímeros de MMA que tienen un peso molecular medio diferente, o una mezcla de al menos dos copolímeros de MMA que tienen una composición de monómeros diferente.

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

- 5 Estos monómeros se conocen bien y se pueden mencionar principalmente 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. Como ejemplo se pueden mencionar el acrilato de metilo y el (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.

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

El peso molecular medio en peso del polímero (met)acrílico debe ser elevado, lo que significa superior a 50.000 g/mol, de preferencia superior a 100.000 g/mol.

- 15 El peso molecular medio en peso puede medirse por cromatografía de exclusión estérica (SEC, por sus iniciales en inglés) o cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus iniciales en inglés).

- 20 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 disolución obtenida se denomina generalmente "jarabe" o "prepolímero". El valor de la viscosidad dinámica del jarabe (met)acrílico líquido está comprendido entre 10 mPa·s y 10.000 mPa·s, de preferencia entre 50 mPa·s y 5.000 mPa·s y ventajosamente 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 forma que la viscosidad dinámica es independiente del cizallamiento en un reómetro o de la velocidad del móvil en un viscosímetro. Dicha viscosidad del jarabe obtenido permite una impregnación correcta de las fibras del sustrato fibroso.

Ventajosamente, el jarabe (met)acrílico líquido no contiene disolvente suplementario añadido voluntariamente.

En lo que se refiere a las secuencias macromoleculares, estas presentan una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C, denominada T_g y medida por "calorimetría diferencial de barrido" (DSC, por sus iniciales en inglés), según la norma ISO 11357-2.

- 30 De preferencia, la secuencia macromolecular de carácter flexible forma parte de un copolímero de bloques que contiene al menos un bloque que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C.

El copolímero de bloques se puede elegir entre un copolímero de bloques termoplástico. Ventajosamente, el copolímero de bloques es amorfo. Más ventajosamente, el copolímero de bloques no comprende secuencias semicristalinas ni cristalinas.

- 35 De forma preferida entre todas, el copolímero de bloques termoplástico es un copolímero de bloques acrílico termoplástico. Esto significa que al menos 50% en peso de los monómeros contenidos en el copolímero de bloques acrílico termoplástico son monómeros de (met)acrilato de alquilo.

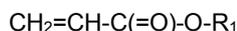
Los copolímeros de bloques se pueden obtener por polimerización radicalica controlada (PCR) o por polimerización aniónica; se elegirá el procedimiento más apropiado según el tipo de copolímero que se quiere fabricar.

- 40 Se tratará de preferencia de la PRC, principalmente en presencia de nitróxidos, para los copolímeros de bloques de tipo (A)_nB y de la polimerización aniónica o radicalica a base de nitróxido para las estructuras de tipo ABA.

- 45 Además, el peso medio en número de las secuencias macromoleculares de carácter flexible, de temperatura de transición vítrea inferior a 0°C, es superior a 10.000 g/mol, de preferencia superior a 30.000 g/mol, de forma preferida superior a 60.000 g/mol y de forma ventajosa superior a 120.000 g/mol, pero inferior a 500.000 g/mol. La polimolecularidad está comprendida entre 1,5 y 2,5.

Las secuencias macromoleculares se preparan a partir de uno o varios monómero(s) elegido(s) entre:

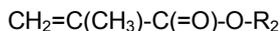
- los monómeros acrílicos de fórmula:



- 50 donde R₁ designa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₄₀ lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi, ciano, amino o epoxi, tales

como por ejemplo el ácido acrílico, el acrilato de metilo, de etilo, de propilo, de n-butilo, de isobutilo, de terc-butilo, de 2-etilhexilo, de glicidilo, los acrilatos de hidroxialquilo o el acrilonitrilo;

- los monómeros metacrílicos de fórmula:



5 donde R_2 designa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 - C_{40} lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi, ciano, amino o epoxi, tales como por ejemplo el ácido metacrílico, el metacrilato de metilo, de etilo, de propilo, de n-butilo, de isobutilo, de terc-butilo, de 2-etilhexilo, de glicidilo, los metacrilatos de hidroxialquilo o el metacrilonitrilo;

- los monómeros vinilaromáticos, tales como por ejemplo el estireno, los estirenos sustituidos, el alfa-metilestireno, el monocloroestireno o el terc-butilestireno.

Las secuencias macromoleculares no se preparan a partir de un dieno. El experto en la técnica sabe combinar estos monómeros de forma que se regule la T_g global de las secuencias macromoleculares. Con el fin de obtener secuencias macromoleculares de T_g inferior a 0°C , es necesario utilizar un monómero que presente una T_g inferior a 0°C , por ejemplo el acrilato de butilo o el acrilato de 2-etilhexilo.

15 Las secuencias macromoleculares pueden estar compuestas únicamente por un monómero que presente una T_g inferior a 0°C , por ejemplo el acrilato de butilo o el acrilato de 2-etilhexilo. Las secuencias macromoleculares pueden también estar compuestas por al menos un acrilato de alquilo y un monómero vinilaromático.

Preferiblemente, las secuencias macromoleculares de carácter flexible comprenden al menos 70% en peso de acrilato de butilo.

20 Ventajosamente, las secuencias macromoleculares están compuestas por acrilato de butilo y estireno en una relación másica acrilato de butilo/estireno comprendida entre 70/30 y 90/10, de preferencia entre 75/25 y 85/15.

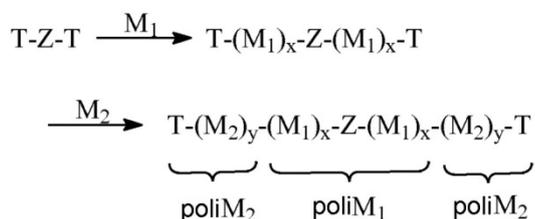
Las secuencias macromoleculares se preparan mezclando al(a los) monómero(s) destinado(s) a formar las secuencias macromoleculares, una alcoxiamina de fórmula general $\text{Z}(\text{T})_n$ en la que Z designa un grupo multivalente, T un nitróxido y n un número entero superior o igual a 2.

