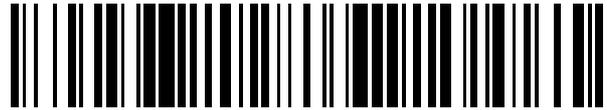


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 408**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2015 E 15172179 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2960277**

54 Título: **Material compuesto o composite con un grado de reticulación modificado y método para su fabricación**

30 Prioridad:

25.06.2014 DE 102014108931
26.06.2014 DE 102014109021

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2017

73 Titular/es:

**GEBRÜDER DORFNER GMBH & CO. KAOLIN-
UND KRISTALLQUARZSAND-WERKE KG**
(100.0%)
Scharhof 1
92242 Hirschau, DE

72 Inventor/es:

HOITMANN, KLAUS DR.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 609 408 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

Material compuesto o composite con un grado de reticulación modificado y método para su fabricación

5 La presente invención hace referencia a un material compuesto que comprende al menos un polímero reticulado y una primera fracción de material de relleno, donde la primera fracción de material de relleno comprende un 10-80% de materiales de relleno A de una dureza conforme a Mohs $< 5,5$ y un diámetro de partícula $d_{50} < 100$. Además la invención se refiere a una pieza moldeada o perfilada que comprende dicho material compuesto o composite y un método para fabricar dicho material compuesto utilizando al menos una sustancia capaz de transformarse en un
10 polímero reticulado, al menos una primera fracción de material de relleno, que comprenda el 10-80% de material de relleno A de una dureza según Mohs $< 5,5$ y un diámetro de partícula $d_{50} < 100\mu\text{m}$ y un medio de polimerización y/o un moderador de polimerización.

15 De la tecnología actual se conocen materiales compuestos o composites que pueden utilizarse en muchos sectores. Un campo de aplicación importante para los materiales compuestos, por ejemplo la mercancía mineral, es el revestimiento de superficies de paredes o pavimentos. Existen requisitos elevados en lo que se refiere a materiales compuestos tanto en el sector sanitario como en el de vajillas de cocina. Estos están expuestos a elevadas cargas mecánicas y térmicas. Además normalmente son muy visibles por lo que pueden ofrecer una imagen duradera. En particular en sistemas puramente blancos, como los que se emplean en el sector sanitario, las reivindicaciones son
20 elevadas, puesto que las mínimas alteraciones de la superficie quedan visibles. Se desea que cada una de las partículas del material de relleno ya no se pueda ver a simple vista. Se desea una superficie a ser posible blanca, homogénea, similar a un color cerámica. Un tipo de superficie debe tener a ser posible una aspereza superficial mínima y un brillo elevado.

25 Menos problemática es la fabricación de vajillas o lavamanos de alto valor cualitativo, puesto que estos se colorean cada vez más según las aplicaciones y deseos del cliente. Especialmente en el caso de polímeros relacionados con el acrilato o el poliéster se emplean cada vez más los granulados como Granucol y mezclas de Granucol como pigmentos con efecto y se incrusta el polímero correspondiente.

30 Los requisitos claramente superiores se observan por ejemplo en las vajillas ya que están expuestas a cambios de temperatura y esfuerzos mecánicos claramente elevados si se comparan con los productos sanitarios. También las exigencias o requisitos en material de relleno o mezcla de materiales de relleno son claramente diferentes. Mientras que los productos sanitarios están expuestos normalmente conforme a DIN 13310 a una diferencia de temperatura de 70°C ($\Delta t = 70\text{ K}$), las vajillas habitualmente están expuestas conforme a DIN 14688 a una diferencia de
35 temperatura de 90°C ($\Delta t = 90\text{ K}$).

En el caso de vajillas y productos sanitarios entre los cuales se encuentran platos de ducha, lavamanos, bañeras y váteres, es deseable que se cumplan los requisitos de un modo similar. Sin embargo, para incrementar la resistencia al desgaste de la superficie en el caso de las vajillas, se desea al contrario que con los productos sanitarios, que las
40 partículas del material de relleno destaquen algo por encima de la superficie polimérica y se formen así ligeras elevaciones. Una posibilidad para conseguir esto es que, por ejemplo, se estimule la sedimentación del material más grueso sobre la parte visible posterior del material compuesto.

