

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 100**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/06 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2015 PCT/EP2015/051263**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15110534**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2015 E 15700886 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3097138**

54 Título: **Procedimiento de impregnación para un sustrato fibroso, un jarabe de monómero líquido para el procedimiento de impregnación, su método de polimerización y artículo estructurado obtenido del mismo**

30 Prioridad:

22.01.2014 FR 1450545

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

03.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GERARD, PIERRE;
GLOTIN, MICHEL y
TAILLEMITE, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 804 100 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de impregnación para un sustrato fibroso, un jarabe de monómero líquido para el procedimiento de impregnación, su método de polimerización y artículo estructurado obtenido del mismo

[Campo de la invención]

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de impregnación para un sustrato fibroso, una composición líquida para implementar este procedimiento y el sustrato fibroso impregnado obtenido. El sustrato fibroso impregnado es adecuado para la fabricación de partes o artículos mecánicos o estructurados.

En particular, la presente invención trata de un procedimiento industrial para impregnar un sustrato fibroso o fibras largas con una composición líquida viscosa que contiene principalmente componentes metacrílicos, vinílicos o
10 acrílicos, ya sea en forma de monómeros o polímeros. Esta composición viscosa se llama en adelante jarabe de monómero líquido. La invención se refiere también a un sustrato fibroso impregnado previamente con dicho jarabe que es útil para fabricar partes o artículos mecánicos o estructurados.

Más particularmente, la impregnación del sustrato fibroso con el jarabe de monómero se consigue en un molde.

15 La presente invención se refiere también al procedimiento de fabricación para fabricar partes o artículos mecánicos o estructurados y partes mecánicas o estructuradas tridimensionales obtenidas por este procedimiento.

[Problema técnico]

Las partes o artículos mecánicos o estructurados que tienen que absorber grandes tensiones durante su uso 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 constituye al menos un material matriz que forma una
20 fase continua para la cohesión de la estructura y un material de refuerzo con diversas arquitecturas para las propiedades mecánicas.

El objetivo al usar materiales compuestos es lograr un rendimiento del material compuesto que no está disponible en sus componentes separados si se usan solos. En consecuencia, los materiales compuestos se usan ampliamente en
25 varios sectores industriales como, por ejemplo, construcción, automoción, aeroespacial, transporte, ocio, electrónica y deporte, especialmente debido a su mejor rendimiento mecánico (mayor resistencia a la tracción, mayor módulo de tracción, mayor tenacidad a la fractura) en comparación con los materiales homogéneos y su baja densidad.

La clase más importante en vista del volumen a escala industrial comercial, son los materiales compuestos con matrices orgánicas, donde el material matriz es generalmente un polímero. La matriz principal o fase continua de un material compuesto polimérico es un polímero termoplástico o un polímero termoendurecible.

30 Los polímeros termoendurecibles consisten en estructuras tridimensionales reticuladas. La reticulación se obtiene curando grupos reactivos dentro del denominado prepolímero. El curado, por ejemplo, se puede obtener calentando las cadenas del polímero para reticular y endurecer el material de forma permanente.

Para preparar el material compuesto polimérico, el prepolímero se mezcla con el otro componente, tal como perlas de vidrio o fibras, o el otro componente que se humedece o impregna y se cura después. Ejemplo de prepolímeros o
35 material matriz para polímeros termoestables son los poliésteres, vinilésteres, epoxis o fenólicos insaturados.

Una desventaja importante de una matriz de polímero termoestable es su rigidez. La matriz no se puede conformar fácilmente en otras formas. Una vez que el polímero se ha curado, se lija la forma. Esto también dificulta el reciclado del material compuesto termoestable y de las partes o artículos mecánicos o estructurados fabricados que comprenden dicho material compuesto termoestable, que se queman en una planta de cemento o se depositan en un vertedero.

40 Los polímeros termoplásticos consisten en polímeros lineales o ramificados, que generalmente no están reticulados. Los polímeros termoplásticos se calientan para mezclar los componentes necesarios para producir el material compuesto y se enfrían para su endurecimiento. El límite en el uso de los polímeros termoplásticos para la fabricación de materiales compuestos es su alta viscosidad en estado fundido para impregnar homogéneamente, por ejemplo, un sustrato fibroso. La humectación o la correcta impregnación de las fibras por el polímero termoplástico solo se puede
45 lograr si la resina termoplástica es lo suficientemente fluida. Para tener una baja viscosidad o suficiente fluidez del polímero termoplástico, se debe reducir la longitud de la cadena o el peso molecular. Sin embargo, un peso molecular demasiado bajo tiene un impacto negativo en el rendimiento del material compuesto y en las partes mecánicas o estructuradas, especialmente en sus propiedades mecánicas como el módulo de deformación.

Otra forma de reducir la viscosidad de una manera importante del polímero termoplástico es aumentar la temperatura.
50 En consecuencia, la temperatura de trabajo en continuo es relativamente alta, superior a 200°C, lo que aumenta los costos económicos del material compuesto y de las partes mecánicas o estructuradas debido a la implicación de altos costos de energía. Además, los polímeros termoplásticos tienden a degradarse si la temperatura es demasiado alta, lo que es especialmente cierto para los polímeros termoplásticos semicristalinos que tienen altos puntos de fusión como, por ejemplo, poliamidas tales como PA6.6, polietersulfona (PES), polieterimida (PEI), polieteretercetona (PEEK)

o poli(sulfuro de fenileno) (PPS). Esta degradación termoinducida produce un peso molecular decreciente de la matriz polimérica sobre el sustrato fibroso importante para la cohesión del material compuesto y de las partes mecánicas o estructuradas.

5 Otra forma de impregnar el sustrato fibroso es disolver el polímero termoplástico en un disolvente orgánico. Sin embargo, este método requiere una gran cantidad de disolvente que se debe evaporar. Existen problemas ambientales al usar grandes cantidades de disolvente en términos de energía y contaminación.

10 Otra forma más de impregnar el sustrato fibroso es usar los respectivos monómeros para la impregnación y polimerizarlos para formar el polímero termoplástico después de la impregnación. Sin embargo, este método generalmente usa monómeros que se pueden evaporar en parte o tener un olor desagradable. También existen problemas ambientales al usar ciertos monómeros en un entorno abierto.

Estos son los límites o desventajas para la preparación de materiales compuestos termoplásticos, especialmente con refuerzos fibrosos, para el procedimiento de impregnación para un sustrato fibroso y las partes o artículos mecánicos o estructurados fabricados que comprenden dicho material compuesto termoplástico.

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

15 Un objetivo de la presente invención es tener una parte estructural que comprenda un material compuesto termoplástico con propiedades mecánicas satisfactorias tales como alta rigidez y un módulo de Young de al menos 8 GPa.

Otro objetivo de la presente invención es tener una parte estructural que comprenda un material compuesto termoplástico con una resistencia a los rayos UV satisfactoria.

20 El objetivo adicional de la presente invención es tener una parte estructural que comprenda un material compuesto termoplástico que se pueda transformar y conformar debido a una cierta flexibilidad.

Un objetivo adicional más de la presente invención es tener una pieza o parte estructural que comprenda un material compuesto termoplástico que sea bastante grande, y el procedimiento de impregnación para un sustrato fibroso de gran dimensión.

25 Otro objetivo más de la presente invención es humedecer completamente, correctamente y de manera homogénea el sustrato fibroso durante la impregnación. Cualquier defecto de la humectación de la fibra, por ejemplo, por burbujas y huecos, disminuye el rendimiento mecánico de la parte estructural.

