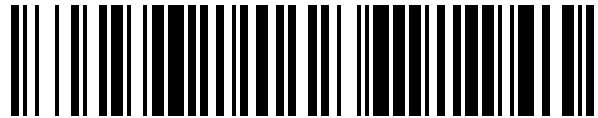


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **1 231 618**

21 Número de solicitud: 201930841

51 Int. Cl.:

C04B 26/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

22 Fecha de presentación:

20.05.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.06.2019

71 Solicitantes:

**CONSENTINO RESEARCH AND DEVELOPMENT,
S.L. (100.0%)**

**Ctra. Baza-Huércal Overa, km. 59
04850 Cantoria (Almería) ES**

72 Inventor/es:

SÁNCHEZ SEVILLA, Bernardo

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **TABLERO DE AGLOMERADO PÉTRICO MEJORADO CON ELEVADA TEMPERATURA DE
DISTORSIÓN TÉRMICA A PARTIR DE RESINAS POLIESTER INSATURADAS**

ES 1 231 618 U

DESCRIPCIÓN

TABLERO DE AGLOMERADO PÉTREO MEJORADO CON ELEVADA TEMPERATURA DE DISTORSIÓN TÉRMICA A PARTIR DE RESINAS POLIÉSTER INSATURADAS

5

Campo de la invención

La presente invención se engloba dentro de la producción de tableros aglomerados de piedra artificial de aglomerado de granulados minerales (lapídeos), tales como el cuarzo, con ligantes orgánicos endurecidos, donde los ligantes orgánicos se basan en el empleo de resinas poliéster insaturadas termoestables (termoset). Los tableros aglomerados de piedra artificial se producen mediante un proceso que incluye la vibrocompactación al vacío y el posterior curado térmico de una mezcla de los granulados minerales con las resinas poliéster insaturadas líquidas.

10

Antecedentes

El uso de resinas de poliéster insaturadas (RPI) en la manufactura de artículos de piedra artificial, para formar aglomerados de granulados minerales con un ligante orgánico endurecido, está ampliamente extendido. Entre los motivos para esto se encuentran la fácil manipulación de la resina en estado líquido, la facilidad de su pigmentación y el rápido endurecimiento a temperaturas moderadas.

15

Las resinas RPI son polímeros reactivos de bajo peso molecular que resultan de la condensación de ácidos (o anhídridos) orgánicos dicarboxílicos insaturados con dioles (o glicoles). Ácidos dicarboxílicos saturados también se incorporan en la composición para moderar la reactividad de la resina y modular sus propiedades finales. Para su uso como ligante de los granulados minerales en la formación de piedra artificial aglomerada, el polímero resultado de la condensación de estos monómeros polifuncionales se diluye en un monómero vinílico, normalmente estireno.

20

25

En la producción de artículos de aglomerado pétreo, la resina RPI se mezcla con la proporción correspondiente de granulado mineral, se conforma en un soporte temporal y se compacta, después de lo cual el ligante se endurece mediante su curado (o entrecruzamiento) a través de una polimerización de adicción, iniciada por radicales libres provenientes de un iniciador, normalmente un peróxido. La descomposición del peróxido en los respectivos radicales suele además favorecerse mediante la incorporación de un acelerador, por ejemplo, octoato de cobalto. Durante el curado, el estireno reacciona con las insaturaciones presentes en la resina poliéster provenientes del ácido dicarboxílico

30

insaturado, y consigo mismo, entrecruzando el ligante y formando una extensa red polimérica de elevada dureza que mantiene unidas las partículas inorgánicas.

Los métodos de síntesis de las resinas RPI son ampliamente conocidos en la técnica, así como la forma de modificar la reacción de policondensación para ajustar las propiedades de viscosidad, peso molecular, número de grupos funcionales residuales de la resina RPI obtenida.

Las propiedades de las resinas RPI, y de los ligantes obtenidos después del curado, dependen de la naturaleza y de la proporción de las materias primas usadas. Se han descrito con anterioridad una multitud de materiales diferentes que pueden utilizarse para obtener resinas RPI. Sin embargo, a nivel industrial, las materias primas más frecuentemente usadas son el anhídrido maleico y el ácido fumárico como ácidos dibásicos insaturados, los anhídridos (orto)ftálico, isoftálico y terftálico como ácidos dicarboxílicos aromáticos saturados, ácido adípico, ácido succínico y sebácico como ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, y etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol y bisfenol-A hidrogenado como dioles.

Aunque las resinas RPI se han usado durante muchos años para su aplicación en la fabricación de aglomerados pétreos, siguen existiendo importantes necesidades de mejora. La invención de acuerdo a las reivindicaciones resulta en ventajas relativas a la fabricación y a las propiedades de tales aglomerados pétreos.