45 Tal como se ha mencionado antes, se requieren distintos requisitos en cuanto a la imagen óptica. Mientras que en los productos sanitarios se prefieren colores blancos, para las vajillas se prefieren otros colores. Para poder crear una imagen o aspecto similar al granito o a la piedra de arena se utiliza preferiblemente como material de relleno una mezcla de distintos colores o se añaden pigmentos. Un método adecuado especialmente bueno para fabricar este tipo de materiales compuestos se conoce como el método de "solid Surface". En este método de una sola etapa se mezclan una serie de materiales de relleno inorgánicos con un aglutinante orgánico y directamente se colocan en
50 un molde, en el cual se endurece la masa. Los materiales compuestos así fabricados se colorean en su totalidad de manera que eso tiene la ventaja de que en caso de desprendimientos en la superficie no aparecen diferencias de color claramente visibles.

55 Como materiales corrientes que se pueden emplear en este método se conocen el trihidróxido de aluminio (ATH) y la resina acrílica o de poliéster. El Quaryl que se define como una mezcla entre otras cosas de cristobalita y una resina acrílica. El método "solid Surface" se ha establecido para productos sanitarios. Es preferible que los materiales fabricados conforme a este método puedan ser manipulados en general con una herramienta ordinaria y se puedan unir por adherencia sin una lámina adhesiva visible.

60 Sin embargo, los materiales compuestos fabricados conforme a este método tienen el inconveniente de que debido a un módulo E bajo se pueden arañar fácilmente. Por lo que este tipo de materiales es poco resistente a la abrasión. Otro inconveniente esencial de estos materiales compuestos rellenos de ATH es que básicamente no son extrabrillantes. Mediante un pulido mecánico adicional no se puede crear una superficie extrabrillante. Incluso en superficies muy bien pulidas por materiales compuestos rellenos de ATH la luz penetra en el material compuesto por
65 las partículas ATH que se encuentran en la superficie, donde se irradia. Este efecto se puede impedir únicamente añadiendo los pigmentos que avanzan desde abajo o hacia arriba. Sin la adición de pigmentos que avanzan desde

abajo o hacia arriba es posible el uso de materiales compuestos translúcidos con ATH como material de relleno. Si en lugar de ATH se emplean materiales de relleno minerales opacos, este fenómeno no aparece al menos no con esa intensidad.

5 Puesto que la superficie mecánica o física es idéntica a la superficie óptica, se puede lograr un brillo superior dependiendo de la aspereza de la superficie.

10 Además de este método de fabricación de una sola etapa se conoce también un proceso de dos etapas. Para un método de este tipo se aplica una capa gruesa de unos 0,6 mm-1,0 mm de una laca en el molde para fundir, por el lado que entra en contacto con el lateral posteriormente visible del material compuesto. Después de que se haya secado totalmente la laca o que al menos se haya polimerizado parcialmente, el molde se rellena con una mezcla de material de relleno mineral y aglutinante. Variando los materiales de relleno y aglutinantes empleados en este método se pueden modular las propiedades del material compuesto. Puesto que la capa superficial externa se compone exclusivamente de laca, los materiales compuestos fabricados conforme a este método tienen fundamentalmente e independientemente de la selección de materiales de relleno y aglutinantes el inconveniente de que sus superficies se arañan ligeramente. Además solamente es posible un tratamiento de forma limitada, puesto que la capa de laca es muy delgada.

20 Por lo tanto el cometido de la invención es preparar un material compuesto y un método para su fabricación que no tenga los inconvenientes antes mencionados y que se pueda fabricar en un proceso simple, económico y de una sola etapa a ser posible, en moldes GFK asimismo económicos. Dicho material compuesto debería manipularse de forma correcta y con la herramienta usual y a pesar de todo ser resistente a la abrasión y a los arañazos. Además es deseable una superficie de brillo elevado.

25 Este cometido se resuelve mediante un material compuesto conforme a la reivindicación 1 de la patente, un molde que comprenda dicho material compuesto conforme a la reivindicación 10 así como un método para la fabricación de un material compuesto conforme a la reivindicación de la patente 11.

