

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 049**

51 Int. Cl.:

B28D 1/00 (2006.01)
B29C 35/02 (2006.01)
C08L 67/06 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C04B 26/14 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2009** **PCT/IB2009/053825**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.03.2010** **WO10029468**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2009** **E 09787075 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018** **EP 2321102**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de artículos de piedra de conglomerado, que comprende la utilización de un iniciador de peróxido**

30 Prioridad:

11.09.2008 IT TV20080111

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

04.06.2018

73 Titular/es:

TONCELLI, LUCA (100.0%)
Viale Asiago 34
36061 Bassano del Grappa (Vicenza), IT

72 Inventor/es:

TONCELLI, LUCA

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 671 049 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 para la preparación de artículos de piedra de conglomerado, que comprende la utilización de un iniciador de peróxido.

La presente invención se refiere a la fabricación de artículos de conglomerado y más particularmente a un procedimiento para fabricar losas o bloques a partir de una mezcla compuesta por un material de piedra granulado y/o arena y un aglutinante a base de resina de poliéster. En particular, se refiere a un procedimiento para fabricar bloques de bloques de piedra aglomerados con resina de poliéster, normalmente con dimensiones mayores de 3 metros cúbicos, donde se realiza endurecimiento de la resina a una temperatura intermedia entre una denominada temperatura fría (ambiental) y una denominada temperatura caliente. También se refiere a un sistema de iniciador de peróxido ternario que puede utilizarse en este procedimiento.

Definiciones

Para los fines de la presente invención, el término "losa" se entiende que significa un sólido definido por dos caras paralelas planas separadas por una distancia que es muy pequeña en comparación con las otras dos dimensiones, concretamente un sólido en el que las dos dimensiones que definen la cara plana son por lo menos un orden de magnitud mayores que la tercera dimensión.

El término "bloque" se entiende en cambio que significa un sólido tridimensional, concretamente un sólido en el que las tres dimensiones individuales son preferentemente del mismo orden de magnitud, incluso más preferentemente un paralelepípedo.

El término "resina de poliéster" se entiende que significa una mezcla de fluido que consiste en un poliéster y un monómero polimerizable, generalmente del tipo vinílico, alílico o acrílico, preferentemente estireno; esta mezcla, si se somete a calentamiento (habitualmente debido a la acción de peróxidos) reticula, concretamente forma enlaces cruzados entre las cadenas de poliéster, con el consiguiente endurecimiento.

El término "material de piedra granulado" se entiende que significa tanto un material obtenido por medio de trituración de roca natural, concretamente grava, y un material similar a la piedra obtenido triturando material cerámico o materiales similares, concretamente rocas artificiales; estos gránulos presentan un tamaño generalmente comprendido entre 2,5 y 120 mm.

El término "arena" se entiende que significa gránulos de roca con dimensiones comprendidas entre 2 mm y 0,063 mm.

El término "polvo o carga" se entiende que significa polvos obtenidos de la molienda de rocas, con dimensiones normalmente de menos de 0,045 mm.

Estado de la técnica

Durante muchos años era conocido un procedimiento para la fabricación de artículos en forma de bloques o losas a partir de una mezcla compuesta por un material de piedra granulado y/o arena y un aglutinante a base de una resina de endurecimiento, en particular una resina de poliéster.

Según la técnica conocida, el procedimiento para fabricar bloques de piedra aglomerados con resina de poliéster puede resumirse muy brevemente tal como sigue:

- preparar los componentes iniciales (material de piedra granulado, arena, polvos, aceleradores e iniciadores que contienen resina);
- mezclar los componentes iniciales;
- llenar un encofrado o molde, que está realizado normalmente a partir de metal;
- compactar la mezcla contenida en el encofrado;
- endurecer la resina y, por tanto, la mezcla;
- retirar el bloque parcialmente endurecido del encofrado;
- finalizar la reacción de catálisis con endurecimiento final del bloque.

También se añaden normalmente los siguientes a la resina:

- un iniciador (habitualmente se utilizan peróxidos) en una cantidad que varía normalmente entre el 1% y el 2% en peso de la resina;

5 - un agente acelerante en una cantidad que varía normalmente entre el 0,15% y el 0,20% en peso de la resina (habitualmente se utilizan naftenatos u octoatos de cobalto).