20 **Descripción de la invención**

La invención concierne un tablero aglomerado obtenido por vibrocompactación al vacío, que comprende un granulado de minerales, naturales o sintéticos, y una resina orgánica curada, donde antes del curado, la resina orgánica comprende estireno y un polímero poliéster insaturado, caracterizado porque el polímero poliéster insaturado comprende unidades repetitivas correspondientes a los siguientes monómeros, en su forma polimerizada, en las siguientes proporciones:

Monómero	Rango % en peso en relación al peso total del polímero poliéster insaturado
Anhídrido ortopftálico	26.0 – 32.0
Anhídrido maleico + ácido fumárico	20.0 – 25.0
Ácido adípico	7.5 – 12.0
Propilenglicol	34.0 – 44.0
Dietilenglicol	<1.0
Etilenglicol	<1.0

A través de extensa experimentación, se ha encontrado que durante la fabricación de tableros aglomerados por vibrocompactación al vacío como los reivindicados, cuando la resina que se cura comprende un polímero poliéster insaturado con unidades repetitivas en los rangos reivindicados, los tableros aglomerados tienen un comportamiento superior frente a la distorsión térmica (elevada temperatura de distorsión térmica o 'HDT'), se pueden pulir a una mayor velocidad de las líneas de pulido sin que aparezcan defectos (quemaduras, sombras), y resultan simultáneamente en un mayor nivel de brillo, en comparación con la situación cuando se usan otras resinas poliéster. Además, esta mejora se consigue sin aumentar la proporción de tableros fabricados que se rompen durante su manejo y/o corte posterior. De manera significativamente ventajosa, estas mejoras se obtienen simultáneamente con que el tablero presenta una superior resistencia a la hidrólisis y al amarilleo cuando se expone por periodos largos al efecto del agua, al calor y/o a la radiación UV (mejor comportamiento al envejecimiento).

La composición de unidades repetitivas en el polímero de la resina se puede determinar por métodos conocidos en el arte, por ejemplo, por medio de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-RMN}$ y/o $^{13}\text{C-RMN}$).

Descripción detallada de la invención

En realizaciones de la invención, donde el tablero aglomerado obtenido por vibrocompactación al vacío se desea que tenga elevada dureza y resistencia a la abrasión y al calor, la proporción de granulado de minerales es superior al 80% en peso, preferiblemente de entre 80 a 95% en peso, en relación al peso del tablero. En esta realización particular, la proporción de resina orgánica curada en el tablero será inferior al

15% en peso (resultado de la reacción de curado del polímero poliéster insaturado con el estireno), preferiblemente de entre un 5 a 10% en peso, del peso del tablero.

Los granulados pueden ser de minerales naturales o sintéticos, por ejemplo, obtenidos por trituración y/o molienda de dichos minerales, resultando en conjuntos de
5 partículas o granos de diferentes distribuciones de tamaños o granulometría. Los granulados minerales comprendidos en el tablero aglomerado se pueden clasificar respecto a su granulometría en “granos” y “micronizados” (polvos). Los granos son la porción con mayor tamaño de partícula, usualmente mayor de 0.5 mm y que puede llegar a varios milímetros. Los micronizados están a su vez compuestos por partículas
10 finamente divididas, con un tamaño de partícula que puede ir desde 1 nanómetro y hasta 750 micrómetros. El granulado mineral tiene preferiblemente un tamaño de partícula en un rango de 1 nanómetro hasta 20 mm, preferiblemente en un rango de 0.1 micrómetro a 10 mm. De acuerdo con otras realizaciones particulares, el tamaño de partícula promedio se encontrará en un rango de 0.2 a 5 mm, o de 0.3 a 3 mm.

15 Los granulados de minerales se pueden obtener de manera comercial de empresas especializadas, ya triturados y secos. Ejemplos de materiales que pueden formar los granulados minerales son, sin estar limitados a estos, mármol, cuarzo (tanto opacos como claros), sílice, vidrio, cristobalita, granito, pórfido, cuarcita, arena de sílice, albita, feldespatos, basaltos, cerámica, etc. El tablero aglomerado puede incorporar granulados
20 minerales de un solo material o de varios.

El tablero aglomerado reivindicado también comprende una resina orgánica curada, resultado del curado (entrecruzado) de un polímero poliéster insaturado con estireno. Al curarse la mezcla de polímero poliéster insaturado y estireno, se forma una red polimérica entrecruzada que resulta en el endurecimiento de la resina por mecanismo
25 termoestable (termoset), sirviendo como ligante de los granulados minerales en el tablero reivindicado.

La resina orgánica antes del curado comprende estireno y un polímero poliéster insaturado. La cantidad de estireno en relación al polímero poliéster insaturado preferentemente será superior al 30% en peso e inferior al 45% en peso, en relación al
30 peso del polímero poliéster.