30 Un aspecto esencial de la invención es un material compuesto que comprenda al menos un polímero reticulado y una primera fracción de material de relleno, donde la primera fracción de material de relleno consista en un 10-80% de material de relleno A de una dureza según Mohs $< 5,5$ y un diámetro de partículas $d_{50} < 100 \mu\text{m}$, donde el polímero reticulado en un material compuesto tenga un gradiente del grado de reticulación. Mediante dicho gradiente del grado de reticulación se distingue también el módulo E de la zona exterior e interior del material compuesto. Sin embargo, dicho material compuesto preferiblemente no presenta ningún gradiente de concentración de las partículas del material de relleno a lo largo de un promedio de material compuesto. Las partículas de material de relleno se encuentran distribuidas de forma homogénea por el material compuesto. En particular es preferible que las partículas del material de relleno se presenten en una concentración similar, independientemente de su distancia a la superficie del material compuesto. En este contexto una diferencia de concentración de menos del 5% ya se considera una concentración similar.

40 La materia bruta adecuada para la fabricación de dicho material compuesto o composite que comprende un componente que se transmite en un polímero reticulado y una primera fracción de material de relleno con al menos un material de relleno A se conoce y se denomina a continuación Composite. Esta denominación se emplea también para materias brutas que comprenden otros componentes como, por ejemplo, una segunda fracción de material de relleno.

Otras configuraciones preferidas se deducen de las subreivindicaciones.

50 Como gradiente del grado de reticulación del polímero en el material compuesto o composite se entiende un grado de reticulación del polímero que varía de forma continuada en un material compuesto. De forma continuada significa que no presenta ninguna modificación brusca del grado de reticulación. Por lo que son posibles desarrollos o trayectos lineales o no lineales. Los incrementos y/o recorridos curvados (radios de curvatura) del trayecto se pueden ajustar en función de la utilización prevista del material compuesto.

55 El gradiente del grado de reticulación discurre preferiblemente en el material compuesto a lo largo de una dirección perpendicular a una superficie del material compuesto. Así pues el grado de reticulación varía dependiendo de la profundidad (la distancia desde la superficie del material compuesto) en un material compuesto. Por consiguiente, es preferible que el gradiente de la reticulación o del grado de reticulación cerca de la superficie del material compuesto sea distinto al de las capas profundas del material compuesto.

60 En una configuración especialmente preferida el material compuesto se caracteriza por que el grado de reticulación del polímero reticulado disminuya en el sentido de profundidad del material compuesto. En este caso la región del material compuesto próxima a la superficie presenta un grado de reticulación máximo, pero las capas más profundas del material compuesto tienen un grado de reticulación menor. Así pues el módulo E de las capas próximas a la superficie es distinto del de las capas profundas. Como consecuencia del grado de reticulación que desciende en

65

función del grado de profundidad, el material compuesto presentará en la zona más próxima a la superficie un módulo E elevado y en las capas más profundas un módulo E menor.

5 La superficie de dicho material compuesto se ha configurado especialmente dura y ofrece en particular buenas propiedades en lo que respecta a abrasión, ralladuras o bien otros trastornos. La parte más alejada de la superficie del material compuesto tiene una flexibilidad especial debido a un módulo E bajo, lo que le permite poder ceder a algunas cargas. Las energías que actúan en el material compuesto pueden desviarse por una gran zona, lo que a diferencia de otros, evita o al menos reduce considerablemente mediante un elevado esfuerzo mecánico, incluso en materias rígidas y/o duras, el rallado, la rotura y en particular el chipping de capas próximas a la superficie. El peligro de este tipo de alteraciones del material compuesto se puede reducir notablemente.

15 En general es deseable que los materiales compuestos o composites mantengan el nivel de material de relleno alto, puesto que los materiales de relleno en general son más convenientes que el polímero que los rodea. Para poder conseguir un porcentaje de material de relleno a ser posible grande se ha previsto una configuración especial del material compuesto, en la que el material compuesto tiene una segunda fracción de material de relleno, donde la segunda fracción de material de relleno tiene un 20%-80% de material de relleno B de una dureza según Mohs >5.5 y un diámetro de partícula d_{50} de 10-500 μm , preferiblemente 10-200 μm , en particular 10-100 μm . Por los distintos tamaños de partícula de los materiales de relleno A y B es posible un empaquetado grueso de materiales de relleno, puesto que los materiales de relleno A de pequeñas dimensiones pueden ocupar los espacios intermedios entre las partículas del material de relleno B. Las distintas durezas según Mohs de las partículas de material de relleno A y B ha resultado ser favorable ya que las energías en el interior del material compuesto se distribuyen de forma eficiente y se pueden desintegrar los picos de energía. Esto es especialmente favorable en lo referente a las cargas mecánicas que pueden provocar arañazos, abrasión y chipping.