25 **En lo que se refiere a la alcoxiamina**, ésta está descrita por la fórmula general $\text{Z}(\text{T})_n$, en la que Z designa un grupo multivalente, T un nitróxido y n un número entero superior a 2, de preferencia comprendido entre 2 y 10, ventajosamente comprendido entre 2 y 8.

n representa la funcionalidad de la alcoxiamina, es decir el número de radicales nitróxidos T que pueden ser liberados por la alcoxiamina, según el mecanismo:



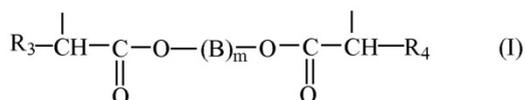
Esta reacción es activada por la temperatura. En presencia de monómero(s), la alcoxiamina activada inicia una polimerización. El esquema siguiente ilustra la preparación de un copolímero poliM2-poliM1-poliM2 a base de una alcoxiamina para la que $n = 2$. El monómero M1 se polimeriza primero después de la activación de la alcoxiamina, después, una vez que el bloque poliM1 se ha terminado, se polimeriza el monómero M2 a continuación:

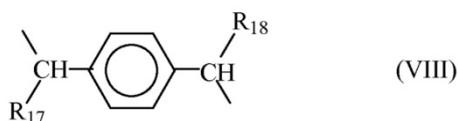


35 El principio de la preparación de copolímeros de bloques sigue siendo válido para $n > 2$.

Z designa un grupo multivalente, es decir un grupo susceptible de liberar después de la activación varios sitios radicálicos. La activación en cuestión se produce por ruptura del enlace covalente Z-T.

Como ejemplo, Z se puede elegir entre los grupos (I) a (VIII) siguientes:

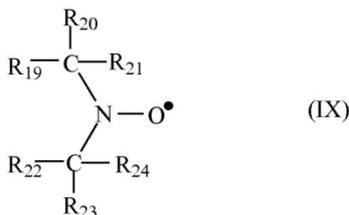




en la que R₁₇ y R₁₈, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 10, un radical arilo, eventualmente sustituido con un átomo de halógeno o un heteroátomo.

- 5 T designa un nitróxido que es un radical libre estable que presenta un grupo =N-O[•], es decir un grupo en el que hay presente un electrón suelto. Se designa por radical libre estable un radical tan persistente y no reactivo frente al aire y la humedad en el aire ambiente que puede ser manipulado y conservado durante un tiempo mucho más largo que la mayoría de los radicales libres (véase a este respecto, *Accounts of Chemical Research* **1976**, 9, 13-19). El radical libre estable se distingue así de los radicales libres cuya duración de vida es efímera (de varios milisegundos a varios segundos) como los radicales libres obtenidos a partir de cebadores de polimerización habituales, como los peróxidos, los hidroperóxidos o los cebadores azoicos. Los radicales libres cebadores de polimerización tienden a acelerar la polimerización mientras que los radicales libres estables tienden generalmente a ralentizarla. Se puede decir que un radical libre es estable en el sentido de la presente invención si no es un cebador de polimerización y si, en las condiciones habituales de la invención, la duración de vida media del radical es de al menos un minuto.

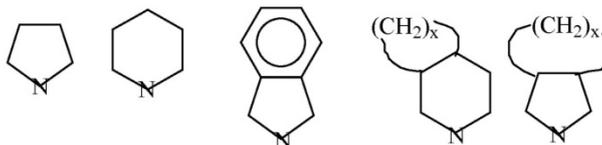
- 15 T está representado por la estructura:



en la que R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ y R₂₄ designan los grupos:

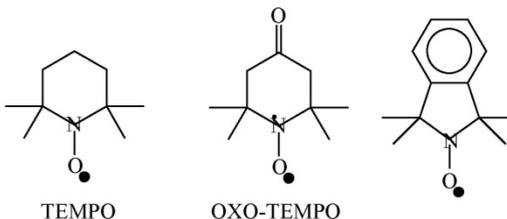
- alquilo lineales o ramificados de C₁-C₂₀, de preferencia de C₁-C₁₀, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, terc-butilo o neopentilo, sustituidos o no,
- 20
- arilo de C₆-C₃₀, sustituidos o no, tales como el bencilo o el aril(fenilo),
 - cíclicos saturados de C₁-C₃₀,

y en la que los grupos R₁₉ y R₂₂ pueden formar parte de una estructura cíclica R₁₉-CNC-R₂₂, eventualmente sustituida que se puede elegir entre:

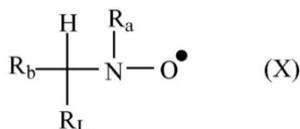


- 25 en los que x designa un número entero comprendido entre 1 y 12.

Como ejemplos, se podrán utilizar los nitroxidos siguientes:



De forma particularmente preferida, se utilizan los nitroxidos de fórmula (X) en el marco de la invención:



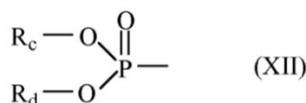
designando R_a y R_b grupos alquilo idénticos o diferentes que tienen de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente unidos entre ellos de forma que forman un ciclo y eventualmente sustituidos con grupos hidroxilo, alcoxi o amino,

- 5 designando R_L un grupo monovalente de peso molecular superior a 16 g/mol, de preferencia superior a 30 g/mol. El grupo R_L puede, por ejemplo, tener un peso molecular comprendida entre 40 y 450 g/mol. Se trata de preferencia de un grupo fosforado de fórmula general (XI):



- 10 en la que X e Y, que pueden ser idénticos o diferentes, pueden ser elegidos entre los radicales alquilo, cicloalquilo, alcoxi, ariloxilo, arilo, aralquilo, perfluoroalquilo o aralquilo, y pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono; X y/o Y pueden igualmente ser un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro, de bromo o de flúor.

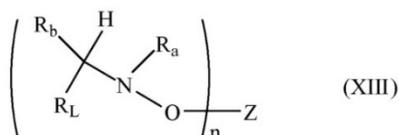
De forma ventajosa, R_L es un grupo fosfonato de fórmula:



en el que R_c y R_d son dos grupos alquilo idénticos o diferentes, eventualmente unidos de forma que formen un ciclo que comprende de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente sustituidos o no.