Otro objetivo más de la presente invención es proponer un procedimiento de impregnación para un sustrato fibroso y un jarabe de impregnación líquido con un contenido bajo o más bajo de compuestos orgánicos volátiles (COV).

30 Otro objetivo más de la presente invención es proponer un procedimiento de impregnación para un sustrato fibroso y un jarabe de impregnación líquido con un punto de inflamación más bajo, menos pérdida de materias primas debido a la evaporación.

Otro objetivo más de la presente invención es tener un procedimiento de impregnación para un sustrato fibroso que pueda contener una gran cantidad de aditivos y cargas.

35 Otro objetivo más de la presente invención es fabricar una pieza o parte estructural que comprenda un material compuesto termoplástico que tenga una mejor estabilidad y menos marcas en la superficie.

40 Otro objetivo de la presente invención es el reciclaje de la parte estructural que incluye el material compuesto o las partes estructurales que no cumplen con los estándares de calidad o las partes estructurales desgastadas. Por reciclado se entiende recuperar al menos una parte de las materias primas usadas. Esto significa moler y reutilizar el polímero termoplástico. Esto significa también, por ejemplo, que se pueda recuperar el monómero de la matriz termoplástica del material compuesto.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir las partes estructurales que comprenden el material compuesto termoplástico de la invención a una reacción a temperatura más baja (ambiental) y generando menos energía exotérmica.

45 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento que se pueda llevar a cabo a bajo costo y que sea capaz de fabricación a gran escala, para producir las partes estructurales que comprenden el material compuesto termoplástico de la invención. Además, el procedimiento debe ser fácil y sencillo de llevar a cabo usando componentes disponibles comercialmente. Además, la fabricación de las partes debe ser reproducible y rápida, lo que significa tiempos de ciclo cortos.

[Antecedentes de la invención] Técnica anterior

5 El documento FR1374046 describe un procedimiento de polimerización de monómeros acrílicos, especialmente monómeros metacrílicos a partir de jarabes de monómero de polímero usando un catalizador metálico a base de estaño. Las fibras de vidrio se impregnan con una disolución de metanol de catalizador de estaño. Luego, las fibras se impregnan con un jarabe de monómero de polímero, y luego se polimeriza la composición. El procedimiento usa un catalizador metálico y la impregnación se realiza con un jarabe líquido a base de metacrilato de metilo.

10 El documento JP9085841 describe la preparación de un miembro de plástico termoplástico de material compuesto a base de tela. Se disuelve un polímero termoplástico en un disolvente volátil y se mezcla con el material base de la tela. Se evapora el disolvente y el material impregnado previamente se corta en formas, luego se recubre nuevamente con la disolución de polímero termoplástico en un disolvente, y se cura por evaporación del disolvente. En el ejemplo, un polimetilmetacrilato como polímero termoplástico se disuelve al 15% en peso en una mezcla disolvente que consiste en metanol, xileno, tetrahidrofurano para impregnar el material fibroso. Este método de preparación usa una gran cantidad de disolvente que se evapora.

15 El documento EP0796873 describe un jarabe (met)acrílico, un procedimiento para preparar el jarabe, y un procedimiento para preparar material de moldeo que contiene el jarabe (met)acrílico. El objetivo principal es tener un jarabe con excelente estabilidad de almacenamiento. El material de moldeo podría incluir un material de refuerzo en forma de fibras. El jarabe comprende principalmente metacrilato de metilo y, en menor cantidad, monómeros de vinilo.

20 El documento WO2013/056845 describe un material compuesto termoplástico obtenido por polimerización in situ de una resina termoplástica con un material fibroso. Más particularmente, la presente invención se refiere a un material compuesto polimérico obtenido por polimerización in situ de una resina termoplástica (met)acrílica y un material fibroso que contiene fibras largas y su uso, un procedimiento para fabricar dicho material compuesto y una parte mecánica o estructurada fabricada o artículo que comprende este material compuesto polimérico. La resina (met)acrílica comprende principalmente metacrilato de metilo como monómero principal que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 101°C a 1013 mbar y una presión de vapor de aproximadamente 26,7 mbar a 20°C.

25 En la técnica anterior no existe un procedimiento de impregnación para impregnar un sustrato fibroso como se describe donde el sustrato fibroso y el jarabe monomérico líquido se ponen en contacto antes de la polimerización según la presente invención, o el procedimiento de impregnación para impregnar un sustrato fibroso que usa principalmente metacrilato de metilo monómero como componente principal en el jarabe u otro monómero con un punto de ebullición inferior a 115°C a 1013 mbar y una presión de vapor superior a 25 mbar a 20°C.

30 En la técnica anterior no se describe ningún procedimiento de fabricación para fabricar partes o artículos mecánicos o estructurados, que incluya el procedimiento de impregnación para impregnar un sustrato fibroso con la composición de un jarabe monomérico líquido y la polimerización según la presente invención.

[Breve descripción de la invención]

35 Sorprendentemente, se ha encontrado un procedimiento de impregnación para impregnar un sustrato fibroso, en donde dicho sustrato fibroso está hecho de fibras largas y dicho procedimiento comprende una etapa de impregnación de dicho sustrato fibroso con un jarabe de monómero líquido que comprende:

- a) un polímero (met)acrílico,
- b) al menos un monómero (A) elegido entre un monómero (met)acrílico o un monómero de vinilo o una mezcla de los mismos,
- 40 c) al menos un iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero o monómeros,
- d) opcionalmente otro monómero (met)acrílico (B),

en donde el al menos un monómero (A) elegido entre monómero (met)acrílico o monómeros vinílicos tiene un punto de ebullición de al menos 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de menos de 25 mbar a 20°C y

45 en donde el otro monómero (met)acrílico (B) tiene un punto de ebullición de menos de 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de más de 25 mbar a 20°C,

y en donde dicho jarabe de monómero líquido tiene una viscosidad dinámica de un valor en el intervalo de 10 mPa*s a 10000 mPa*s, preferiblemente de 50 mPa*s a 5000 mPa*s y ventajosamente de 100 mPa*s a 1000 mPa*s produce a una impregnación completa y correcta del sustrato fibroso, en donde el monómero (A) presenta más del 50% en peso de la suma total de monómeros (A) y (B) y el monómero (A) se elige como se define en la reivindicación 1.

50 Sorprendentemente, también se ha descubierto un jarabe de monómero líquido de impregnación para implementar el procedimiento de impregnación de un sustrato fibroso, dicho jarabe de monómero líquido comprende:

- a) un polímero (met)acrílico,

b) al menos un monómero (A) elegido entre un monómero (met)acrílico o un monómero de vinilo o una mezcla de los mismos,

c) al menos un iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero o monómeros,

d) opcionalmente otro monómero (met)acrílico (B),

5 en donde el al menos un monómero (A) elegido entre monómero (met)acrílico o monómeros vinílicos tiene un punto de ebullición de al menos 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de menos de 25 mbar a 20°C y

en donde el otro monómero (met)acrílico B tiene un punto de ebullición menos de 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de más de 25 mbar a 20°C,

10 y en donde dicho jarabe de monómero líquido tiene una viscosidad dinámica de un valor en el intervalo de 10 mPa*s a 10000 mPa*s, preferiblemente de 50 mPa*s a 5000 mPa*s, y ventajosamente de 100 mPa*s a 1000 mPa*s produce una impregnación completa y correcta del sustrato fibroso, en donde el monómero (A) presenta más del 50% en peso de la suma total de monómeros (A) y (B) y el monómero (A) se elige como se define en la reivindicación 1.