25 Se prefiere como material de relleno A la dolomita. La dolomita se prefiere como material de relleno cuando no existe una segunda fracción de material de relleno o bien ningún segundo material de relleno B. Como materiales de relleno A adecuados se han fabricado silicatos, carbonatos, óxidos, sulfatos, polímeros y/o mezclas de los mismos. Incluso si se prefiere la dolomita como material de relleno A, se puede emplear también talco, sulfato de bario. Magnesita, calcita, ATH, plástico o mezclas de los mismos. Todas estas sustancias tienen en común que se encuentran disponibles en grandes cantidades y que es fácil disponer de ellas. En el caso de plásticos se puede tratar, por ejemplo, de material para reciclado. También estas sustancias tienen en común como ya se ha mencionado, que presentan una dureza comparativamente pequeña según Mohs <5,5.

35 Siempre que exista una segunda fracción de material de relleno es preferible que se trate con harina de cuarzo. Sin embargo existen otros materiales como, por ejemplo, silicatos, carbonatos, sulfatos, óxidos o mezclas de los mismos. Debido a la dureza requerida por Mohs de >5,5 se prefieren la arena de cuarzo y/o la harina de cuarzo y en particular el cuarzo de color, el feldespato, la cerámica, mullita, corindón, vidrio o mezclas de los mismos. Estos materiales suelen estar disponibles en general y en el caso del cristal y la cerámica se puede tratar de materiales de reciclaje, cuya disposición es asimismo fácil.

40 Tal como se ha indicado es preferible que el porcentaje de material de relleno sea elevado. Lo ideal es que el porcentaje de material de relleno oscile entre un 40% y un 85% (porcentaje en peso). Pero se prefiere especialmente que este porcentaje se reduzca entre el 60 y el 80%. Muy especialmente que esté comprendido entre el 70% y el 80%. Siempre que en lo referente a porcentajes no se hayan indicado determinados valores y los porcentajes de masa y peso sean importantes en el contexto correspondiente, estos porcentajes se entenderán siempre como porcentajes en peso o masa en la descripción de esta invención.

50 Tal como se ha interpretado con anterioridad, del gradiente del grado de reticulación puede surgir también un cambio del módulo E a lo largo de este gradiente. Puesto que el módulo E no depende exclusivamente del grado de reticulación, en teoría también en el polímero pueden existir regiones diferentes que tengan en mismo módulo E. Sin embargo, es preferible que en el material compuesto el polímero reticulado presente un gradiente del módulo E que discurra perpendicularmente a una dirección seguida por la superficie del material compuesto. Además es preferible que el módulo E disminuya en la dirección de profundidad del material compuesto. Mediante esta disposición de diferentes regiones con distinto módulo E se podrán aprovechar las ventajas ya mencionadas en relación a la estabilidad de la superficie frente a diversas cargas (por ejemplo, térmicas y mecánicas) y se conseguirá la distribución de las energías en el interior del material compuesto para evitar el Chipping, las roturas y la extensión de las grietas. Un material compuesto o composite con dicho gradiente de módulo E es pues especialmente estable y ofrece frente a los materiales compuestos conocidos en la actualidad unas ventajas importantes en estabilidad térmica y mecánica.

60 Además del grado de reticulación la longitud media de la cadena de polímeros tiene una influencia clara en el módulo E. Para garantizar el desarrollo anteriormente descrito del módulo E en el material compuesto, se ha previsto en una configuración del material compuesto que el polímero presente en un material compuesto un gradiente de la longitud de cadena media que discurra perpendicularmente a la dirección de la superficie del material compuesto. La longitud de cadena promedio del polímero irá disminuyendo con la profundidad del material compuesto.

65

5 Es preferible un material compuesto en el cual el grado de reticulación del polímero en la región del material compuesto en la cual el grado de reticulación es mínimo, sea inferior al 80% del grado de reticulación del polímero en la zona del material compuesto en la cual el grado de reticulación es máximo. Además se prefiere que el grado de reticulación en la zona del material compuesto en la cual el grado de reticulación es mínimo sea menor del 60% del grado de reticulación del polímero en la zona del material compuesto en la cual el grado de reticulación es máximo. Se prefiere especialmente que el grado de reticulación del polímero en la zona del material compuesto en la que el grado de reticulación es mínimo, sea menor del 40% del grado de reticulación del polímero en la zona del material compuesto en la cual el grado de reticulación es máximo. Estos gradientes del grado de reticulación se han preparado como especialmente ideales ya que debido al distinto módulo E en la zona de la superficie y en el interior del material compuesto son especialmente resistentes.