10 La acción del iniciador consiste esencialmente en la de activar la reacción de endurecimiento de la resina. En particular, si la temperatura de la resina supera un valor límite predefinido, el iniciador se descompone, formando radicales libres y, con la acción del estireno, crea enlaces de reticulación que provocan un endurecimiento completo de la resina.

La acción llevada a cabo por el agente acelerante es en cambio la de reducir o en cualquier caso regular la temperatura de descomposición del iniciador y desencadenar el endurecimiento.

15 Normalmente, la catálisis de los bloques de piedra aglomerados con resina de poliéster se realiza a temperatura ambiente (denominada catálisis en "frío"), utilizando iniciadores muy reactivos, tales como peróxido de acetilacetona.

20 La cantidad de agente acelerante, que regula la velocidad de desencadenamiento de la catálisis a una baja temperatura, se selecciona para evitar que la reacción empiece durante el mezclado de los componentes y la fabricación del bloque, impidiendo así, por lo menos parcialmente, estas operaciones de fabricación.

25 La cantidad de iniciador y agente acelerante se selecciona preferentemente para desencadenar la reticulación a temperatura ambiente aproximadamente una hora después de la preparación de la resina, es decir, tiempo suficiente para la preparación de la mezcla, el llenado del molde y la formación del bloque. Debe señalarse que la reacción de reticulación es en cualquier caso exotérmica, provocando por tanto calentamiento de la masa, y provoca una reducción del volumen del bloque igual a aproximadamente el 1%.

30 La presencia del monómero de estireno como disolvente reactivo en la resina de poliéster, y por tanto en la mezcla, da lugar a diversos problemas medioambientales debido a sus efectos perjudiciales y al riesgo de explosión asociado con su alta volatilidad; de hecho, son necesarias plantas sofisticadas y costosas para capturar y eliminar los vapores de estireno con el fin de cumplir con las normas cada vez más rigurosas.

35 La catálisis en frío de la resina de poliéster presenta además el inconveniente de que no permite una reacción de reticulación completa, de modo que el estireno presente en la composición de partida de la resina no se utiliza completamente en la reacción de reticulación; por tanto, permanece estireno libre y sin unir dentro del bloque de material aglomerado.

40 Además, la utilización de iniciadores de peróxido aromáticos produce hidrocarburos aromáticos contaminantes, que se conocen normalmente como "BTEX", es decir, benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos. Los BTEX pertenecen a la categoría más general de los denominados COV (compuestos orgánicos volátiles), cuya liberación al medio ambiente (aire, agua o también suelo) siempre constituye una fuente de contaminación.

45 Por tanto, cuando el bloque endurecido se corta para dar losas y/o se realiza mecanizado de las losas obtenidas de este modo, se generan residuos y estos, al mezclarse con el fluido de corte y enfriamiento, forman los denominados lodos de mecanizado, concretamente una mezcla de agua y agregado y polvo de resina, que también contiene el estireno libre y BTEX, con los consiguientes problemas con respecto a la eliminación e impacto ambiental.

50 Además, está el hecho de que la temperatura ambiente a la que se realiza la reacción de catálisis puede verse sometida a fluctuaciones significativas según la estación: menor en invierno y mayor en verano. Esto da como resultado un producto terminado con características físicas y mecánicas que pueden variar según la estación o, incluso, según las condiciones específicas del día de producción, con cantidades variables de estireno y BTEX.

55 Una alternativa a la fabricación de bloques de piedra aglomerados por medio de catálisis en frío de la resina de poliéster consiste en la denominada catálisis en "caliente" que se realiza a temperaturas generalmente mayores de 80 - 90°C, lo que garantiza que todo o casi todo el estireno libre presente en la resina se utiliza en la reacción de catálisis.

60 Sin embargo, mientras que para artículos de pequeño tamaño, tales como las losas, la catálisis en caliente es rápida y puede manejarse fácilmente, se vuelve bastante compleja para artículos de gran tamaño tales como bloques. Esto es por que, en el caso de las losas, debido a su masa limitada, la cantidad de energía requerida para calentar no es particularmente alta y, durante el procedimiento, se realizan tanto calentamiento como enfriamiento de manera suficientemente uniforme de modo que la reacción de catálisis tiene lugar
65 completamente sin generar tensiones importantes. Por tanto, durante la fabricación de losas, es habitualmente

conveniente utilizar catálisis en caliente, de modo que los iniciadores utilizados son tales que activan la reacción a una temperatura de aproximadamente 80°C.