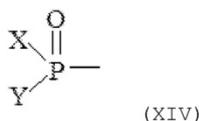
- 15 El grupo R_L puede comprender igualmente al menos un ciclo aromático, tal como el radical fenilo o el radical naftilo, sustituido por ejemplo con uno o varios radical(es) alquilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono.

Se prefieren los nitróxidos de fórmula (X) ya que permiten obtener un buen control de la polimerización radicalica de los monómeros (met)acrílicos. Por lo tanto, se prefieren las alcóxiaminas de fórmula (XIII) que tienen un nitróxido de fórmula (X):



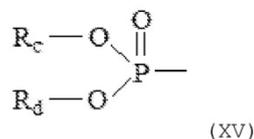
- 20 en la que:

- Z designa un grupo multivalente, n es un número entero superior o igual a 1;
 - R_a y R_b designan grupos alquilo idénticos o diferentes que tienen de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente unidos entre ellos de forma que formen un ciclo y eventualmente sustituidos con grupos hidroxilo, alcoxi o amino;
- 25 - R_L designa un grupo monovalente de peso molecular superior a 16 g/mol, de preferencia superior a 30 g/mol. El grupo R_L puede tener, por ejemplo, un peso molecular comprendido entre 40 y 450 g/mol. Se trata de preferencia de un grupo fosforado de fórmula general (XIV):



en la que X e Y, que pueden ser idénticos o diferentes, se pueden elegir entre los radicales alquilo, cicloalquilo, alcoxilo, ariloxilo, arilo, aralquioxilo, perfluoroalquilo o aralquilo, y pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono; X y/o Y pueden igualmente ser un átomo de halógeno, como un átomo de cloro, de bromo o de flúor.

De forma ventajosa, R_L es un grupo fosfonato de fórmula (XV):



5 en el que R_c y R_d son dos grupos alquilo idénticos o diferentes, eventualmente unidos de forma que formen un ciclo que comprende de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente sustituidos o no.

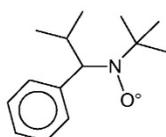
El grupo R_L puede comprender igualmente al menos un ciclo aromático tal como el radical fenilo o el radical naftilo, sustituido por ejemplo con uno o varios radical(es) alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono.

10 Como ejemplo de nitróxido de fórmula (X) que puede ser llevado por la alcoxiamina (XIII), se pueden citar:

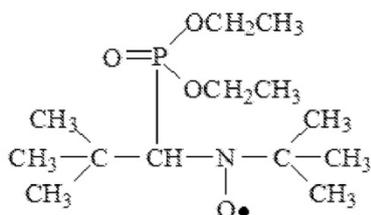
- el N-terc-butil-1-fenil-2-metilpropil-nitróxido,
- el N-(2-hidroximetilpropil)-1-fenil-2-metilpropil-nitróxido,
- el N-terc-butil-1-dibencilfosfono-2,2-dimetil-propil-nitróxido,
- el N-terc-butil-1-di-(2,2,2-trifluoroetil)fosfono-2,2-dimetilpropil-nitróxido,

- 15
- el N-terc-butil-[(1-dietilfosfono)-2-metilpropil]-nitróxido,
 - el N-(1-metiletil)-1-ciclohexil-1-(dietil-fosfono)-nitróxido,
 - el N-(1-fenilbencil)-[(1-dietilfosfono)-1-metiletil]-nitróxido,
 - el N-fenil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil-nitróxido,
 - el N-fenil-1-dietilfosfono-1-metiletil-nitróxido,

- 20
- el N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietilfosfonometiletil-nitróxido,
 - o también el nitróxido de fórmula:



El nitróxido de fórmula (XVI) se prefiere particularmente:



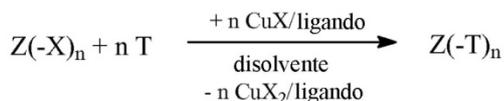
25 (XVI)

Se trata del N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil-nitróxido, generalmente denominado SG1 para simplificar.

La alcoxiamina (I), y principalmente la alcoxiamina (XIII), se pueden preparar mediante las recetas descritas, por ejemplo, en el documento US5910549 o en el documento FR99.04405. Un método que se puede utilizar consiste en realizar el acoplamiento de un radical carbonado con un nitróxido. El acoplamiento se puede realizar a partir de un derivado halogenado en presencia de un sistema organometálico como CuX/ligando (X = Cl o Br) según una reacción

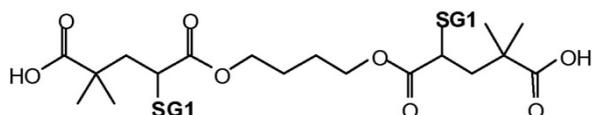
30

de tipo ATRA (*Atom Transfer Radical Addition*), tal como es descrito por D. Greszta *et al.* en *Macromolecules* **1996**, 29, 7661-7670.



Las alcoxiaminas que se pueden utilizar en el marco de la invención se representan a continuación:

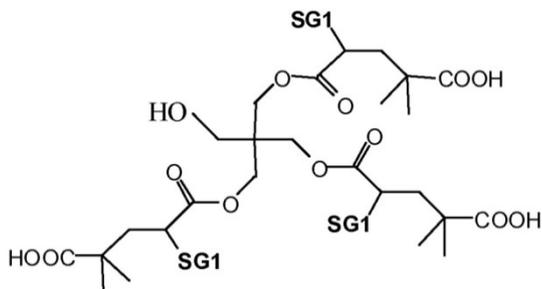
5



DIAMINS:

10

TRIAMINS:



15 Preferentemente se usa la DIAMINS.

No se saldrá del marco de la presente invención combinando varias alcoxiaminas que responden a la fórmula (I), en particular varias alcoxiaminas de fórmula (XIII). Así, por ejemplo, estas mezclas podrían comprender una alcoxiamina que tiene n1 nitroxidos unidos y una alcoxiamina que tiene n2 nitroxidos unidos, siendo n1 diferente de n2. Se podría tratar también de una combinación de alcoxiaminas portadoras de nitroxidos diferentes.