El polímero poliéster insaturado comprende unidades repetitivas correspondientes a los siguientes monómeros, en su forma polimerizada, en las siguientes proporciones:

Monómero	Rango % en peso en relación al peso del polímero poliéster insaturado
Anhídrido ortopftálico	26.0 – 32.0
Anhídrido maleico + ácido fumárico	20.0 – 25.0
Ácido adípico	7.5 – 12.0
Propilenglicol	34.0 – 44.0
Dietilenglicol	<1.0
Etilenglicol	<1.0

En realizaciones de la invención, la suma de los porcentajes de las unidades repetitivas correspondientes a los monómeros listados en la tabla anterior es superior a 90%, preferiblemente superior a 95% en peso, respecto al peso del polímero poliéster insaturado.

Ejemplos

Ejemplo 1: Obtención de resina orgánica

10 El polímero poliéster insaturado se puede obtener mediante una reacción de poliesterificación, por técnicas bien conocidas en la producción de resinas RPI. A modo de ejemplo de fabricación de este polímero, en una primera etapa, los glicoles y los anhídridos/ácidos dibásicos se añaden a un reactor dotado de un condensador. Entonces la mezcla se calienta a temperatura superior a 100°C, en una atmosfera inerte de

15 nitrógeno o CO₂, para que los anhídridos y los glicoles reaccionen exotérmicamente en una policondensación subiendo la temperatura de la mezcla por encima de 150°C, liberando agua como subproducto. El condensador separa el glicol (que se refluye), del agua formada durante la reacción (que se retira). La evolución de la reacción se monitoriza midiendo el aumento de la viscosidad y el número de grupos ácidos restantes.

20 En la fase final de la reacción, la temperatura se aumenta hasta 220°C y se incrementa el flujo del gas inerte (N₂, CO₂) para favorecer la eliminación del agua de condensación, favorecer el avance de la reacción y el desarrollo del peso molecular óptimo (M_n entre 1800 y 2500). Una vez el polímero se ha formado, la mezcla se enfría a temperatura por debajo de 180°C y se descarga a un tanque refrigerado con el volumen correspondiente

de estireno estabilizado con hidroquinona (aprox. entre 100 a 200 ppm) bajo fuerte agitación.

El contenido de unidades repetitivas en el polímero poliéster insaturado se ajusta mediante las cantidades de cada anhídrido/ácido dibásico y cada glicol adicionados al inicio de la reacción de poliesterificación. En el caso del anhídrido maleico, durante el curso de la poliesterificación la forma cis (maleato) inicialmente adicionada isomeriza parcialmente a la forma trans (fumarato). Por este motivo, el contenido de unidades repetitivas correspondientes al monómero anhídrido maleico o ácido fumárico se consideran de manera conjunta de acuerdo a la invención.

En la presente realización preferida, el polímero poliéster insaturado se diluye en estireno alcanzando un índice de acidez inferior a 25 mg KOH por 100g de resina sin curar. La viscosidad de la resina sin curar, mezcla del polímero poliéster insaturado y estireno, preferiblemente está entre 350 y 500 cps. En cuanto a la reactividad y las características del curado, la resina sin curar tiene preferiblemente una vida útil (pot life) a 40°C de entre 20 a 40 minutos, un tiempo para alcanzar 95°C desde 65°C de 35-65 segundos, y una temperatura máxima en el pico exotérmico de entre 200 a 220 °C. Es suficientemente conocido en la técnica como modificar los parámetros durante el proceso de síntesis de la resina sin curar, para obtener los rangos definidos en este párrafo. Los métodos de análisis para determinar las propiedades definidas en este párrafo también son ampliamente conocidos en la técnica relativa a las resinas poliéster insaturadas.

Ejemplo 2: Obtención del tablero de aglomerado pétreo:

Para la fabricación del tablero aglomerado, el granulado de minerales que incluye cuarzo (aprox. 70% en peso del tablero), junto con arena de sílice, partículas de vidrio, feldespato y partículas de cerámica en menor proporción, se mezcla con entre un 5 y un 15 % en peso del tablero del polímero poliéster insaturado diluido en estireno. En la preparación de esta mezcla se añaden también catalizadores (ej. perbenzoato de terc-butilo en aprox. 0.1% en peso en relación al peso de resina orgánica) y acelerantes (octoato de cobalto, en cantidad aprox. 0.01% en peso en relación al peso de la resina) adecuados para obtener el curado de la resina en un tiempo practicable, así como colorantes (por ejemplo, óxidos metálicos como Fe_2O_3 o TiO_2) y promotores de la adhesión (ej. aprox. 0.02% en peso en relación a la resina de MEMO-silano).