Sin embargo, en el caso de los bloques, la situación es completamente diferente debido a sus dimensiones; por consiguiente, la reacción en caliente para ellos presenta los siguientes inconvenientes:

- se requiere calentar la mezcla ya vertida en el molde con el fin de que empiece la reacción de catálisis y esto requiere una cantidad considerable de energía;

- se produce normalmente calentamiento por medio de conducción desde la superficie exterior de la mezcla presente en el molde y, por tanto, desde la superficie interior del molde, de modo que no es uniforme porque la parte interior de la mezcla se calienta menos rápidamente que la parte exterior y, por tanto, la catálisis tiene lugar en momentos diferentes dentro de las dimensiones del bloque;

- el enfriamiento del bloque tampoco es uniforme puesto que la parte exterior se enfría más rápidamente que la parte interior, creando por tanto un gradiente de temperatura que produce tensiones internas, que a su vez son la causa del agrietamiento.

Con el fin de poder producir un bloque por medio de catálisis en caliente, evitando el riesgo de agrietamiento, se requiere por tanto presentar un ciclo de calentamiento controlado muy lento y un ciclo de enfriamiento controlado muy lento, con el fin de evitar la formación de tensiones internas y agrietamiento. El ciclo global, además de requerir una gran cantidad de energía, dura por tanto aproximadamente 4 días, haciendo que el procedimiento sea extremadamente complejo, costoso e inconveniente.

El documento de patente US4363889 a nombre de Hoshino *et al.* divulga una composición de recubrimiento anticorrosivo que comprende a) 100 partes en peso de una resina de poliéster insaturado, b) de 10 a 100 partes en peso de una escama de vidrio que presenta un grosor promedio de 0,5 a 5 micrómetros y un tamaño de partícula promedio de 100 a 400 micrómetros, o de 10 a 70 partes en peso de dicha escama de vidrio y de 10 a 150 partes de pigmento de metal escamoso, c) de 0,1 a 1,0 partes en peso de un peróxido de cetona y d) de 0,5 a 2,0 partes en peso de un hidroperóxido y/o un peroxiéster.

El documento de patente AU5707365 a nombre de Esso se refiere al recubrimiento de superficies de carreteras en el que a materiales inertes, arena y materiales de piedra precalentados se les añade un aglutinante polimérico en forma sólida o líquida, con el fin de obtener un recubrimiento de superficie resistente al agua y a la gasolina.

Descripción de la invención

El objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la producción de losas o bloques de piedra aglomerados con resina de poliéster, que no presenta los inconvenientes típicos de los procedimientos mencionados anteriormente; en particular, un procedimiento que da como resultado la formación de bloques endurecidos en los que el estireno libre y/o BTEX están ausentes o en cualquier caso están presentes en cantidades muy pequeñas y que pueden implementarse en una cantidad de tiempo limitada, también con un consumo de energía limitado para activar y mantener la reacción de catálisis, y un tiempo de enfriamiento de losas o bloques limitado.

Este resultado se logra utilizando un sistema de peróxido ternario preferido y/o por medio de la selección adecuada de los parámetros de funcionamiento del procedimiento, tal como se reivindica en la reivindicación 1.

En particular, en el procedimiento según la presente invención, los compuestos de partida, concretamente el material de piedra granulado, la arena y/o los polvos y la resina de poliéster son precalentados, preferentemente por separado, hasta una temperatura comprendida entre 20 y 35°C, preferentemente entre 25 y 30°C.

Este precalentamiento se lleva a cabo utilizando cualquier procedimiento de la materia conocida (por ejemplo, utilizando lámparas de rayos infrarrojos, flujos de aire caliente, etc.); debe indicarse que, según la estación, es decir, verano o invierno, se requerirá una cantidad diferente de energía, aunque la energía requerida para calentar los componentes es no obstante bastante limitada.

Los compuestos precalentados se mezclan a continuación concienzudamente junto con el iniciador y opcionalmente con el agente acelerante con la consiguiente elevación de la temperatura de la mezcla en 5-10°C (a través de la conversión de energía mecánica en energía térmica), alcanzando de esta manera temperaturas comprendidas entre 30 y 45°C; tal mezclado se realiza preferentemente durante un periodo comprendido entre 5 y 15 minutos y/o a una velocidad comprendida entre 10 y 100 rpm; según un aspecto preferido de la invención, el iniciador y opcionalmente el agente acelerante se mezclan junto con la resina de poliéster antes de que esta última se mezcle con el material de piedra granulado y/o la arena.