20 Con el fin de conservar una viscosidad dinámica 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 ventajosamente entre 100 mPa·s y 1.000 mPa·s, de forma que permita una buena impregnación del sustrato fibroso, los diferentes componentes del jarabe (met)acrílico se incorporan con los siguientes porcentajes en peso:

25 El monómero (met)acrílico o los monómeros (met)acrílicos en el jarabe (met)acrílico líquido están presentes hasta al menos 30% en peso, de preferencia al menos 40% en peso, ventajosamente al menos 50% en peso y más ventajosamente al menos 70% en peso del jarabe (met)acrílico líquido total.

El o los polímeros (met)acrílicos en el jarabe (met)acrílico líquido están presentes hasta al menos 1% en peso, de preferencia 5%, ventajosamente al menos 8% y más ventajosamente al menos 10% en peso del jarabe (met)acrílico líquido total.

30 El o los polímeros (met)acrílicos en el jarabe (met)acrílico están presentes hasta como máximo 50% en peso, de preferencia como máximo 40%, ventajosamente como máximo 35% y más ventajosamente como máximo 30% en peso del jarabe (met)acrílico líquido total.

En particular, el jarabe (met)acrílico líquido de impregnación comprende:

- a) de 10% en peso a 30% en peso de un polímero (met)acrílico,
- 35 b) de 30% en peso a 89% en peso de un monómero (met)acrílico,
- c) de 1% en peso a 40% en peso de secuencias macromoleculares.

Con respecto del procedimiento de fabricación del jarabe (met)acrílico de impregnación, este comprende las etapas siguientes:

En el transcurso de la 1ª etapa, se preparan secuencias macromoleculares mezclando la alcoxiamina $Z(-T)_n$ y el(los) monómero(s) destinado(s) a formar las secuencias macromoleculares y calentando la mezcla obtenida a una temperatura suficiente para activar la alcoxiamina.

5 Igualmente, es posible añadir nitróxido a la mezcla con el fin de asegurar un mejor control de la polimerización. El nitróxido que se añade puede ser idéntico o diferente al que es llevado por la alcoxiamina. La proporción molar del nitróxido añadido con respecto a la alcoxiamina está comprendida entre 0 y 20%, de preferencia entre 0 y 10%.

La conversión puede variar entre 10 y 100%. Sin embargo, de preferencia, la polimerización se detiene para una conversión comprendida entre 50 y 100%, y ventajosamente entre 50 y 80%.

10 Esta etapa se puede realizar en un reactor cerrado o en un reactor abierto, por ejemplo un reactor de tipo pistón. De preferencia, se trata de un reactor cerrado. Las secuencias macromoleculares se preparan a una temperatura comprendida entre 80 y 150°C, de preferencia entre 80 y 130°C. Esta temperatura está relacionada con la alcoxiamina y con el(los) monómero(s) utilizado(s). La duración de la polimerización puede variar entre 30 minutos y 8 horas, de preferencia entre 1 y 8 horas, ventajosamente entre 2 y 6 horas. Es preferible evitar la presencia de oxígeno. Para hacer esto, en general la mezcla de reacción se desgasifica a presión reducida y el reactor se inertiza por medio de un barrido con nitrógeno o con argón después de la introducción de los reactivos.

15 Después de esta 1ª etapa, se obtienen las secuencias macromoleculares, eventualmente mezcladas con el(los) monómero(s) no consumido(s). Esto(s) puede(n) eliminarse por destilación a presión reducida a una temperatura inferior a 80°C.

20 **En el transcurso de la 2ª etapa**, las secuencias macromoleculares obtenidas después de la primera etapa se mezclan con el monómero (met)acrílico y con el polímero (met)acrílico con el fin de obtener el jarabe (met)acrílico de impregnación.

Las secuencias macromoleculares son solubles en el monómero (met)acrílico para formar una disolución o mezcla homogénea. Son cadenas lineales cuya temperatura de transición vítrea T_g es inferior a 0°C y que, por lo tanto, no perturban la viscosidad del jarabe (met)acrílico.

25 Debido al hecho de que las secuencias macromoleculares son muy solubles y no perturban la viscosidad del jarabe, es posible incorporarlas en el jarabe con una tasa elevada, típicamente comprendida entre 5% en peso y 40% en peso. Dicho contenido en secuencias macromoleculares permite obtener, después de la polimerización del jarabe, una matriz polimérica muy resistente a los choques.

30 **En lo que se refiere al procedimiento de impregnación del sustrato fibroso**, comprende una etapa de impregnación del sustrato fibroso con el jarabe (met)acrílico líquido obtenido al final de la etapa 2. Esta etapa de impregnación se realiza en un molde cerrado.

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

35 **En lo que se refiere al sustrato fibroso**, se pueden mencionar los tejidos, los fieltros o los no tejidos que pueden estar en forma de bandas, de napas, de trenzas, de mechas o de piezas. El material fibroso puede tener diferentes formas y dimensiones, monodimensionales, bidimensionales o tridimensionales. Un sustrato fibroso comprende un ensamblaje de una o varias fibras. Cuando las fibras son continuas, su ensamblaje forma tejidos.

40 La forma monodimensional corresponde a fibras largas lineales. Las fibras pueden ser discontinuas o continuas. Las fibras pueden estar dispuestas de forma aleatoria o en paralelo unas con otras, en forma de un filamento continuo. Una fibra se define por su relación de longitud, 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. Las fibras tienen un factor de forma de al menos 1.000, de preferencia de al menos 1.500, de forma más preferida de al menos 2.000, ventajosamente de al menos 3.000 y lo más ventajosamente de al menos 5.000, aún más ventajosamente de al menos 6.000, siempre más ventajosamente de al menos 7.500 y lo más ventajosamente de al menos 10.000.

45 La forma bidimensional corresponde a paños fibrosos o refuerzos no tejidos o tejidos o haces de fibras que pueden igualmente ser trenzados. Incluso si la forma bidimensional tiene un cierto espesor y, como consecuencia, tiene en principio una tercera dimensión, se considera como bidimensional según la presente invención.