15 También se prefiere aquel material compuesto en el cual la longitud de cadena media del polímero en la zona del material compuesto en la cual la longitud de cadena media es mínima, es menor del 80% de la longitud de cadena media del polímero en la zona del material compuesto en la cual la longitud de cadena media es máxima. Es preferible también un material compuesto en el cual la longitud de cadena media del polímero en la zona del material compuesto en la cual la longitud de cadena media es mínima sea menor del 60% de la longitud de cadena media del polímero en la zona del material compuesto en la cual la longitud de cadena media es máxima. Se prefiere especialmente que la longitud de cadena media del polímero en la zona del material compuesto en la cual la longitud de cadena media es mínima, sea menor del 40% de la longitud de cadena media del polímero en la zona del material compuesto en la cual la longitud de cadena media es máxima. Tal como se ha indicado con anterioridad, la longitud de cadena del polímero puede influir también en el módulo E de manera que la modificación de la longitud de cadena pueda tener también un efecto positivo en el material compuesto. Los valores anteriormente mencionados han demostrado ser especialmente adecuados puesto que mediante este tipo de modificaciones de la longitud de cadena media del módulo E en una zona se puede lograr que ésta sea especialmente estable.

25 Otro aspecto esencial de la invención es una pieza moldeada que comprenda un material de relleno como el descrito con anterioridad. Se prefiere especialmente aquella pieza adecuada para ser usada en el sector sanitario. Puede tratarse de una pieza en forma de lavamanos, bañera, plato de ducha, váter o algo similar.

30 Otro aspecto esencial de la invención es un método para la fabricación de un material compuesto en el que se utilice al menos una sustancia que reaccione para obtener un polímero reticulable, al menos una primera fracción de material de relleno que comprenda un 20-80% de material de relleno A de una dureza según Mohs <5,5 y un diámetro de partícula $d_{50} < 100 \mu\text{m}$ y un medio de polimerización y/o un moderador de polimerización, donde el medio de polimerización y/o el moderador de polimerización penetre en una zona de al menos una superficie del material compuesto posterior previamente a que se lleve a cabo la polimerización y/o reticulación completa del polímero, y mientras se forme un gradiente de reticulación en el material compuesto.

40 Mediante este procedimiento es muy posible fabricar un material compuesto que presente una superficie especialmente dura y que debido a los gradientes de reticulación tenga zonas en las cuales la energía interior pueda ser convertida en energía calórica y con ello no esté disponible para la extensión de grietas, hendiduras o para el chipping.

45 Es preferible una configuración del procedimiento en el cual el medio de polimerización y/o el moderador de polimerización penetre en el material compuesto endurecido controlando la difusión, donde la concentración del medio de polimerización y/o del moderador de polimerización disminuya gradualmente y de ese modo se desencadene una reticulación reducida del polímero que dependa de la profundidad de penetración del mismo.

50 En esta configuración preferida el grado de reticulación en la zona superficial es mayor que en el interior del material compuesto, de manera que la superficie es especialmente dura y se forma un reticulado fuerte mientras que en el interior del material compuesto el grado de reticulación del polímero es menor.

Otras ventajas y utilidades se pueden deducir de la siguiente descripción de una configuración a modo de ejemplo.

55 En un material compuesto tipo ejemplo se emplean materiales de relleno con un grado de relleno entre un 60 y un 80% (% en peso). Los materiales de relleno corresponden en este ejemplo a un 10-20% en peso de dolomita de un tamaño de grano medio < 100 μm y a un 60-80% en peso de cuarzo con un tamaño de grano entre 10-200 μm . Además se mezclan con este material compuesto un 10-30% en peso de otros componentes de material de relleno con un tamaño de grano medio < 100 μm .