La mezcla obtenida de este modo se distribuye a continuación en un molde, que está realizado preferentemente a partir de metal e incluso más preferentemente de acero, y se compacta.

Tras la compactación, el molde y la mezcla dentro del mismo se colocan en un entorno con una temperatura controlada de 45-55°C y preferentemente 50°C. De esta manera el molde se calienta, absorbiendo el calor del entorno circundante, y transfiere dicho calor a su vez a la mezcla contenida dentro del mismo; mientras tanto, la reacción de reticulación de la resina que es exotérmica genera calor, calentando la mezcla también desde el interior; por tanto, se obtiene un calentamiento uniforme de la mezcla, dando como resultado un aumento de la temperatura en 10-20°C, alcanzando temperaturas comprendidas entre 40 y 65°C y preferentemente entre 50 y 55°C.

El molde y la mezcla se dejan en el entorno de temperatura controlada mencionado anteriormente durante un periodo comprendido entre 3 y 8 horas, preferentemente entre 5 y 6 horas, dando como resultado un endurecimiento parcial del bloque, permitiendo que se manipule.

La losa o bloque caliente parcialmente endurecido se retira entonces del molde de metal (que puede, por tanto, utilizarse de nuevo durante un nuevo ciclo de procesamiento) y se coloca en un entorno con una temperatura controlada de 45-55°C y preferentemente 50°C durante un periodo de por lo menos 12 horas, preferentemente entre 20 y 30 horas, e incluso más preferentemente 24 horas. Esta última operación permite la finalización de la acción de reticulación de la resina de poliéster, con la consiguiente minimización del estireno libre residual y cualquier BTEX.

La losa o bloque se retira finalmente de dicha sala de temperatura controlada y se deposita en un espacio o sala a temperatura ambiente, donde se dejan enfriar lentamente hasta que alcanzan precisamente dicha temperatura ambiente; dicha temperatura ambiente se considera, por tanto, que es preferentemente una temperatura comprendida entre 23 y 27°C, incluso más preferentemente 25°C; esta etapa debe realizarse preferentemente sin someter la losa o bloque a ningún choque térmico, evitando que se active por flujos de aire frío y evitando una temperatura ambiente que es demasiado baja (por tanto, en verano también es posible depositar la losa o el bloque en el exterior, mientras que en invierno la losa o bloque debe depositarse en el interior de un entorno calentado; el tiempo requerido para enfriar hasta temperatura ambiente está preferentemente comprendido entre 10 y 24 horas.

A partir de la descripción anterior, puede entenderse que la reacción de reticulación se desencadena, por tanto, a una temperatura comprendida entre 45 y 55°C, preferentemente a 50°C, concretamente a una temperatura que está entre las temperaturas típicas de los procedimientos en caliente y en frío conocidos en la materia; esta temperatura es suficiente para permitir:

- el calentamiento de la mezcla de partida y/o sus componentes que es de duración relativamente corta (un total de 30 horas) y no requiere calentamiento desde el exterior;
- el enfriamiento de la losa o bloque que es relativamente corto (un día) y en cualquier caso no problemático, considerando el valor de temperatura no particularmente alto;
- y, en particular, la reticulación completa de la resina.

El iniciador utilizado en el procedimiento según la presente invención es una mezcla de peróxidos; dicha mezcla de peróxidos está preferentemente presente en una cantidad comprendida entre el 1 y el 3,0% en peso, preferentemente entre el 1 y el 1,5% en peso, con respecto al peso de la resina; dichos peróxidos son preferentemente no aromáticos y/o no se disuelven en disolventes aromáticos.

Dicha mezcla contiene y consiste preferentemente en:

(i) un peróxido muy reactivo, concretamente con una temperatura de semivida baja (comúnmente definida como que es la temperatura a la que la cantidad de peróxido se reduce a la mitad 10 horas tras el calentamiento), por ejemplo, menos de 30°C; dicho peróxido es preferentemente un peróxido de cetona tal como peróxido de acetilacetona y/o peróxido de metil etil cetona (normalmente utilizado en procedimientos en "frío"); se utiliza preferentemente en una cantidad comprendida entre el 1 y el 60% en peso, preferentemente el 5 y el 25%, con respecto a la mezcla de peróxidos.