50 La forma tridimensional corresponde, por ejemplo, a paños fibrosos o refuerzos no tejidos o haces de fibras o sus mezclas, apilados o plegados, un ensamblaje de la forma bidimensional en la tercera dimensión.

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.

Fibras naturales son, por ejemplo, el sisal, el yute, el cáñamo, el lino, el algodón, las fibras de nuez de coco y las fibras de banana. Fibras animales son, por ejemplo, la lana o el pelo.

Como material sintético, se pueden mencionar las fibras poliméricas elegidas entre las fibras de polímeros termoendurecibles, de polímeros termoplásticos o sus mezclas.

- 5 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 pueden ser elegidas igualmente entre las fibras de vidrio, principalmente de tipo E, R o S2, las fibras de carbono, las fibras de boro o las fibras de sílice.

- 10 El sustrato fibroso de la presente invención se elige entre las fibras vegetales, las fibras de madera, las fibras animales, las fibras minerales, las fibras poliméricas sintéticas, las fibras de vidrio, las fibras de carbono o sus mezclas. De preferencia, el sustrato fibroso se elige entre las fibras minerales.

Las fibras del sustrato fibroso tienen un diámetro entre 0,005 μm y 100 μm , de preferencia entre 1 μm y 50 μm , de forma más preferida entre 5 μm y 30 μm y ventajosamente entre 10 μm y 25 μm .

- 15 De preferencia, las fibras del sustrato fibroso de la presente invención se eligen entre las fibras continuas (lo que significa que el factor de forma no es necesariamente aplicable como para las fibras largas) para la forma monodimensional, o por fibras largas o continuas para la forma bidimensional o tridimensional del sustrato fibroso.

- 20 **Según 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, estando dicho material compuesto caracterizado por que la matriz (met)acrílica termoplástica se obtiene después de polimerización de dicho sustrato fibroso pre-impregnado de dicho jarabe (met)acrílico líquido.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento de fabricación de piezas compuestas, que comprende las etapas siguientes:

- 25 a) impregnar un sustrato fibroso con el jarabe (met)acrílico líquido,
b) polimerizar el jarabe (met)acrílico líquido que impregna dicho sustrato fibroso.

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

Ventajosamente, la etapa a) y la etapa b) se realizan en el mismo molde cerrado.

- 30 En el momento de la polimerización del jarabe (met)acrílico, las macromoléculas generan un copolímero de bloques B(-A)_n. Este copolímero está constituido por un bloque B formado por las macromoléculas, y de n ramas A, siendo n un número entero superior a 2, de preferencia comprendido entre 2 y 10, y ventajosamente comprendido entre 2 y 8. Las ramas A están formadas por el polímero (met)acrílico PMMA en formación durante la polimerización del jarabe. En el marco de la invención, se puede tratar de un copolímero tribloque, en este caso con n = 2 (un bloque central y 2 ramas). Como ejemplos de copolímeros tribloques, se podrá tratar de:

PMMA-b-poliacrilato de n-butilo-b-PMMA

- 35 PMMA-b-poli(acrilato de n-butilo-co-estireno)-b-PMMA

PMMA-b-poli(acrilato de isobutilo-co-estireno)-b-PMMA

siendo b el símbolo utilizado para designar un copolímero de bloques, y siendo co el símbolo utilizado para designar un copolímero aleatorio.

- 40 Después de la polimerización, se obtiene entonces una pieza mecánica o un elemento estructural en material compuesto nanoestructurado cuya matriz termoplástica está reforzada frente al impacto y presenta una muy buena resistencia a los choques.

- 45 En lo que se refiere al procedimiento de fabricación de las piezas compuestas, se podrían utilizar diferentes procedimientos para preparar las piezas mecánicas. Se pueden mencionar la infusión, el moldeo con bolsa a vacío, el moldeo con bolsa a presión, el moldeo en autoclave, el moldeo por transferencia de resina (RTM), el moldeo por inyección-reacción (RIM), el moldeo por inyección-reacción reforzado (R-RIM) y sus variantes, el moldeo en prensa o el moldeo por compresión.

Los procedimientos de fabricación preferidos para la fabricación de piezas compuestas son procedimientos según los cuales el jarabe (met)acrílico líquido se transfiere al sustrato fibroso por impregnación del sustrato fibroso en un molde, de forma más preferida en un molde cerrado.

Ventajosamente, la etapa de impregnación del material fibroso se realiza en un molde cerrado.

Lo más ventajosamente, el procedimiento de fabricación de las piezas compuestas se elige entre el moldeo por transferencia de resina o la infusión.

5 Todos los procedimientos 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.

10 El moldeo por transferencia de resina es un procedimiento que utiliza un conjunto de moldeo en los dos lados que da forma a 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, de silicona o de películas poliméricas extruidas, tales como el nilón. Los dos lados se encajan para formar una cavidad de moldeo. La característica distintiva del moldeo por transferencia de resina es que el sustrato fibroso se coloca en esta cavidad y que 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 se diferencian en la mecánica de introducción del jarabe (met)acrílico líquido en el sustrato fibroso en la cavidad de moldeo. Estas variaciones van de la infusión a vacío al moldeo por transferencia de resina a vacío (VARTM). Este procedimiento se puede realizar a temperatura ambiente o elevada.

15 Con el procedimiento de infusión, el jarabe (met)acrílico líquido debe tener la viscosidad adaptada para el procedimiento de preparación del material compuesto polimérico. El jarabe (met)acrílico líquido se aspira en el sustrato fibroso presente en un molde especial por aplicación de un ligero vacío.

20 El sustrato fibroso se pone en infusión y se impregna completamente con el jarabe (met)acrílico líquido.

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

25 En lo que se refiere a la utilización de las piezas compuestas así fabricadas, se pueden mencionar las aplicaciones en el automóvil, las aplicaciones náuticas, las aplicaciones ferroviarias, el deporte, las aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, las aplicaciones fotovoltaicas, las aplicaciones informáticas, las aplicaciones para las telecomunicaciones y las aplicaciones para la energía eólica.