60 En el caso de otros componentes del material de relleno podríamos hablar de pigmentos. En el presente ejemplo se trata sin embargo de un material compuesto blanco. Este normalmente presenta un grado de blancura L*85-95, a*0-2,5 b* -0,5-1. Para un grado de blancura de hasta un 85% no es necesario emplear pigmentos blancos adicionales. Si se desea un grado de blancura superior al 85%, se añade preferiblemente un pigmento blanco. El grado de blancura se determina mediante Datacolor 110 TM.

65

Dependiendo del grado de reticulación se puede ajustar una abrasión definida para un determinado material compuesto. En un ejemplo la abrasión según la prueba Taber Abrasortest es < 35 mg/100 ciclos. Normalmente la resistencia a la abrasión según Taber Abrasortest (conforme a Iso 9352) se puede ajustar en el intervalo de 25 mg-35 mg/100 ciclos. La medición se realiza según Erichesen por medio de Taber Abrasor (500 giros) en cumplimiento con la normativa EN 14688 para lavamanos. La pérdida de peso de la muestra se mide tras 100 giros. Los resultados obtenidos con el material compuesto tipo ejemplo (ejemplo 1) se representan en la tabla 1 junto con los resultados de otros materiales compuestos.

Tabla 1:

| Taber Abrasor (500 giros) en cumplimiento con la normativa EN 14688 para lavamanos | | | |
|--|-------------|-------------------------------------|------------------------|
| Denominación | Aglutinante | Material de relleno | Pérdida en mg/100 revs |
| Acrílico sanitario | PMMA | Ninguno | 33 |
| Quaryl (V&B) | PMMA | Cristobalita | 18-25 |
| Superficie sólida | Poliéster | ATH | 80-110 |
| Ejemplo 1 | Poliéster | Nueva mezcla de material de relleno | 20-35 |
| Gelcoat | Poliéster | Ninguno | 110-130 |

La dureza del arañado puede asimismo verse influida por el grado de reticulación del polímero. En el ejemplo es del orden de 2-4 N. Se comprueba también la resistencia del arañazo según Erichesen en cumplimiento con la normativa EN 14688 para lavamanos. Para evitar arañazos mediante el uso de, por ejemplo, un cuchillo o un detergente abrasivo, es deseable una elevada resistencia al arañado. Se mide con el test de la presión al apretar sobre una aguja de acero endurecida que conduce a un arañazo continuado en un cuerpo de prueba. Los resultados se representan en la tabla 2.

Tabla 2

| Resistencia al arañazo | | | |
|---|-------------|-------------------------------------|---------|
| Ultimo hasta primer arañazo reconocible (N) | | | |
| Denominación | Aglutinante | Material de relleno | (N) |
| Acrílico sanitario | PMMA | Ninguno | 0,7 |
| Quaryl (V&B) | PMMA | Cristobalita | 0,3 |
| Superficie sólida | Poliéster | ATH | 0,2-0,3 |
| Ejemplo 2 | Poliéster | Nueva mezcla de material de relleno | 1-3 |
| Gelcoat | Poliéster | Ninguno | 0,2-0,3 |

Para conseguir este tipo de valores se ajusta el módulo E a los valores de 45-70 MPa. Este valor no puede estimarse en cada una de las capas del material compuesto. Por ello se mide en todo el grosor de un cuerpo de prueba.

Según el estado de la superficie que por ejemplo se puede ajustar de acuerdo con la pendiente del gradiente del grado de reticulación, se puede lograr un brillo superficial diferente. En el presente ejemplo el brillo es ajustable en el gran intervalo del 20 al 98% si se mide a 85°. Además de las propiedades inherentes a la superficie con capas profundas del material compuesto de módulo E elevado, el tipo de tratamiento superficial y de posterior tratamiento influye en el brillo. Los valores anteriormente indicados para el brillo hacen referencia también a las disposiciones de medición con la esfera de Ulbricht o el Micro-TRI-Gloss.

Ejemplo de ejecución

Tal como se ha descrito con anterioridad para ajustar el brillo de la superficie de una pieza fundida de material compuesto es preciso que la capa límite entre el molde de fundición y el Composite se endurezcan de forma acelerada. Mediante el endurecimiento total de la superficie límite, mientras la masa no se ha endurecido del todo, se puede evitar que la capa de resina se repliegue en la superficie límite de molde/Composite entre las partículas del material de relleno. De ese modo se conseguiría una aspereza superficial que influiría negativamente en el brillo.