La mezcla de granulado de minerales y resina sin curar se homogeneiza y se distribuye sobre una superficie de un molde temporal, normalmente formado por láminas de papel o bandejas de elastómero.

5 La mezcla distribuida y protegida en el molde temporal se avanza a una estación de prensado, donde se somete a una vibrocompactación al vacío. En esta etapa se utiliza una prensa con un pistón vibratorio diseñada de manera que puedan generar condiciones de vacío durante el prensado que pueden llegar de 5 a 40 mbar, y que resultan en la extracción casi exhaustiva del aire comprendido en la mezcla.

10 La mezcla compactada pasa entonces a una etapa de curado, donde se somete al efecto de temperatura en un horno de curado a una temperatura de entre 80 a 120°C durante 30 a 60 minutos para obtener el endurecimiento del tablero producido. Después del endurecimiento, el artículo ya enfriado a temperatura ambiente se calibra, se corta a la forma y dimensiones predefinidas, y se pule para obtener el acabado superficial deseado.

15 El tablero aglomerado reivindicado preferiblemente tiene una temperatura de distorsión térmica superior a 100°C, más preferiblemente superior a 125°C, medida según el método internacional recogido en la ISO 75-1.

20 El tablero aglomerado obtenido está caracterizado por una alta dureza y resistencia a la abrasión, además de baja porosidad y excelente comportamiento frente a manchas. El pulido se puede realizar a una elevada velocidad resultando en alto brillo, sin la aparición de zonas 'de sombras' o 'quemaduras'. Preferiblemente, el tablero aglomerado tiene una longitud superior a 2.5 metros, una anchura superior a 1.0 metros y un espesor entre 0.4 a 4.0 cm. La absorción de agua medida según la EN-14617-1 es inferior al 0.1%, preferiblemente entre 0.01 a 0.05 %. La densidad del tablero aglomerado esta
25 preferiblemente entre 2100 y 2500 kg/m³ (según la EN-14617-1). Estas propiedades hacen que el tablero aglomerado sea particularmente adecuado para su uso como superficie constructiva con un alto valor estético, tal como encimeras, aplacados, solería, platos y paredes de ducha, etc.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un tablero de aglomerado pétreo obtenido por vibrocompactación al vacío, que comprende un granulado de minerales, naturales o sintéticos, y una resina orgánica curada, donde antes del curado, la resina orgánica comprende estireno y un polímero poliéster insaturado, **caracterizado porque** el polímero poliéster insaturado comprende unidades repetitivas correspondientes a los siguientes monómeros, en su forma polimerizada, en las siguientes proporciones:

Monómero	Rango % en peso en relación al peso del polímero poliéster insaturado
Anhídrido ortopftálico	26.0 – 32.0
Anhídrido maleico + ácido fumárico	20.0 – 25.0
Ácido adípico	7.5 – 12.0
Propilenglicol	34.0 – 44.0
Dietilenglicol	<1.0
Etilenglicol	<1.0

10

2. Un tablero de aglomerado pétreo de acuerdo a la reivindicación 1, donde la suma de los porcentajes de las unidades repetitivas correspondientes a los monómeros listados en la tabla anterior es superior a 90% en peso respecto al peso del polímero poliéster insaturado.

15

3. Un tablero de aglomerado pétreo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde la resina orgánica antes del curado comprende entre 30 a 45 % en peso de estireno, en relación al peso del polímero poliéster insaturado.

20

4. Un tablero de aglomerado pétreo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la proporción de granulado de minerales es de entre 80 a 95% en peso en relación al peso del tablero.

ES 1 231 618 U

5. Un tablero de aglomerado pétreo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la proporción de resina orgánica curada es de entre 5 a 15% en peso en relación al peso del tablero.
- 5 6. Un tablero de aglomerado pétreo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el granulado de minerales tiene un tamaño de partícula promedio de entre 0.2 a 5 mm.
- 10 7. Un tablero de aglomerado pétreo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el granulado de minerales está formado por mármol, cuarzo (tanto opacos como claros), sílice, vidrio, cristobalita, granito, pórfido, cuarcita, arena de sílice, albita, feldespatos, basaltos, cerámica o por una mezcla de dos o más de estos.
- 15 8. Un tablero de aglomerado pétreo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el tablero aglomerado tiene una temperatura de distorsión térmica superior a 100°C, preferiblemente superior a 150°C.
- 20 9. Un tablero de aglomerado pétreo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el tablero aglomerado tiene una longitud superior a 2.5 metros, una anchura superior a 1.0 metros y un espesor entre 0.4 a 4.0 cm.
- 25 10. Un tablero de aglomerado pétreo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde la densidad del tablero aglomerado es de entre 2100 a 2500 kg/m³.
- 30 11. Un tablero de aglomerado pétreo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la absorción de agua del tablero aglomerado es inferior al 0.1%.