Sorprendentemente, también se ha descubierto que un procedimiento de fabricación para la fabricación de partes o artículos mecánicos o estructurados comprende las siguientes etapas:

15 a) impregnar un sustrato fibroso con un jarabe de monómero líquido, dicho jarabe de monómero líquido comprende:

i) un polímero (met)acrílico,

ii) al menos un monómero (A) elegido de un monómero (met)acrílico o un monómero de vinilo o una mezcla de los mismos,

20 iii) al menos un iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero o monómeros,

iv) opcionalmente otro monómero (met)acrílico (B),

en donde el al menos un monómero (A) elegido de monómero (met)acrílico o monómeros vinílicos definidos anteriormente para el monómero (A) tiene un punto de ebullición de al menos 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de menos de 25 mbar a 20°C y

25 en donde el otro monómero (met)acrílico (B) tiene un punto de ebullición inferior a 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de más de 25 mbar a 20°C, en donde el monómero (A) presenta más del 50% en peso de la suma total de monómeros (A) y (B),

30 y en donde dicho jarabe de monómero líquido tiene una viscosidad dinámica de un valor en el intervalo de 10 mPa*s a 10000 mPa*s, preferiblemente de 50 mPa*s a 5000 mPa*s y ventajosamente de 100 mPa*s a 1000 mPa*s produce una impregnación completa y correcta del sustrato fibroso

b) polimerizar el jarabe de monómero líquido que impregna dicho sustrato fibroso

produce partes o artículos mecánicos o estructurados fabricados con propiedades mecánicas satisfactorias al poseer una alta rigidez y un módulo de elasticidad de al menos 8 GPa.

35 Además, también se ha descubierto que las partes mecánicas o estructuradas tridimensionales obtenidas por el procedimiento de fabricación que poseen una alta rigidez y un módulo de elasticidad de al menos 8 GPa, casi no tienen defectos como huecos entre el sustrato fibroso y el polímero.

[Descripción detallada de la invención]

40 Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de impregnación para impregnar un sustrato fibroso, en donde dicho sustrato fibroso está hecho de fibras largas y dicho procedimiento comprende una etapa de impregnación de dicho sustrato fibroso con un jarabe de monómero líquido como se definió anteriormente.

Según otro aspecto, el procedimiento de impregnación del sustrato fibroso de la presente invención se realiza en un molde.

45 Según otro aspecto más, el procedimiento de impregnación del sustrato fibroso de la presente invención se realiza con un jarabe de monómero líquido que comprende un polímero (met)acrílico que es un homo- o copolímero de metacrilato de metilo (MMA) o una mezcla de los mismos.

Por el término "sustrato fibroso", como se usa, se denotan telas, fieltros o no tejidos que pueden estar en la forma de tiras, vueltas, trenzas, bucles o piezas.

ES 2 804 100 T3

- Por el término "monómero de vinilo" como se usa se denota todo tipo de monómeros que comprenden una estructura $H_2C=CHR$.
- Por el término "(met)acrílico" como se usa se denota todo tipo de monómeros acrílicos y metacrílicos.
- 5 Por el término "PMMA", como se usa, se denotan homo- y copolímeros de metacrilato de metilo (MMA), para el copolímero de MMA la relación en peso de MMA dentro del PMMA es al menos el 70% en peso.
- Por el término "monómero" como se usa se denota una molécula que se puede someter a polimerización.
- Por el término "polimerización" como se usa se denota el procedimiento de convertir un monómero o una mezcla de monómeros en un polímero.
- 10 Por el término "polímero termoplástico", como se usa, se denota un polímero que se convierte en un líquido o se vuelve más líquido o menos viscoso cuando se calienta y que puede adoptar nuevas formas mediante la aplicación de calor y presión.
- Por el término "polímero termoendurecible", como se usa, se denota un prepolímero en un estado blando, sólido o viscoso que se transforma irreversiblemente en una red de polímero infusible e insoluble mediante curado.
- 15 Por el término "material compuesto polimérico", como se usa, se denota un material multicomponente que comprende múltiples dominios de fases diferentes en los que al menos un tipo de dominio de fase es una fase continua y en el que al menos un componente es un polímero.
- Por el término "iniciador", como se usa, se denota una especie química que reacciona con un monómero para formar un compuesto intermedio capaz de unirse sucesivamente con un gran número de otros monómeros en un compuesto polimérico.
- 20 Por el término "punto de ebullición" de una sustancia como se usa, se denota la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es igual a la presión que rodea al líquido y el líquido se convierte en vapor.
- Por el término "presión de vapor" de una sustancia como se usa, se denota la presión ejercida por un vapor en equilibrio termodinámico con sus fases condensadas (sólidas o líquidas) a una temperatura dada.
- 25 Con respecto a la parte o artículo estructurado esto se refiere a un panel, una cubierta o un casco de material compuesto o partes para aviones, para embarcaciones (casco y cubierta), para vagones (escotilla, tabique, carrocería), y partes de automóviles (carrocería, capó, puerta).
- Con respecto al polímero (meta)acrílico, se pueden mencionar los poli(metacrilatos de alquilo) o los poli(acrilatos de alquilo). En una realización preferida, el polímero (met)acrílico es poli(metacrilato de metilo) (PMMA).
- 30 El término "PMMA" denota un homopolímero de metacrilato de metilo (MMA) o un copolímero o mezclas de los mismos.
- En una realización, el homo- o copolímero de metacrilato de metilo (MMA) comprende al menos el 70%, preferiblemente al menos el 80%, ventajosamente al menos el 90%, y más ventajosamente al menos el 95% en peso de metacrilato de metilo.
- 35 En otra realización, el PMMA es una mezcla de al menos un homopolímero y al menos un copolímero de MMA, o una mezcla de al menos dos homopolímeros o dos copolímeros de MMA con un peso molecular promedio diferente o una mezcla de al menos dos copolímeros de MMA con una composición de monómero diferente.
- El copolímero de metacrilato de metilo (MMA) comprende del 70% al 99,7% en peso de metacrilato de metilo y del 0,3 al 30% en peso de al menos un monómero con al menos una insaturación etilénica que se puede copolimerizar con metacrilato de metilo.
- 40 Estos monómeros son bien conocidos y se pueden mencionar, en particular, los ácidos acrílicos y metacrílicos, y los (met)acrilatos de alquilo en los que el grupo alquilo tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Como ejemplos, se pueden mencionar acrilato de metilo y (met)acrilato de etilo, butilo o 2-etilhexilo. Preferiblemente, el comonómero es un acrilato de alquilo en donde el grupo alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- 45 En una realización preferida, el copolímero de metacrilato de metilo (MMA) comprende del 70% al 99,7%, preferiblemente del 80% al 99,7%, ventajosamente del 90% al 99,7%, y más ventajosamente del 90% al 99,5% en peso de metacrilato de metilo, y del 0,3% al 30%, preferiblemente del 0,3% al 20%, ventajosamente del 0,3% al 10%, y lo más ventajosamente del 0,5% al 10% en peso de al menos un monómero que tiene al menos una insaturación etilénica que se puede copolimerizar con metacrilato de metilo. Preferiblemente, el comonómero se elige entre acrilato de metilo o acrilato de etilo o mezclas de los mismos.