La velocidad de polimerización de la resina depende, entre otras cosas, de la concentración de los radicales libres por unidad de tiempo y de la temperatura. La polimerización se realiza en tres etapas. En la fase gel (fase 2) el Composite únicamente se ha endurecido aproximadamente un 60%. Existen pues algunas células totalmente endurecidas que todavía no se han unido por polimerización. El endurecimiento definitivo del Composite se realiza solo durante el acondicionamiento posterior de 3-4 horas a aproximadamente 80°C. El tiempo y la temperatura exactos dependen de la resina correspondiente empleada.

Se ha podido demostrar que la velocidad de polimerización en la superficie límite de Composite/molde de fundición frente a la velocidad de polimerización en la masa del composite puede acelerarse de manera que el molde de

fundición se recubra con el endurecedor (por ejemplo, un peróxido) antes de la fundición. Esto conduce a una concentración elevada de radicales en la superficie de contacto y por tanto también en las capas de material superiores y con ello a un endurecimiento acelerado de la capa límite frente a la masa.

5 El acelerador de la polimerización se puede aplicar por ejemplo de manera que directamente actúe en el molde de fundición preparado, en especial en la cara posterior visible. Esto se puede llevar a cabo frotando. Hay que poner especial esmero puesto que con este método se puede formar una aplicación poco homogénea.

10 Para conseguir una aplicación lo más homogénea posible es preferible pulverizar el acelerador de polimerización sobre el molde. Esto se puede hacer por ejemplo con aire como soporte. Lo más adecuado son los gases impulsores orgánicos como el propano o el butano o las mezclas de los mismos.

15 Además se ha comprobado que es especialmente preferible que el acelerador de polimerización se diluya con un disolvente (por ejemplo, etanol, isopropanol) en un porcentaje en peso de 1-5. De ese modo se consigue una aplicación homogénea.

20 En un ejemplo de configuración concreto se trata previamente el molde con un agente separador y se pule (brillo elevado). Este tratamiento previo es conocido desde el punto de vista técnico. A continuación se realiza el pulverizado de la superficie del molde así tratada con el acelerador de pulverización (por ejemplo, solución diluida de peróxido). En el presente ejemplo se emplea una solución de aproximadamente un 3% en peso de peróxido de metil-etil-cetona (MEKP). Dependiendo de la concentración del peróxido (o del componente activo) se requiere una cantidad entre 10 y 20 g/m². En un ejemplo concreto se aplican 15 g/m² de solución de MEKP. A continuación se deja reposar el molde hasta que el disolvente se haya evaporado. Para acelerar la dilución es preciso un precalentamiento del molde a aproximadamente 40°C. Debido al peligro de explosión de los peróxidos es preferible evitar una temperatura elevada y la aceleración del proceso de evaporación.

25 Tras la evaporación del disolvente queda una película delgada de peróxido sobre el molde que se puede revestir con la masa fundida. Termina el propio proceso de fundición. Existe la posibilidad sobre la elección del peróxido de ajustar el tiempo de reacción y también la profundidad de penetración en el material. Los sistemas MEKP mencionados se han dispuesto especialmente para ello.

30 Además se ha visto que mediante un atemperado adecuado se puede controlar la aspereza y por tanto el brillo. Una superficie de masa fundida sin el empleo de un "aditivo de brillo" en el molde tiene una superficie mate (aprox. 20-40% de brillo). Sin embargo, tal como se ha descrito antes, la solución MEKP de "aditivo de brillo" se aplica en el molde y el material composite se endurece a temperatura ambiente hasta el desmoldeo, obteniéndose para una misma composición de Composite un brillo mate de seda de aproximadamente un 40-80%. Como composite se emplea por ejemplo una mezcla de precursor de poliacrílico reticulable (mezcla de éster de ácido metilacrílico y éster de ácido metilacrílico prepolimerizado y un reactivo de reticulación), 30% de dolomita con un diámetro de partícula d₅₀<20 µm y un 30% de arena de cuarzo con un diámetro de partícula d₅₀ de 125 µm.

35 Si se aplica el "aditivo de brillo" en el molde y el material Composite se deja un tiempo t endurecido durante aproximadamente 30-60 min a 70-80°C hasta el desmoldeo, se obtiene para una composición de Composite similar una superficie de brillo elevado del orden del 80-98%. El brillo máximo alcanzable con este método está limitado por el grado de brillo máximo de la superficie del molde.