Un hidroperóxido, con una temperatura de semivida comprendida entre 130-170°C, seleccionado preferentemente de entre hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo y/o hidroperóxido de parametano; se utiliza preferentemente en una cantidad comprendida entre el 20 y el 80% en peso, preferentemente entre el 33 y el 70%, de la mezcla de peróxidos;

(iii) un peróxido utilizado típicamente para la catálisis en caliente (con una temperatura de semivida comprendida entre 40 y 104°C); dicho peróxido es preferentemente un peroxiéster, tal como peróxido-3,5,5-trimetilhexanoato

de terc-butilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, 3-hidroxi-1,1-dimetil-butil-peroxineoheptanoato y/o peroximaleato de terc-butilo; se utiliza preferentemente en una cantidad comprendida entre el 5 y el 40%, preferentemente entre el 13 y el 25%, de la mezcla de peróxidos.

La naturaleza específica de este sistema de peróxido ternario, cuya utilización para la fabricación de losas o bloques de conglomerado constituye uno de los objetos de la presente invención, se debe al hecho de que permite la finalización o casi finalización de la reacción de reticulación, utilizando todo o prácticamente todo el estireno presente, contrarrestando los efectos opuestos de los catalizadores utilizados normalmente en procedimientos en "frío" y los catalizadores utilizados en procedimientos en "caliente". Se describen sistemas de peróxido ternario por ejemplo en los documentos JP 2003 183543, JP 56 087474 y EP 0367397.

En cuanto al agente acelerante, es normalmente uno de los agentes acelerantes utilizados en los procedimientos en "frío"; preferentemente consiste en un complejo de cobalto (II), tal como naftenatos u octoatos de cobalto (II); también está presente preferentemente en una cantidad comprendida entre el 0,06 y el 0,15% en peso, incluso más preferentemente entre el 0,08 y el 0,12% en peso, con respecto al peso de la resina.

Según un aspecto adicional de la invención, la mezcla de material de piedra granulado y/o arena, resina de poliéster, iniciador y agente acelerante opcional, antes de colocarse en el entorno de temperatura controlada, se somete a una etapa de compactación intermedia por medio de vibrocompresión, o una operación de compresión a vacío, con la aplicación simultánea de un movimiento vibratorio a una frecuencia predeterminada, tal como se describe en el documento IT1181570, incorporado en la presente memoria a modo de referencia.

Tal como es evidente a partir de la descripción anterior, las ventajas logradas por la presente invención pueden resumirse tal como sigue:

- tanto la etapa de calentamiento como la etapa de enfriamiento se realizan evitando gradientes de temperatura en el grosor de la losa o bloque y, por tanto, tensiones internas, siendo estas las causas de un posible agrietamiento;
- producción de un bloque y producto terminado (losa, baldosas, etc.) sin o con muy poco estireno libre y BTEX;
- un tiempo de ciclo de producción corto y sencillo con un consumo de energía mínimo.

Pruebas

Ejemplo 1

Se llevaron a cabo varios análisis químicos sobre dos bloques que contenían agregado de mármol con un tamaño de partícula de 1,2 mm y se unieron con el 18% en volumen de resina de poliéster comercial (contenido en estireno del 35%), fabricados utilizando dos procedimientos diferentes.

La prueba implicaba un análisis por medio de cromatografía de gases del "espacio de cabeza" de un extracto en metanol de material criotriturado.

Primer bloque (sistema clásico de catálisis en frío):

Iniciador: 0,6 g en 100 g de resina de peróxido de acetilacetona (AAP) + 0,6 g en 100 g de resina de peróxido de metil etil cetona (MEKP).

Acelerador: 0,06 - 0,12 g en 100 g de resina de octoato de cobalto (II) (contenido en cobalto del 6,0%)

Datos de procedimiento para la preparación del primer bloque:

1. los materiales de partida se mantienen a una temperatura ambiente de 20°C;
2. el molde se mantiene a una temperatura ambiente de 20°C;
3. la cantidad de peróxido (mezcla de AAP y MEKP) es igual a 1,2 g en 100 g de resina;
4. la cantidad de acelerador es igual a 0,06 g en 100 g de resina;
5. el molde con el bloque compactado se mantiene a temperatura ambiente;
6. el bloque se retira del molde tras 5 horas;

7. el bloque se deja una temperatura ambiente durante 5 días adicionales.