El peso molecular promedio en peso del polímero (met)acrílico debe ser alto, lo que significa más de 50000 g/mol, preferiblemente más de 100000 g/mol.

El peso molecular promedio en peso se puede medir mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

5 Con respecto al monómero (A) del jarabe según la invención, se elige entre un monómero (met)acrílico o un monómero de vinilo o una mezcla de los mismos.

El monómero (A) tiene un punto de ebullición de al menos 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de menos de 25 mbar a 20°C.

Preferiblemente, el monómero (A) tiene una presión de vapor de menos de 10 mbar a 20°C.

Preferiblemente, el monómero (A) tiene un punto de ebullición de al menos 135°C a 1013 mbar.

10 El monómero (A) se elige entre metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de iso-octilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de butildiglicol, metacrilato de dicitropenteniloxietilo, metacrilato de etoxietilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de hidroxipropilo, estireno, alfa metilestireno, orto-, beta- o para-metilestireno, terc-butilestireno, nitroestireno, N-vinilpirrolidona, y mezclas de los mismos.

15 Más ventajosamente, el monómero (A) se elige entre metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de dicitropenteniloxietilo, metacrilato de etoxietilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de hidroxipropilo, y mezclas de los mismos.

20 Aún más ventajosamente, el monómero (A) se elige entre metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de dicitropenteniloxietilo, metacrilato de etoxietilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de hidroxipropilo, y mezclas de los mismos.

En una realización más ventajosa, el monómero (A) se elige entre metacrilato de ciclohexilo.

Con respecto al monómero (met)acrílico (B) opcional, se elige entre monómeros alquil acrílicos, monómeros alquil metacrílicos, y mezclas de los mismos.

25 El monómero (B) tiene un punto de ebullición inferior a 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de al menos 25 mbar a 20°C.

Preferiblemente, el monómero (B) se elige entre monómeros alquil acrílicos, el grupo alquilo que tiene de 1 a 4 carbonos, metacrilato de metilo lineal o ramificado, o mezclas de los mismos.

Ventajosamente, el monómero (met)acrílico se elige entre metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, y mezclas de los mismos.

30 En una realización preferida, al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 60% en peso del monómero (B) es metacrilato de metilo.

35 En una realización más preferida, al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 60% en peso, más preferiblemente al menos el 70% en peso, y ventajosamente al menos el 80% en peso, e incluso más ventajosamente el 90% en peso del monómero (B) es una mezcla de metacrilato de metilo con metacrilato de etilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, o acrilato de iso-butilo.

Con respecto al sustrato fibroso, se pueden mencionar telas, fieltros o no tejidos que pueden ser en la forma de tiras, vueltas, trenzas, bucles o piezas. El material fibroso puede tener diferentes formas y dimensiones, ya sea unidimensional, bidimensional o tridimensional. Un sustrato fibroso comprende un conjunto de una o más fibras. Cuando las fibras son continuas, su ensamblaje forma telas.

40 La forma unidimensional son fibras lineales largas. Las fibras pueden ser discontinuas o continuas. Las fibras pueden estar dispuestas aleatoriamente o como un filamento continuo paralelas entre sí. Una fibra se define por su relación de aspecto, que es la relación entre la longitud y el diámetro de la fibra. Las fibras usadas en la presente invención son fibras largas o fibras continuas. Las fibras tienen una relación de aspecto de al menos 1000, preferiblemente al menos 1500, más preferiblemente al menos 2000, ventajosamente al menos 3000, más ventajosamente al menos 5000, incluso más ventajosamente al menos 6000, lo más ventajosamente al menos 7500, y lo más ventajosamente al menos 10000.

45 La forma bidimensional son estereras fibrosas o refuerzos no tejidos o mechas tejidas o haces de fibras, que también se pueden sujetar. Incluso si estas formas bidimensionales tienen un cierto grosor y, por lo tanto, en principio, una tercera dimensión, se consideran bidimensionales según la presente invención.

Las formas tridimensionales son, por ejemplo, esteras fibrosas apiladas o plegadas o refuerzos no tejidos o haces de fibras o mezclas de los mismos, un conjunto de la forma bidimensional en la tercera dimensión.

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

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

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

- 10 Las fibras poliméricas pueden estar hechas de poliamida (alifática o aromática), poliéster, poli(alcohol vinílico), poliolefinas, poliuretanos, poli(cloruro de vinilo), polietileno, poliéster no saturado, resinas epoxídicas y vinilésteres.

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

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

- 15 Preferiblemente, el sustrato fibroso se elige entre fibras minerales.

Las fibras del material fibroso tienen un diámetro entre 0,005 μm y 100 μm , preferiblemente entre 1 μm y 50 μm , más preferiblemente entre 5 μm y 30 μm , y ventajosamente entre 10 μm y 25 μm .

- 20 Preferiblemente, las fibras del material fibroso de la presente invención se eligen entre fibras continuas (lo que significa que la relación de aspecto no se aplica como para fibras largas) para la forma unidimensional, o entre fibras largas o continuas que forman la forma bidimensional o tridimensional del sustrato fibroso.

Con respecto al iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero (A) y del monómero (met)acrílico (B) opcional, se podrían mencionar iniciadores o sistemas de iniciadores que se activan por calor.

El iniciador activado por calor es preferiblemente un iniciador por radical.

- 25 Con respecto al iniciador por radical, se pueden elegir entre peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, peroxiacetales, hidroperóxidos o compuestos azoicos.

- 30 El iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero (met)acrílico se elige entre carbonato de isopropilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de caproilo, peróxido de dicumilo, perbenzoato de terc-butilo, per(2-etilhexanoato) de terc-butilo, hidroperóxido de cumilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxiisobutirato de terc-butilo, peracetato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, perpivalato de amilo, peroctoato de terc-butilo, azobisisobutironitrilo (AIBN), azobisisoramida, 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo) o 4,4'-azobis (4-cianopentanoico). No se apartaría del alcance de la invención usar una mezcla de iniciadores de radicales elegidos de la lista anterior.

Preferiblemente, el iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero (A) y el monómero (met)acrílico (B) opcional se elige entre los peróxidos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono.

- 35 El contenido de iniciador por radical con respecto al monómero (A) y al monómero (met)acrílico (B) opcional del jarabe de monómero líquido es de 100 a 50000 ppm en peso (50000 ppm = 5% en peso), preferiblemente entre 200 y 40000 ppm en peso, y ventajosamente entre 300 y 30000 ppm.

- 40 El monómero (A) y el monómero (met)acrílico (B) opcional es/son típicamente uno o más monómeros como se definió anteriormente con, opcionalmente, un inhibidor adecuado tal como hidroquinona (HQ), metilhidroquinona (MEHQ), 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol (Topanol O) y 2,4-dimetil-6-terc-butil fenol (Topanol A).

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

El jarabe de monómero líquido comprende opcionalmente también un activador para la polimerización. El activador o acelerador de la polimerización se elige entre aminas terciarias tales como N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT), N,N-dihidroxietil-p-toluidina (DHEPT), catalizadores de metales de transición orgánicos solubles, o mezclas de los mismos.

- 45 Ventajosamente, el jarabe de monómero líquido no contiene activadores para acelerar catalíticamente la reacción de polimerización como compuestos a base de cobalto o de estaño, y especialmente cloruro de estaño.