30 La pieza compuesta es principalmente una pieza de automóvil, una pieza de barco, una pieza de tren, un artículo de deporte, una pieza de avión o de helicóptero, una pieza de una nave espacial o de un cohete, una pieza de un módulo fotovoltaico, una pieza de un aerogenerador, una pieza de un mueble, una pieza de construcción o de un edificio, una pieza de teléfono o de teléfono portátil, una pieza de ordenador o de televisión, una pieza de impresora y de fotocopiadora.

En lo que se refiere al reciclado de la pieza compuesta termoplástica, se puede realizar por trituración o por despolimerización del polímero termoplástico.

35 La trituración se realiza mecánicamente con el fin de obtener partes más pequeñas de la pieza. Como la pieza comprende un polímero termoplástico, este polímero puede ser calentado y las piezas ser transformadas de nuevo hasta cierto límite para obtener un objeto reciclado.

De preferencia, la pieza compuesta termoplástica se calienta para realizar una pirólisis o una descomposición térmica del PMMA y recuperar el metacrilato de metilo como monómero.

Ventajosamente, al menos 50% en peso del MMA presente en el polímero se recupera por descomposición térmica.

La pieza se lleva a una temperatura de al menos 200°C e inferior o igual a 400°C.

40 Un objetivo final de la presente invención se refiere, por lo tanto, a la utilización del procedimiento de impregnación o del procedimiento de fabricación según la invención, principalmente cuando dicho polímero metacrílico es un homopolímero y/o un copolímero de metacrilato de metilo, para la fabricación de piezas mecánicas y/o estructurales que son reciclables por despolimerización térmica (por pirólisis), recuperándose de preferencia al menos 50% de los monómeros, principalmente el metacrilato de metilo (MMA).

45 Ejemplos

Ejemplo 1

1ª etapa: Preparación del aditivo de choque: preparación de secuencias macromoleculares a base de acrilato de butilo y de estireno.

50 Se introducen en un reactor metálico de 2 litros provisto de un agitador de hélice, de una doble envoltura de calentamiento por circulación de aceite y de una toma de vacío/nitrógeno:

- 616 g de acrilato de butilo
- 84 g de estireno
- 2,4 g de dialcoxiamina DIAMIS (94% de pureza y 0,35% de SG1 libre) o bien 2,3 g de DIAMS puro
- 0,09 g de SG1 con 85% de pureza (es decir, 0,077 g de SG1 puro), lo que representa un exceso de 5% molar por función alcoxi llevada por el DIAMS, teniendo en cuenta el 0,35% de SG1 libre ya presente en el DIAMS.

Después de la introducción de los reactivos, la mezcla de reacción se desgasifica tres veces a vacío/nitrógeno. El reactor se cierra entonces y a continuación se inicia la agitación (50 vueltas/minuto) y el calentamiento (referencia de temperatura: 125°C). La temperatura de la mezcla de reacción alcanza 113°C en aproximadamente 30 minutos. La presión se establece a aproximadamente 1,5 bar. La temperatura del reactor se mantiene estabilizada a 115°C durante 522 minutos. Se recuperan después de enfriamiento 608 g de una mezcla con 67% de extracto seco. El acrilato de butilo en exceso se elimina a continuación por evaporación a 70°C a presión reducida durante 3 horas y se reemplaza con 700 g de metacrilato de metilo MMA. Se recuperan así 1.110 g de una disolución al 37% en MMA de un macro radical "limpio" (desembarazado del acrilato de butilo en exceso). La relación en peso de acrilato de butilo:estireno del macro radical obtenido es de 83:17. El análisis por GPC de las secuencias macromoleculares da los siguientes resultados: M_n : 120.000 g/mol; M_w : 252.000 g/mol; polimolecularidad: 2,1.

Etapa 2: Preparación de un jarabe de impregnación

Se prepara un jarabe por disolución de 22% en peso de PMMA (BS520 de la sociedad Altuglas International, un copolímero de MMA que comprende acrilato de etilo como comonomero) en 88% en peso de metacrilato de metilo, que se estabiliza con MEHQ (éter monoetilico de hidroquinona). A este jarabe se le incorpora 8% en peso de secuencias macromoleculares previamente preparadas en la etapa 1. El jarabe tiene una viscosidad dinámica de 325 mPa·s, medida a temperatura ambiente (25°C) con un reómetro de cono/plato de la sociedad Brookfield. El jarabe se inyecta en un molde cerrado que comprende un tejido de vidrio como sustrato fibroso.

Etapa 3: Obtención de una pieza compuesta

Ocho tejidos de vidrio (vidrio E, ligamento tafetán HexForce® 01717 820 TF970 de la sociedad Hexcel, con un peso nominal de 160 g/m²), de 30 cm x 20 cm, se plegaron a nivel de una placa de vidrio que servía de molde para la obtención de una pieza compuesta de 2 mm de espesor.

El jarabe de impregnación previamente preparado se puso en infusión por medio de una bomba de vacío que permitía la transferencia del jarabe a través del tejido. La hoja se impregnó por infusión durante 3 minutos, avanzando la infusión a 100 mm/min. La hoja impregnada por infusión se colocó en un horno durante 8 horas a 71°C y tuvo lugar una etapa de calentamiento adicional de 30 minutos a 125°C para terminar la polimerización del PMMA (alcanzando una tasa de conversión de casi 100% del monómero).

El material compuesto polimérico se recuperó por separación de las distintas películas de la infusión después de la polimerización completa y desmoldeo.

A partir del molde se obtuvo una pieza compuesta en forma de placa.

La placa presenta una buena adherencia del polímero termoplástico al sustrato fibroso.

Después de la utilización, la pieza compuesta en forma de hoja pudo ser reciclada por calentamiento y despolimerización.