40 En el procedimiento descrito se prefiere en particular además de la producción de grados de brillo de la pieza diferentes para un mismo molde y mismo Composite que la pieza fundida no se endurezca totalmente hasta el desmoldeo, sino que mantenga una cierta elasticidad. Esto reduce el peligro de una posible rotura de la pieza fundida debido a las contracciones, que pueden formarse, por ejemplo, durante el desmoldeo o el posterior transporte.

45 Todas las características indicadas en las reivindicaciones se considerarán esenciales para la invención siempre que solas o en combinación aporten algo nuevo al estado de la técnica actual.

55

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material compuesto o composite que comprende al menos un polímero reticulado y una primera fracción de material de relleno, donde la primera fracción de material de relleno comprende un 10-80% de material de relleno A de una dureza según Mohs <5,5 y un diámetro de partícula d_{50} <100 μ m, **que se caracteriza por que** el polímero reticulado en el material de relleno presenta un gradiente del grado de reticulación.
- 10 2. Material de relleno conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** el gradiente del grado de reticulación discurre en una dirección que se extiende perpendicularmente a una superficie del material compuesto.
- 15 3. Material compuesto conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el grado de reticulación del polímero reticulado disminuye en la dirección de profundidad o penetración del material compuesto.
- 20 4. Material compuesto conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el material compuesto comprende una segunda fracción de material de relleno y esta segunda fracción consta de un 20-80% de material de relleno B que tiene una dureza en la escala de Mohs >5,5 y un diámetro de partícula d_{50} de 10-200 μ m, preferiblemente 10-100 μ m.
- 25 5. Material compuesto conforme a la reivindicación 4, **que se caracteriza por que** el material de relleno A es dolomita y/o el material de relleno B es harina de cuarzo y/o arena de cuarzo.
- 30 6. Material compuesto conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el polímero reticulado en el material compuesto tiene un gradiente de módulo elástico que se extiende en una dirección que discurre perpendicularmente a la superficie del material compuesto, disminuyendo preferiblemente el módulo elástico en la dirección de profundidad del material compuesto.
- 35 7. Material compuesto conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el polímero en el material compuesto tiene un gradiente de la longitud media de la cadena que se extiende en una dirección perpendicularmente a una superficie del material compuesto, disminuyendo preferiblemente la longitud de cadena media en la dirección de profundidad del material compuesto.
- 40 8. Material compuesto conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el grado de reticulación del polímero en la región del material compuesto en la cual el grado de reticulación es como mínimo inferior al 80%, preferiblemente menor del 60%, preferiblemente inferior al 40% del grado de reticulación del polímero en la región del material compuesto en la cual el grado de reticulación asciende a un máximo.
- 45 9. Material compuesto conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** la longitud media de la cadena del polímero en la región del material compuesto en la cual la longitud media de la cadena es como mínimo inferior al 80%, preferiblemente menor del 60%, especialmente inferior al 40%, de la longitud media de la cadena del polímero en la región del material compuesto en la cual la longitud media de la cadena alcanza un máximo.
- 50 10. Material compuesto conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** la superficie del mismo tiene un brillo entre un 20 y un 98%.
- 55 11. Pieza moldeada, **que se caracteriza por que** comprende un material compuesto conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, siendo esta pieza moldeada preferiblemente adecuada para ser utilizada en el sector sanitario.
- 60 12. Método para fabricar un material compuesto que utiliza al menos una sustancia que se puede hacer reaccionar para formar un polímero reticulado, al menos una primera fracción de material de relleno, que comprende un 10-80% de material de relleno A de una dureza en la escala de Mohs <5.5 y un diámetro de partícula d_{50} <100 μ m, y un agente de polimerización y/o un moderador de polimerización, **que se caracteriza por que** el agente de polimerización y/o el moderador de polimerización se introducen en parte de al menos una superficie del material compuesto antes de la polimerización y/o reticulación completa del polímero y mientras se forma un gradiente de reticulación en el material de relleno.
- 65 13. Método conforme a la reivindicación 12, **que se caracteriza por que** el agente de polimerización y/o el moderador de polimerización penetran en el material compuesto endurecido controlando la difusión, de manera que la concentración del medio de polimerización y/o del moderador de polimerización disminuye gradualmente y se desencadena de ese modo dependiendo de su grado de profundidad una reticulación reducida del polímero.