El contenido del activador con respecto al monómero (A) y al monómero (met)acrílico (B) opcional del jarabe de monómero líquido es de 100 ppm a 20000 ppm (en peso), preferiblemente de 200 ppm a 10000 ppm en peso, y ventajosamente de 300 ppm a 7000 ppm.

La presencia de activadores o aceleradores depende de la aplicación final. Cuando es necesario o se desea un "curado en frío", generalmente es necesario un acelerador. El curado en frío significa que la polimerización tiene lugar a temperatura ambiental, lo que significa menos de 50°C, o preferiblemente menos de 40°C.

Sin embargo, para aplicaciones industriales también es posible el uso de calor en los sistemas de "curado por calor".

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

El procedimiento de impregnación según la invención para impregnar un sustrato fibroso comprende una etapa de impregnación del sustrato fibroso con un jarabe de monómero líquido.

- 10 Un monómero simple (A) y el monómero (met)acrílico (B) opcional o una mezcla de monómero como jarabe de monómero líquido es demasiado líquido para el procedimiento de impregnación de la presente invención, especialmente para la humectación e impregnación correcta y completa del sustrato fibroso. Por lo tanto, se tiene que adaptar la viscosidad incrementándola.

- 15 Con respecto al jarabe de monómero líquido según la invención que impregna el sustrato fibroso, comprende un monómero (A), opcionalmente un monómero (met)acrílico (B), o una mezcla de un monómero met(acrílico) (B), un polímero (met)acrílico y al menos un iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero o monómeros respectivos.

- 20 Según la invención, la viscosidad se aumenta usando un monómero (A) o una mezcla de monómeros (A) y opcionalmente un monómero (met)acrílico (B) con polímero (met)acrílico disuelto o polímeros (met)acrílicos. Esta disolución se conoce comúnmente como "jarabe" o "prepolímero".

Ventajosamente, el jarabe de monómero líquido no contiene disolvente añadido voluntariamente de forma adicional.

El polímero (met)acrílico es completamente soluble en el monómero (A) o en la mezcla de monómeros (A) y (B).

Este polímero (met)acrílico es PMMA (por sus siglas en inglés), lo que significa el homo- o copolímero de metacrilato de metilo (MMA) o una mezcla de los mismos como se definió anteriormente.

- 25 Este monómero (A) y el monómero (met)acrílico (B) son los mismos que se definieron anteriormente.

El monómero (A) presenta más del 50% en peso de la suma total de monómeros (A) y (B) presentes en el jarabe de monómero líquido.

El monómero (met)acrílico (B) representa menos del 50% en peso de la suma total de monómeros (A) y (B) en el jarabe de monómero líquido.

- 30 El monómero (A) o la suma de monómero (A) y monómero (met)acrílico (B) en el jarabe de monómero líquido representa al menos el 30% en peso, preferiblemente el 40% en peso, ventajosamente el 50% en peso y más ventajosamente el 60% en peso del peso total de los compuestos a) + b) + c) + d) del jarabe de monómero líquido.

- 35 El monómero (A) o la suma de monómero (A) y monómero (met)acrílico (B) en el jarabe de monómero líquido representa como máximo el 95% en peso, preferiblemente como máximo el 90% en peso, ventajosamente como máximo el 85% en peso, y más ventajosamente como máximo el 80% en peso del peso total de los compuestos a) + b) + c) + d) del jarabe de monómero líquido.

El polímero o polímeros (met)acrílicos en el jarabe de monómero líquido representa al menos el 5% en peso, preferiblemente al menos el 10%, ventajosamente al menos el 15%, y más ventajosamente al menos el 20% en peso del peso total de los compuestos a) + b) + c) + d) del jarabe de monómero líquido.

- 40 El polímero o polímeros (met)acrílicos en el jarabe de monómero líquido representa como máximo el 60% en peso, preferiblemente como máximo el 50%, ventajosamente como máximo el 40%, y más ventajosamente como máximo el 35% en peso del peso total de los compuestos a) + b) + c) + d) del jarabe de monómero líquido.

- 45 El monómero (A) o la suma de monómero (A) y monómero (met)acrílico (B) en el jarabe de monómero líquido representa del 30% al 90% en peso, preferiblemente del 40% al 90% en peso, ventajosamente del 50% al 85% en peso, y más ventajosamente del 60% al 80% en peso del peso total de los compuestos a) + b) + c) + d) del jarabe de monómero líquido.

Por consiguiente, el polímero o polímeros (met)acrílicos en el jarabe de monómero líquido representa del 60% al 5% en peso, preferiblemente del 60% al 10% en peso, ventajosamente del 15% al 50% en peso, y más ventajosamente del 20% al 40% en peso del peso total de los compuestos a) + b) + c) + d) del jarabe de monómero líquido.

5 La viscosidad dinámica del jarabe de monómero líquido está en un intervalo de 10 mPa*s a 10000 mPa*s, preferiblemente de 50 mPa*s a 5000 mPa*s, y ventajosamente de 100 mPa*s a 1000 mPa*s, y más ventajosamente 100 mPa*s a 500 mPa*s. La viscosidad del jarabe se puede medir fácilmente con un reómetro o viscosímetro. La viscosidad dinámica se mide a 25°C. El jarabe de monómero líquido tiene un comportamiento newtoniano, lo que significa que no se fluidifica por cizallamiento, por lo que la viscosidad dinámica es independiente del cizallamiento en un reómetro o de la velocidad del móvil en un viscosímetro.

10 Si la viscosidad del jarabe de monómero líquido a una temperatura dada es demasiado alta para el procedimiento de impregnación y para la correcta impregnación, es posible calentar el jarabe para tener un jarabe más líquido dentro del intervalo de la viscosidad dinámica antes mencionado a la respectiva temperatura durante la cual tiene lugar la impregnación para una humectación suficiente y una impregnación correcta y completa del sustrato fibroso.

El jarabe líquido según la presente invención no contiene ningún disolvente adicional añadido voluntariamente.

El jarabe de monómero líquido puede comprender también otros aditivos y cargas. Una carga en el alcance de la presente invención no se considera como un aditivo.

Todos los aditivos y cargas se pueden añadir al jarabe de monómero líquido antes de la impregnación.

15 Como aditivos se pueden mencionar aditivos orgánicos como modificadores de impacto o copolímeros de bloque, estabilizadores térmicos, estabilizadores de UV, lubricantes, dispersantes, agentes antiespumantes, modificadores de reología, ceras, modificadores de adhesión, agentes de liberación de molde, y mezclas de los mismos.

20 El modificador de impacto está en la forma de partículas finas que tienen un núcleo elastomérico y al menos una cubierta termoplástica, siendo el tamaño de las partículas en general inferior a 1 µm, y ventajosamente entre 50 y 300 nm. El modificador de impacto se prepara por polimerización en emulsión. El contenido del modificador de impacto en el jarabe de monómero líquido es del 0 al 50% en peso, preferiblemente del 0 al 25% en peso, y ventajosamente del 0 al 20% en peso.

Como cargas se pueden mencionar los nanotubos de carbono o las cargas minerales, incluidas las nano cargas minerales (TiO₂, sílice) y los carbonatos e hidratos.