Ejemplo 2 (fuera de la invención)

1ª etapa: Preparación de un jarabe de impregnación

Se preparó un jarabe por disolución de 25% en peso de polimetacrilato de metilo (PMMA V825 de la sociedad Altuglas) en metacrilato de metilo (MMA) en presencia de 325 ppm de AIBN (azobisisotutironitrilo) y de 35 ppm de terpinoleno (1,4-paramentadieno). La disolución tuvo lugar a temperatura ambiente a 25°C durante 48 horas. La viscosidad de la disolución de jarabe fue de 513 mPa·s, medida a temperatura ambiente (25°C) con un reómetro de cono/plato de la sociedad Brookfield.

2ª etapa: Obtención de una pieza compuesta

Ocho tejidos de vidrio (vidrio E, ligamento tafetán HexForce® 01717 820 TF970 de la sociedad Hexcel, con un peso nominal de 160 g/m²), de 30 cm x 20 cm, se plegaron a nivel de una placa de vidrio que servía de molde para la obtención de una pieza compuesta de 2 mm de espesor.

El jarabe de prepolímero formado se puso en infusión por medio de una bomba de vacío que permitía la transferencia del jarabe a través del tejido. La hoja se impregnó por infusión durante 3 minutos, avanzando la infusión a 100 mm/min.

La hoja impregnada por infusión se colocó en un horno durante 4 horas a 60°C y tuvo lugar una etapa de calentamiento adicional de 30 minutos a 125°C para terminar la polimerización del PMMA (alcanzando una tasa de conversión de casi 100% del monómero).

- 5 El material compuesto polimérico se recuperó por separación de las distintas películas de la infusión después de la polimerización completa y el desmoldeo.

Ensayos comparativos: caracterización por impacto de las placas compuestas preparadas en los ejemplos 1 y 2. Ensayo de flexión rápida

La estructura multicapas, soportada como una viga, se sometió a una flexión, en la mitad de su longitud, a una velocidad constante. Durante este ensayo se midió la carga aplicada a la probeta.

- 10 La figura 1 representa un esquema de los ensayos en flexión realizados. Los ensayos de flexión se realizan a una velocidad constante en un dispositivo servohidráulico MTS-831. La fuerza F se mide por medio de una célula piezoeléctrica insertada en la punta del percutor P de la gama 569,4N. El desplazamiento de la probeta E durante la carga se mide mediante una sonda L.V.D.T. en un gato hidráulico en la escala de 50 mm.

Preparación de las probetas

- 15 Las varillas correspondientes a las dimensiones anteriores se retiraron por medio de una fresa numérica de la marca Charlyrobot CRA a partir de placas comprimidas que simulaban las estructuras multicapas.

La elección de la placa de muestra se hace visualmente según el estado de superficie de la capa delgada. Se cortan 6 varillas por placa.

Las dimensiones de las probetas E, en milímetros, son:

- 20
- longitud: $l = 80 \pm 0,2$
 - anchura: $b = 10,0 \pm 0,2$
 - espesor: $h =$ medida para cada varilla

Posición plana según la definición de la norma ISO 179.

Condiciones del ensayo

- 25 Se ajusta la distancia L, distancia entre los apoyos sobre el soporte S, a $L = 62$ mm.

La velocidad de carga aplicada es de 1 m/s.

Durante el ensayo se registran la fuerza F (expresada en N) y el desplazamiento (mm) del percutor.

- 30 A partir de las curvas experimentales, se calcula el área bajo la curva de la fuerza en función del desplazamiento hasta la rotura de la muestra. Esta área expresada en julios es representativa de la energía suministrada al sistema durante la carga.

La resistencia a la flexión, denominada Re , es la energía de rotura relativa a la sección derecha central de la varilla expresada en kJ/m^2 .

Ejemplo 1 según la invención: $Re = 30,7 \pm 4,6 \text{ kJ/m}^2$

Ejemplo 2 fuera de la invención: $Re = 18,9 \pm 7,1 \text{ kJ/m}^2$

- 35

REIVINDICACIONES

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

- a) un polímero (met)acrílico,
 b) un monómero (met)acrílico,
 c) dominios elastoméricos constituidos por secuencias macromoleculares de carácter flexible, de temperatura de transición vítrea inferior a 0°C, determinada por DSC, las secuencias macromoleculares no se preparan a partir de un dieno, y que son solubles en el monómero (met)acrílico,

teniendo dicho jarabe (met)acrílico líquido una viscosidad dinámica 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 ventajosamente entre 100 mPa·s y 1.000 mPa·s.

2.- Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según la reivindicación 1, caracterizado por que el contenido de secuencias macromoleculares en el jarabe está comprendido entre 1 y 40% en peso, de preferencia entre 3 y 25% en peso y ventajosamente entre 5 y 15% en peso.

3.- Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que las secuencias macromoleculares se preparan a partir de monómeros elegidos entre:

- los monómeros acrílicos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ donde R_1 designa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_{40} lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi, ciano, amino o epoxi, tales como por ejemplo el ácido acrílico, el acrilato de metilo, de etilo, de propilo, de n-butilo, de isobutilo, de terc-butilo, de 2-etilhexilo o de glicidilo, los acrilatos de hidroxialquilo o el acrilonitrilo;
- los monómeros metacrílicos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_2$ donde R_2 designa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_{40} lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi, ciano, amino o epoxi, tales como por ejemplo el ácido metacrílico, el metacrilato de metilo, de etilo, de propilo, de n-butilo, de isobutilo, de terc-butilo, de 2-etilhexilo o de glicidilo, los metacrilatos de hidroxialquilo o el metacrilonitrilo;
- los monómeros vinil aromáticos, tales como por ejemplo el estireno, los estirenos sustituidos, el alfa-metilestireno, el monocloroestireno o el terc-butilestireno.

4.- Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las secuencias macromoleculares de carácter flexible comprenden acrilato de butilo al menos a 70% en peso.

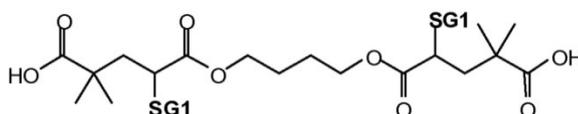
5.- Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que las secuencias macromoleculares se preparan a partir de acrilato de butilo y de estireno en una relación másica de acrilato de butilo/estireno comprendida entre 70/30 y 90/10.

6.- Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las secuencias macromoleculares forman parte de un copolímero de bloques.