Segundo bloque (sistema de peróxido ternario según la presente invención)

5 Iniciador: el 41% de peróxido de actilacetona
el 38% de hidroperóxido de terc-butilo
el 21% de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo

Acelerador: 0,06 - 0,12 g en 100 g de resina de octoato de cobalto (II) (contenido en cobalto del 6,0%)

10 Datos de procedimiento para la preparación del segundo bloque:

1. los materiales de partida (excepto los aditivos de resina) son precalentados hasta 35°C;

15 2. el molde presenta una temperatura controlada a 50°C;

3. la cantidad de peróxido (mezcla) es igual a 2,4 g en 100 g de resina;

20 4. la cantidad de acelerador es igual a 0,12 g en 100 g de resina;

5. el molde con el bloque compactado se introduce en un horno ventilado a 50°C;

6. el bloque se retira del molde tras 4 horas;

25 7. el bloque se deja a 50°C durante 26 horas adicionales. El tiempo total pasado a 50°C es, por tanto, igual a 30 horas.

La utilización del sistema de peróxido ternario según la presente invención, junto con el procedimiento de catálisis a una temperatura intermedia, dio como resultado una reducción significativa en el contenido de estireno residual y BTEX en los materiales, tal como se muestra en la siguiente tabla.

30

	Primer bloque	Segundo bloque
	[mg/kg]	[mg/kg]
<i>benceno</i> =	0	0,00
<i>tolueno</i> =	1,6	0,98
<i>etilbenceno</i>	10,0	0,98
<i>m+p+o xileno</i> =	20,0	0,00
<i>estireno</i>	3300,0	6,89
<i>isopropilbenceno</i>	0	0,00
<i>n-propilbenceno</i> =	4,6	0,49
<i>1,3,5-trimetilbenceno</i> =	2,8	0,00
<i>terc-butilbenceno</i> =	0	0,00
<i>1,2,4-trimetilbenceno</i> =	8,9	0,00
<i>sec-butilbenceno</i> =	7,1	0,00
<i>p-isopropilbenceno</i> =	0	0,00
<i>n-butilbenceno</i> =	0	0,00
<i>naftaleno</i> =	0	0,00
BTEX	31,55	1,96

Ejemplo 2

35 Se repitieron los análisis descritos en el ejemplo 1 comparando un "primer bloque" correspondiente al del ejemplo 1 con un segundo bloque obtenido utilizando el mismo procedimiento según la presente invención como en la presente memoria en el mismo ejemplo 1 y que presenta la composición mostrada a continuación en cuanto a iniciador y acelerador:

40 Iniciador: 1,27 g de mezcla de peróxidos en 100 g de resina; la composición de la mezcla de peróxidos es tal como sigue:

el 18% de peróxido de actilacetona

45 el 65% de hidroperóxido de terc-butilo

el 17% de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo

Acelerador: 0,1 g de octoato de cobalto (II) en 100 g de resina.

Los datos relacionados con la reducción en el contenido de estireno residual y BTEX en los materiales se muestran en la siguiente tabla.

5

	Primer bloque	Segundo bloque
	[mg/kg]	[mg/kg]
<i>benceno</i> =	0	0,00
<i>tolueno</i> =	1,6	0,5
<i>etilbenceno</i>	10,0	4,1
<i>m+p+o xileno</i> =	20,0	0,02
<i>estireno</i>	3300,0	2,4
<i>isopropilbenceno</i>	0	1,5
<i>n-propilbenceno</i> =	4,6	1,5
<i>1,3,5-trimetilbenceno</i> =	2,8	0,00
<i>terc-butilbenceno</i> =	0	0,00
<i>1,2,4-trimetilbenceno</i> =	8,9	0,00
<i>sec-butilbenceno</i> =	7,1	0,00
<i>p-isopropilbenceno</i> =	0	0,00
<i>n-butilbenceno</i> =	0	0,00
<i>naftaleno</i> =	0	0,00
BTEX	31,6	4,6