25 El contenido de las cargas en el jarabe de monómero líquido es del 0% en peso al 60% en peso.

Un aspecto adicional según la presente invención es el procedimiento de impregnación, para impregnar un sustrato fibroso, en donde dicho sustrato fibroso está hecho de fibras largas y dicho procedimiento comprende una etapa de impregnación de dicho sustrato fibroso con un jarabe líquido (met)acrílico que comprende:

- a) del 5% en peso al 59,99% en peso de polímero (met)acrílico,
- 30 b) del 30% en peso al 89,99% en peso de la suma de monómero (A) y opcionalmente monómero (B),
- c) del 0,01% en peso al 5% en peso de un iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero (met)acrílico,
- d) del 0% en peso al 1% en peso de activador,
- e) del 0% en peso al 60% en peso de cargas,
- 35 f) del 0% en peso al 20% en peso de aditivos.

en donde el al menos un monómero (A) elegido entre monómero (met)acrílico o monómeros vinílicos tiene un punto de ebullición de al menos 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de menos de 25 mbar a 20°C y

en donde el otro monómero (met)acrílico B tiene un punto de ebullición inferior a 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de más de 25 mbar a 20°C

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

Los compuestos respectivos y sus cantidades son los mismos que los definidos anteriormente.

45 Otro aspecto adicional según la presente invención es el jarabe (met)acrílico líquido de impregnación para implementar el procedimiento de impregnación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, dicho jarabe de (met)acrílico líquido comprende

- a) un polímero (met)acrílico,
- b) al menos un monómero (A) elegido entre un monómero (met)acrílico o un monómero de vinilo o una mezcla de los mismos,

- c) al menos un iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero (met)acrílico,
- d) opcionalmente otro monómero (met)acrílico (B)

en donde el al menos un monómero (A) elegido entre monómero (met)acrílico o monómeros vinílicos tiene un punto de ebullición de al menos 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de menos de 25 mbar a 20°C y

- 5 en donde el otro monómero (met)acrílico B tiene un punto de ebullición inferior a 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de más de 25 mbar a 20°C

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

Los compuestos respectivos son los mismos que se definieron anteriormente.

- 10 Otro aspecto adicional más según la presente invención es un jarabe de (met)acrílico líquido de impregnación que comprende:

del 5% en peso al 59,99% en peso de polímero (met)acrílico,

del 30% en peso al 89,99% en peso de la suma de monómero (A), y opcionalmente monómero (B),

- 15 del 0,01% en peso al 5% en peso de un iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero (met)acrílico,

del 0% en peso al 1% en peso de activador,

del 0% en peso al 60% en peso de cargas,

del 0% en peso al 20% en peso de aditivos, siendo el monómero (A) y su cantidad en la suma total de monómeros (A) y (B) como se define en la reivindicación 1.

- 20 Otro aspecto más de la presente invención es un procedimiento de fabricación para fabricar partes o artículos mecánicos o estructurados que comprende las siguientes etapas:

a) impregnar un sustrato fibroso con un jarabe de monómero líquido,

b) polimerizar el jarabe de monómero líquido que impregna dicho sustrato fibroso.

Los compuestos respectivos son los mismos que se definieron anteriormente.

- 25 Preferiblemente, la impregnación del sustrato fibroso en la etapa a) se realiza en un molde.

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

El molde es opaco hacia la radiación visible y ultravioleta al menos en un lado.

Usar el mismo molde evitará la transferencia del material después de la impregnación.

- 30 La temperatura de la polimerización en la etapa b) está por debajo de 120°C, preferiblemente por debajo de 80°C, y más preferiblemente por debajo de 40°C. Por temperatura de polimerización se entiende la temperatura donde comienza la polimerización. No se requiere calentamiento externo más allá de esta temperatura (por ejemplo, del molde) para comenzar la polimerización. Durante la polimerización, la temperatura interna puede alcanzar picos que van más allá de esta temperatura de polimerización.

- 35 En las partes o artículos mecánicos o estructurados fabricados que provienen de agentes aceleradores añadidos para la etapa de polimerización no hay presente estaño.

Las partes o artículos mecánicos o estructurados fabricados no contienen ningún solvente adicional añadido voluntariamente, ya que el jarabe no contenía ningún solvente adicional para la etapa de impregnación.

- 40 Con respecto a las partes o artículos mecánicos o estructurados fabricados de la presente invención, comprenden al menos el 20% en peso de sustrato fibroso, preferiblemente al menos el 40% en peso de material fibroso, ventajosamente al menos el 50% en peso de material fibroso, y ventajosamente al menos el 55% en peso de material fibroso basado en la composición total.

- 45 Las partes o artículos mecánicos o estructurados fabricados de la presente invención comprenden como máximo el 99% en peso de material fibroso, preferiblemente como máximo el 95% en peso de material fibroso, ventajosamente como máximo el 90% en peso de material fibroso, y ventajosamente como máximo el 80 % en peso de material fibroso basado en la composición total.

Debido al procedimiento de fabricación para fabricar partes o artículos mecánicos o estructurados según la invención, tiene lugar una humectación completa, correcta y homogénea del sustrato fibroso durante la impregnación. No hay defectos de humectación de la fibra durante la impregnación, por ejemplo, por burbujas y huecos que disminuyen el rendimiento mecánico de las partes o artículos mecánicos o estructurados que se fabrican.

5 Las partes o artículos mecánicos o estructurados fabricados según la invención no comprenden esencialmente ningún poro. Por poro se entiende un vacío esférico con un diámetro de al menos 1 μm o más grande, o un vacío elipsoidal alargado en forma achatada con un eje principal más pequeño de al menos 0,5 μm o más. Por "no comprender esencialmente poros" se entiende que los poros representan menos del 1% en volumen, preferiblemente menos del 0,5% en volumen, y más preferiblemente menos del 0,2% en volumen del volumen total de las partes o artículos mecánicos o estructurados fabricados.

10 Con respecto al procedimiento de fabricación para fabricar partes o artículos mecánicos o estructurados que comprenden el material compuesto polimérico, podrían usarse varios métodos para preparar partes mecánicas o estructuradas tridimensionales. Se pueden mencionar la infusión, el moldeo por bolsa de vacío, el moldeo por bolsa a presión, el moldeo en autoclave, el moldeo por transferencia de resina (RTM), el moldeo por inyección de reacción (RIM), el moldeo por inyección de reacción reforzado (R-RIM) y sus variantes, el moldeo a presión, el moldeo por compresión o pultrusión, el procedimiento de colocación manual, la pulverización, el revestimiento de filamentos, el procedimiento compuesto por moldeo de láminas o el procedimiento compuesto por moldeo a granel.

15 El procedimiento de fabricación preferido para la fabricación de partes o artículos mecánicos o estructurados que comprenden los materiales compuestos son procedimientos en los que el jarabe de monómero líquido se transfiere al sustrato fibroso impregnando el sustrato fibroso en un molde.

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

Lo más ventajosamente, el procedimiento de fabricación para fabricar partes o artículos mecánicos o estructurados que comprenden el material compuesto polimérico se elige entre pultrusión, colocación manual, pulverización, moldeo por transferencia de resina o infusión.

25 Todos los procedimientos comprenden la etapa de impregnar el sustrato fibroso con el jarabe de monómero líquido antes de la etapa de polimerización en un molde.

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

30 En el método de pultrusión se produce un producto largo y continuo de sección transversal constante. Las fibras que provienen de las filetas se humedecen y se impregnan con la resina líquida en un baño de resina seguido de procesos de preformado, procesos de conformado, y polimerización.