7.- Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según la reivindicación 6, caracterizado por que las secuencias de los copolímeros de bloques se obtienen por polimerización radicalica controlada (PRC) o por polimerización aniónica.

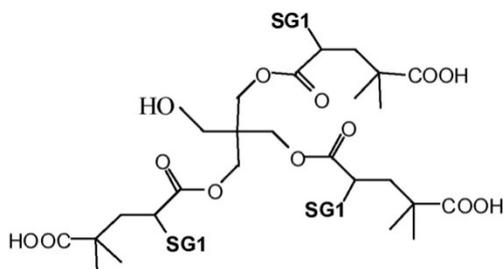
8.- Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las secuencias macromoleculares se preparan mezclando al(a los) monómero(s) destinado(s) a formar las secuencias macromoleculares, una alcoxiamina de fórmula general $\text{Z}(\text{T})_n$ en la que Z designa un grupo multivalente, T un nitróxido y n es un número entero superior o igual a 2.

9.- Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según la reivindicación 8, caracterizado por que la alcoxiamina responde a la fórmula siguiente:



siendo SG1 el N-terc-butyl-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil-nitróxido.

10.- Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según la reivindicación 8, caracterizado por que la alcoxiamina responde a la fórmula siguiente:



siendo SG1 el N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil-nitróxido.

5 11.- Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero (met)acrílico es un homo- o co-polímero de metacrilato de metilo (MMA) o una de sus mezclas.

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

10 13.- Jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho jarabe comprende:

- a) de 10% en peso a 30% en peso de un polímero (met)acrílico,
- b) de 30% en peso a 89% en peso de un monómero (met)acrílico,
- 15 c) de 1% en peso a 40% en peso de secuencias macromoleculares.

14.- Procedimiento de fabricación de un jarabe (met)acrílico líquido de impregnación según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- 1. preparar las secuencias macromoleculares mezclando al(a los) monómero(s) destinado(s) a formar las secuencias macromoleculares una alcoxiamina de fórmula general $Z(-T)_n$ en la que Z designa un grupo multivalente, T un nitróxido y n es un número entero superior o igual a 2,
- 20 2. mezclar las secuencias macromoleculares obtenidas en la etapa 1 con un polímero (met)acrílico y un monómero (met)acrílico.

15.- Procedimiento de impregnación para la impregnación de un sustrato fibroso, estando constituido dicho sustrato fibroso por fibras largas y comprendiendo dicho procedimiento una etapa de impregnación de dicho sustrato fibroso con dicho jarabe (met)acrílico según una de las reivindicaciones 1 a 13.

16.- Procedimiento de impregnación según la reivindicación 15, caracterizado por que la etapa de impregnación de dicho sustrato fibroso se realiza en un molde cerrado.

17.- 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, caracterizándose dicho material compuesto por que la matriz (met)acrílica termoplástica se obtiene después de la polimerización de dicho sustrato fibroso pre-impregnado con dicho jarabe (met)acrílico líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

18.- Procedimiento de fabricación de piezas compuestas, que comprende las etapas siguientes:

- a) impregnar un sustrato fibroso con un jarabe (met)acrílico líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13,
- 35 b) polimerizar dicho jarabe (met)acrílico líquido que impregna dicho sustrato fibroso.

19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por que la impregnación del sustrato fibroso en la etapa a) se realiza en un molde cerrado.

20.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 19, caracterizado por que el procedimiento se elige entre el moldeo por transferencia de resina o la infusión.

21.- Pieza mecánica o elemento estructural de material compuesto según la reivindicación 17 u obtenida por el procedimiento de fabricación según las reivindicaciones 18 a 20.

5 22.- Pieza según la reivindicación 21, siendo dicha pieza una pieza de automóvil, una pieza de barco, una pieza de tren, un artículo de deporte, una pieza de avión o de helicóptero, una pieza de nave espacial o de cohete, una pieza de módulo fotovoltaico, una pieza de aerogenerador, una pieza de mueble, una pieza de construcción o de edificio, una pieza de teléfono o de teléfono móvil, una pieza de ordenador o de televisión o una pieza de impresora o de fotocopidora.

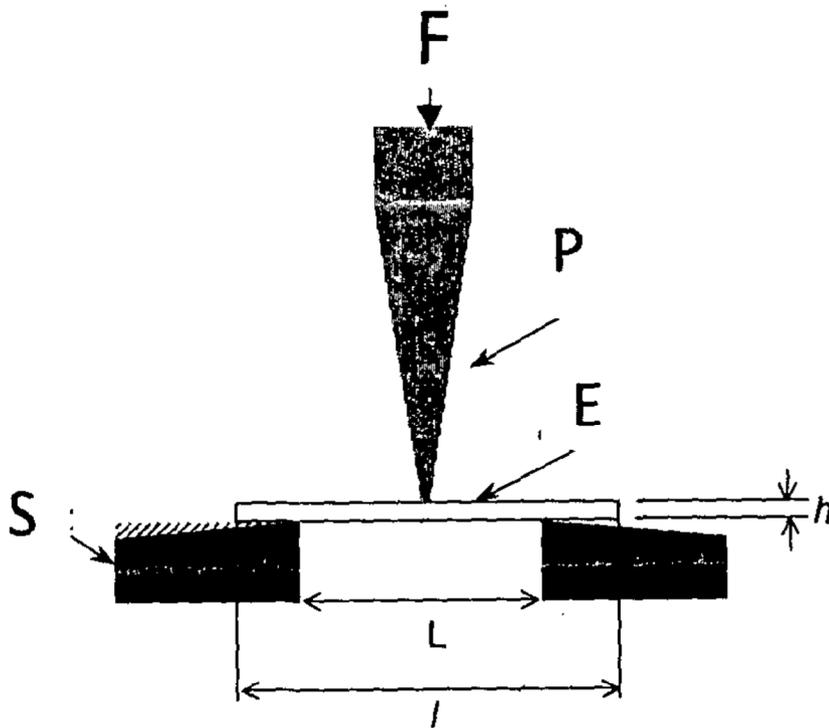


FIG. 1