Conclusiones

10

Los aspectos ventajosos de la presente invención pueden resumirse tal como sigue: por un lado, la fabricación de losas o bloques de conglomerado a temperaturas de 50°C con resultados comparables a los de procedimientos de catálisis en caliente conocidos que implican temperaturas mayores de 80°C; por otro lado, un procedimiento más eficaz, tanto en cuanto a la duración como en cuanto al suministro de calor y, por tanto, consumo de energía.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de losas o bloques de conglomerado de material de piedra granulado, arena y/o polvo unidos con resina de poliéster reticulada, caracterizado por que comprende la utilización de una mezcla de peróxidos que contiene un peróxido de cetona, un hidroperóxido y un peroxiéster, y caracterizado por que comprende la siguiente secuencia de etapas:
 - (a) precalentar material de piedra, arena y/o polvo y resina de poliéster;
 - (b) mezclar dicho material de piedra, arena y/o polvo y resina de poliéster precalentados, dicha mezcla de peróxidos y un agente acelerante;
 - (c) distribuir la mezcla obtenida de este modo en un molde y a continuación, compactar dicha mezcla;
 - (d) colocar el molde y la mezcla contenida en el mismo en un entorno de temperatura controlada;
 - (e) retirar el bloque obtenido de este modo del molde y colocarlo en un entorno de temperatura controlada;
 - (f) colocar dicho bloque en un espacio o sala a temperatura ambiente,
 en el que el entorno de temperatura controlada según las etapas (d) y/o (e) presenta una temperatura controlada comprendida entre 45 y 55°C, y

 en el que dicho bloque según la etapa (e) se deja en dicho entorno de temperatura controlada durante un periodo de por lo menos 12 horas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho peróxido de cetona está presente en una cantidad comprendida entre el 1 y el 60% en peso, preferentemente entre el 5 y el 25%; dicho hidroperóxido está presente en una cantidad comprendida entre el 20 y el 80% en peso, preferentemente entre el 33 y el 70%; y/o dicho peroxiéster está presente en una cantidad comprendida entre el 5 y el 40%, preferentemente entre el 13 y el 25%, con respecto al peso de la mezcla.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho peróxido de cetona se selecciona de entre peróxido de acetilacetona y/o peróxido de metil etil cetona.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho hidroperóxido se selecciona de entre hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo y/o hidroperóxido de paramentano.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho peroxiéster se selecciona de entre peróxido-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, 3-hidroxi-1,1-dimetil-butil-peroxineoheptanoato y/o peroximaleato de terc-butilo.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha mezcla de peróxidos está presente en una cantidad comprendida entre el 1 y el 3,0% en peso, preferentemente entre el 1 y el 1,5% en peso, con respecto al peso de la resina.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho agente acelerante está presente en una cantidad comprendida entre el 0,06 y el 0,15% en peso, preferentemente entre el 0,08 y el 0,12% en peso, con respecto al peso de la resina.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho agente acelerante es un complejo de cobalto (II), preferentemente un naftenato u octoato de cobalto (II).
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho precalentamiento según la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 35°C, preferentemente entre 25 y 30°C.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho material de piedra, arena y/o polvo y resina de poliéster según la etapa (a) son precalentados por separado.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha operación de mezclado según la etapa (b) se lleva a cabo durante un periodo comprendido entre 5 y 15 minutos y/o a una velocidad comprendida entre 10 y 100 rpm.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el iniciador y opcionalmente el agente acelerante se mezclan con la resina de poliéster antes de que se mezcle con el material de piedra granulado, la arena y/o con el polvo.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho molde está realizado a partir de metal y preferentemente a partir de acero.
- 5 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho entorno según las etapas (d) y/o (e) presenta una temperatura controlada a 50°C.
- 10 15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho molde y mezcla según la etapa (d) se dejan en dicho entorno de temperatura controlada durante un periodo comprendido entre 3 y 8 horas y preferentemente entre 5 y 6 horas.
- 15 16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho bloque según la etapa (e) se deja en dicho entorno de temperatura controlada durante un periodo de por lo menos 15 horas, preferentemente de entre 20 y 30 horas, e incluso más preferentemente de 24 horas.
- 20 17. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho bloque según la etapa (f) se deja en dicho espacio o sala a temperatura ambiente durante un periodo comprendido entre 10 y 24 horas.
18. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha mezcla, antes de ser colocada en el entorno de temperatura controlada según la etapa (e), es sometida a vibrocompresión a vacío.
19. Losas o bloques que pueden obtenerse por medio del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.