35 El moldeo por transferencia de resina es un método que usa un conjunto de molde de dos lados que forma ambas superficies del material compuesto. El lado inferior es un molde rígido. El lado superior puede ser un molde rígido o flexible. Los moldes flexibles pueden estar hechos de materiales compuestos, silicona o películas de polímero extruido como el nailon. Los dos lados se unen para producir una cavidad de molde. La característica distintiva del moldeo por transferencia de resina es que el sustrato fibroso se coloca en esta cavidad y el conjunto del molde se cierra antes de la introducción del jarabe de monómero líquido. El moldeo por transferencia de resina incluye numerosas variedades que difieren en la mecánica de cómo se introduce el jarabe (met)acrílico líquido en el sustrato fibroso en la cavidad del molde. Estas variaciones incluyen todo, desde la infusión al vacío hasta el moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARTM). Este procedimiento se puede realizar a temperatura ambiental o elevada. Temperatura ambiental significa entre 10°C y 50°C. Temperatura elevada significa hasta 200°C. Preferiblemente, la temperatura elevada es de 50°C hasta 160°C.

45 Con el método de infusión, el jarabe de monómero líquido debe tener la viscosidad adaptada a este método de preparación del material compuesto polimérico. El jarabe de monómero líquido se aspira dentro del sustrato fibroso presente en un molde especial mediante la aplicación de un ligero vacío. El sustrato fibroso se infunde y se impregna completamente con el jarabe de monómero líquido.

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

50 Con respecto al uso de partes o artículos mecánicos o estructurados fabricados, se pueden mencionar aplicaciones del automóvil, aplicaciones náuticas, aplicaciones ferroviarias, aplicaciones deportivas, aeronáuticas y aeroespaciales, aplicaciones fotovoltaicas, aplicaciones relacionadas con ordenadores, aplicaciones de telecomunicaciones, y aplicaciones de energía eólica.

55 Particularmente la parte mecánica o estructurada tridimensional es una parte de automóvil, parte de barco, parte de tren, artículo deportivo, parte de avión o helicóptero, parte de nave espacial o cohete, parte de módulo fotovoltaico, parte de turbina eólica, parte de mueble, parte de construcción o material de construcción, parte de teléfono o de teléfono móvil, parte de ordenador o televisión, parte de impresora y fotocopia.

El procedimiento de impregnación para impregnar un sustrato fibroso o el procedimiento de fabricación para fabricar partes o artículos mecánicos o estructurados se usa para la fabricación de partes mecánicas y/o estructurales reciclables, que son reciclables por despolimerización térmica, preferiblemente con al menos el 50% de los monómeros recuperados.

5 **Ejemplos**

Se preparan varias mezclas añadiendo a un monómero metacrílico (M1) 2,5 partes por cien en peso de peróxido de benzoilo (BPO), y 0,3 partes por cien en peso de DMPT (por sus siglas en inglés) (N,N-dimetil-p-toluidina de Sigma-Aldrich). Los respectivos monómeros metacrílicos M1 son metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo, y metacrilato de terc-butilo.

10 La mezcla se polimeriza en un recipiente de 100 ml de volumen a una temperatura ambiente o a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. La temperatura se mide con la ayuda de un detector de temperatura colocado dentro de la mezcla. La temperatura aumenta a medida que avanza la polimerización. Después de cierto tiempo, la temperatura llega a un pico y disminuye nuevamente. El momento en que se produce el pico de temperatura se compara en la tabla 1 de las mezclas con los respectivos monómeros metacrílicos.

15 Tabla 1

Monómero metacrílico M1	Tiempo de pico/[min]
metacrilato de metilo	75
metacrilato de ciclohexilo	24
metacrilato de terc-butilo	125

20 Ejemplo 1 (comparativo): se prepara un jarabe disolviendo 20 partes en peso de PMMA (por sus siglas en inglés) (BS520, un copolímero de MMA (por sus siglas en inglés) que comprende acrilato de etilo como comonómero) en 40 partes en peso de metacrilato de metilo, que se estabiliza con MEHQ (por sus siglas en inglés, monometil éter de hidroquinona) y 40 partes en peso de metacrilato de ciclohexilo. A las 100 partes en peso del jarabe se añaden 2,5 partes en peso de peróxido de benzoilo (BPO) y 0,3 partes en peso de DMPT (por sus siglas en inglés) (N,N-dimetil-p-toluidina de Sigma-Aldrich). El jarabe tiene una viscosidad dinámica de 105 mPa*s a 25°C.

El jarabe se polimeriza en un recipiente de 100 ml de volumen a una temperatura ambiente o a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. La temperatura se mide con la ayuda de un detector de temperatura colocado dentro del jarabe. Después de 20 minutos, la temperatura llega a un pico.

25 Ejemplo 2: Se prepara un jarabe disolviendo 20 partes en peso de PMMA (por sus siglas en inglés) (BS520, un copolímero de MMA (por sus siglas en inglés) que comprende acrilato de etilo como comonómero) en 34,5 partes en peso de metacrilato de metilo, que se estabiliza con MEHQ (por sus siglas en inglés) (monometil éter de hidroquinona) y 45,5 partes en peso de metacrilato de ciclohexilo. A las 100 partes en peso del jarabe se añaden 2,5 partes en peso de peróxido de benzoilo (BPO) y 0,3 partes en peso de DMPT (por sus siglas en inglés) (N,N-dimetil-p-toluidina de Sigma-Aldrich). El jarabe tiene una viscosidad dinámica de 103 mPa*s a 25°C.

El jarabe se polimeriza en un recipiente de 100 ml de volumen a una temperatura ambiente o $25 \pm 1^\circ\text{C}$. La temperatura se mide con la ayuda de un detector de temperatura colocado dentro del jarabe. Después de 21 minutos, la temperatura llega a un pico.

35 Ejemplo comparativo 1: Se prepara un jarabe disolviendo 20 partes en peso de PMMA (por sus siglas en inglés) (BS520, un copolímero de MMA (por sus siglas en inglés) que comprende acrilato de etilo como comonómero) en 80 partes en peso de metacrilato de metilo, que se estabiliza con MEHQ (por sus siglas en inglés) (monometil éter de hidroquinona). A las 100 partes en peso del jarabe se añaden 1,5 partes en peso de peróxido de benzoilo (BPO) y 0,4 partes en peso de DMPT (por sus siglas en inglés) (N,N-dimetil-p-toluidina de Sigma-Aldrich). El jarabe tiene una viscosidad dinámica de 120 mPa*s a 25°C.

40 El jarabe se polimeriza en un recipiente de 100 ml de volumen a una temperatura ambiente o a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. La temperatura se mide con la ayuda de un detector de temperatura colocado dentro del jarabe. Después de 27 minutos la temperatura llega a un pico.

45 El olor de los jarabes de los Ejemplos 1 y 2 es menos intenso que el del Ejemplo Comparativo 1; concerniente especialmente al olor característico del metacrilato de metilo. La reactividad de la polimerización es comparable o incluso mejor a la vista de la cinética estimada por el pico de la energía exotérmica generada por la polimerización que comienza a temperatura ambiental (25°C).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de impregnación para impregnar un sustrato fibroso, en donde dicho sustrato fibroso está hecho de fibras largas que tienen una relación de aspecto de al menos 1000 y dicho procedimiento comprende una etapa de impregnación de dicho sustrato fibroso con un jarabe de monómero líquido que comprende:
 - 5 a) un polímero (met)acrílico,
 - b) al menos un monómero (A) elegido entre un monómero (met)acrílico o un monómero de vinilo o mezcla de los mismos,
 - c) al menos un iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero (met)acrílico,
 - d) opcionalmente otro monómero (met)acrílico (B)
- 10 en donde el al menos un monómero (A) elegido entre monómero (met)acrílico o monómeros vinílicos tiene un punto de ebullición de al menos 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de menos de 25 mbar a 20°C y

en donde el otro monómero (met)acrílico B tiene un punto de ebullición de menos de 115°C a 1013 mbar y/o una presión de vapor de más de 25 mbar a 20°C,

y en donde dicho jarabe de monómero líquido tiene una viscosidad dinámica de un valor en el intervalo de 10 mPa*s a 10000 mPa*s, preferiblemente de 50 mPa*s a 5000 mPa*s, y ventajosamente de desde 100 mPa*s hasta 15 1000 mPa*s a 25°C,

y en donde el monómero (A) presenta más del 50% en peso de la suma total de monómeros (A) y (B) y

caracterizado por que el monómero (A) se elige entre metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de iso-octilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de butildiglicol, metacrilato de dicitlopenteniloxietilo, metacrilato de etoxietilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de hidroxipropilo, estireno, alfa metilestireno, orto-, beta- o para-metilestireno, terc-butilestireno, nitroestireno, N-vinilpirrolidona, y mezclas de los mismos.
2. El procedimiento de impregnación según la reivindicación 1, caracterizado por que el monómero (A) tiene una presión de vapor de menos de 10 mbar a 20°C.
- 25 3. El procedimiento de impregnación según la reivindicación 1, caracterizado por que el monómero (A) tiene un punto de ebullición de al menos 135°C a 1013 mbar.
4. El procedimiento de impregnación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el jarabe de monómero comprende el monómero (met)acrílico (B).
5. El procedimiento de impregnación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el 30 monómero (met)acrílico (B) presenta menos del 50% en peso de la suma total de monómeros (A) y (B) en el jarabe de monómero líquido.
6. El procedimiento de impregnación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el 35 monómero (A) se elige entre metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de dicitlopenteniloxietilo, metacrilato de etoxietilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de hidroxipropilo y mezclas de los mismos.
7. El procedimiento de impregnación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el polímero (met)acrílico es un homo- o copolímero de metacrilato de metilo (MMA) o una mezcla de los mismos.
8. El procedimiento de impregnación según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el 40 monómero (met)acrílico (B) se elige entre metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos.
9. El procedimiento de impregnación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero (A) y el monómero (met)acrílico (B) se elige entre peróxidos de diacilo, ésteres de peroxilo, peróxidos de dialquilo, peroxiacetales, hidroperóxidos, compuestos azoicos o mezclas de los mismos.
- 45 10. El procedimiento de impregnación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el jarabe de monómero líquido comprende:
 - a) desde el 5% en peso hasta el 59,99% en peso de polímero (met)acrílico,
 - b) desde el 30% en peso hasta el 89,99% en peso de la suma de monómero (A) y monómero (B),

- c) desde el 0,01% en peso hasta el 5% en peso de un iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero o monómeros,
- d) desde el 0% en peso hasta el 1% en peso de activador,
- e) desde el 0% en peso hasta el 60% en peso de carga,
- 5 f) desde el 0% en peso hasta el 20% en peso de aditivos.
11. Un jarabe acrílico de monómero líquido de impregnación para implementar el procedimiento de impregnación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, dicho jarabe de monómero líquido comprende:
- a) un polímero (met)acrílico,
- 10 b) al menos un monómero (A) elegido entre un monómero (met)acrílico o un monómero de vinilo o mezcla de los mismos,
- c) al menos un iniciador o sistema de iniciador para comenzar la polimerización del monómero (met)acrílico,
- d) opcionalmente otro monómero (met)acrílico (B)
- en donde el al menos un monómero (A) elegido entre monómero (met)acrílico o monómeros vinílicos tiene un punto de ebullición de al menos 115°C y/o una presión de vapor de menos de 25 mbar a 20°C y
- 15 en donde el otro monómero (met)acrílico B tiene un punto de ebullición de menos de 115°C y/o una presión de vapor de más de 25 mbar a 20°C,
- y en donde dicho jarabe de monómero líquido tiene una viscosidad dinámica de un valor en el intervalo de desde 10 mPa*s hasta 10000 mPa*s, preferiblemente desde 50 mPa*s hasta 5000 mPa*s, y ventajosamente desde 100 mPa*s hasta 1000 mPa*s a 25°C,
- 20 caracterizado por que el monómero (A) presenta más del 50% en peso de la suma total de monómeros (A) y (B) presentes en el jarabe de monómero líquido y
- caracterizado por que el monómero (A) se elige entre metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de iso-octilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de butildiglicol, metacrilato de dicitlopenteniloxietilo, metacrilato de etoxietilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de hidroxipropilo, estireno, alfa metilestireno, orto-, beta- o para-metilestireno, terc-butilestireno, nitroestireno, N-vinilpirrolidona y mezclas de los mismos.
- 25
12. Un jarabe de monómero líquido de impregnación según la reivindicación 11, en donde dicho jarabe comprende:
- a) desde el 5% en peso hasta el 59,99% en peso de polímero (met)acrílico,
- b) desde el 30% en peso hasta el 89,99% en peso de la suma de monómero (A) y monómero (B),
- 30 c) desde el 0,01% en peso hasta el 5% en peso de un iniciador o sistema iniciador para comenzar la polimerización del monómero o monómeros,
- d) desde el 0% en peso hasta el 1% en peso de activador,
- e) desde el 0% en peso hasta el 60% en peso de cargas,
- f) desde el 0% en peso hasta el 20% en peso de aditivos.
- 35 13. Un procedimiento de fabricación para fabricar partes o artículos mecánicos o estructurados que comprende las siguientes etapas:
- a) impregnar un sustrato fibroso con un jarabe de monómero líquido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,
- b) polimerizar el jarabe de monómero líquido que impregna dicho sustrato fibroso.
- 40 14. El procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la impregnación del sustrato fibroso en la etapa a) se realiza en un molde.
15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, caracterizado por que la etapa a) y la etapa b) se realizan en el mismo molde.
- 45 16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por que el procedimiento se elige entre pultrusión, colocación manual, pulverización, moldeo por transferencia de resina o infusión.

ES 2 804 100 T3

17. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado por que la temperatura de la polimerización en la etapa b) está por debajo de 120°C, preferiblemente por debajo de 80°C, y más preferiblemente por debajo de 40°C.
- 5 18. Partes mecánicas o estructuradas tridimensionales obtenidas por el procedimiento de fabricación según las reivindicaciones 13 a 17.
19. Parte según la reivindicación 18, que es una parte de automóvil, parte de barco, parte de tren, artículo deportivo, parte de avión o helicóptero, parte de nave espacial o cohete, parte de módulo fotovoltaico, parte de turbina eólica, parte de mueble, parte de construcción o material de construcción, parte de teléfono o teléfono móvil, parte de ordenador o televisión, parte de impresora y fotocopia.
- 10 20. Uso del procedimiento de impregnación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o del procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, en la fabricación de partes mecánicas y/o estructurales reciclables, que son reciclables por despolimerización térmica, preferiblemente con al menos el 50% de los monómeros recuperados.