



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 121 185**

51 Int. Cl.:
C08L 33/12 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 86 Número de solicitud europea: **94904623 .9**
86 Fecha de presentación : **05.01.1994**
87 Número de publicación de la solicitud: **0683806**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.11.1995**

54 Título: **Masas de moldeo por colada endurecibles.**

30 Prioridad: **15.02.1993 DE 4304494**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.11.1998**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.08.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.08.2007**

73 Titular/es: **Blanco GmbH & Co. KG.**
Flehinger Strasse 59
75038 Oberderdingen, DE

72 Inventor/es: **Harke, Stefan;**
Maier, Uwe y
Wilhelm, Thomas

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 121 185 T5

DESCRIPCIÓN

Masas de moldeo por colada endurecibles.

5 El invento concierne a una masa de moldeo por colada endurecible para la fabricación de piezas moldeadas de materiales sintéticos con un componente de acrilato monómero líquido.

Se conocen masas de moldeo por colada de este tipo a partir de un gran número de documentos; a modo de ejemplo se mencionarán aquí solamente la solicitud de patente alemana P-2449696 y los documentos de solicitudes de patentes europeas EP-A-0.491.170, EP-A-0.218.866, EP-A-0.361.101 y EP-A-0.321.193.

Es común a todas estas masas de moldeo por colada endurecibles a base de acrilatos el hecho de que, a causa de la pequeña viscosidad del monómero de acrilato puro, se añaden componentes que aumentan la viscosidad en forma de un acrilato parcialmente polimerizado con unos pesos moleculares típicos de 50.000 hasta 1.000.000.

15 El componente de acrilato utilizado con la máxima frecuencia en el estado de la técnica es metacrilato de metilo (MMA), pero de acuerdo con el presente invento pueden pasar a emplearse igualmente bien otros ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con alcoholes alifáticos, alicíclicos o aromáticos, como los que se enumeran en particular en el documento de patente alemana DE-PS-2449656. En general, se utiliza predominantemente poli(metacrilato de metilo) (PMMA) con el margen de pesos moleculares antes citado para la preparación de un jarabe, que ajusta la viscosidad del metacrilato de metilo puro desde 0,5 mPas a 20°C hasta unos valores comprendidos entre 10 y 250 mPas a la temperatura ambiente. Las proporciones en peso necesarias del poli(metacrilato de metilo) están situadas aproximadamente en 5 a 25% en peso del jarabe.

25 Una desventaja de este modo de realizar el espesamiento de los componentes monómeros consiste en que el proceso de disolución para el poli(metacrilato de metilo) en el metacrilato de metilo monómero dura varias horas, incluso a temperatura elevada, y por consiguiente determina decisivamente la necesidad de tiempo consumido para la preparación de la masa de moldeo por colada.

30 En las masas de moldeo por colada endurecibles, es siempre planteador de problemas el comportamiento de sedimentación de los materiales inorgánicos en forma de partículas, que están contenidos en estas masas de moldeo por colada, por lo cual se han realizado en el pasado grandes esfuerzos para poder preparar las masas de moldeo por colada endurecibles como dispersiones estables.

35 Como un ejemplo más reciente de la bibliografía de patentes se citará todavía el documento de publicación de la solicitud de patente internacional WO 92/03497. Este documento divulga una dispersión de partículas de poli(metacrilato de metilo) en un jarabe de MMA/PMMA. Aquí no se propone para su utilización ningún material inorgánico en forma de partículas, ni partículas algunas de material sintético a base de polímeros rellenos con materiales de carga inorgánicos.

40 Es misión del invento presentar una formulación para una masa de moldeo por colada y un procedimiento para su preparación, en que se pueda prescindir de la larga y prolija etapa de preparación del jarabe, mientras que, por otra parte, se pueda impedir de manera confiable una deposición y una sedimentación demasiado rápidas de partículas inorgánicas.

45 El problema planteado por esta misión es resuelto conforme al invento con una masa de moldeo por colada endurecible del tipo descrito al principio, por el recurso de que la masa de moldeo por colada endurecible comprenda, junto con un componente de acrilato monómero líquido, que puede estar formado por uno de los ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, que se describen anteriormente, una cierta proporción de un material sintético en forma de partículas, así como una cierta proporción de un material inorgánico en forma de partículas, constituyendo el contenido total del material sintético y del material inorgánico en forma de partículas aproximadamente de 45 a 85% en peso de la masa de moldeo por colada. La proporción del material sintético en forma de partículas debería ser por lo menos aproximadamente de 8% en peso de la masa de moldeo por colada, preferiblemente de entre 15 y 30% en peso. Eventualmente, a la masa de moldeo por colada endurecible se le añade además un agente de reticulación, cuando esto sea necesario en un caso de aplicación particular para las propiedades mecánicas y térmicas de la pieza moldeada del material sintético que se ha de producir. La proporción del agente de reticulación asciende hasta el 6% en peso de la proporción del componente de acrilato monómero.

60 Sorprendentemente, se ha puesto de manifiesto que el acrilato o metacrilato monómero se puede espesar ya mediante la adición de un material sintético en forma de partículas, siempre y cuando que la sedimentación de la porción añadida adicionalmente de un material inorgánico en forma de partículas sea reducida hasta tal punto que la dispersión permanezca estable dentro de un usual período de tiempo de almacenamiento y elaboración. Preferiblemente, la masa de moldeo por colada conforme al invento se utiliza inmediatamente a continuación del proceso de preparación, pero permanece apta para utilizarse todavía durante más de 8 h.

65 En la elección del material sintético en forma de partículas está a disposición una amplia gama de materiales, recurriéndose sin embargo, en lo que respecta a la reutilizabilidad de los materiales, preferiblemente a un material sintético en forma de partículas, que se prepara propiamente a base de acrilato. Esto tiene además la ventaja de

ES 2 121 185 T5

una reticulabilidad sin problemas de las partículas de material sintético por el componente de acrilato monómero líquido.

Sorprendentemente, tal efecto de estabilización para la suspensión de las partículas del material inorgánico en la masa de moldeo por colada se puede conseguir sin ninguna adición de porciones de PMMA, de tal manera que se puede prescindir totalmente de la larga etapa de disolución del material de PMMA en el acrilato o metacrilato monómero.

Las masas de moldeo por colada endurecibles de acuerdo con la invención están esencialmente libres de porciones disueltas de PMMA. Esto significa que especialmente el componente de acrilato monómero está libre esencialmente de porciones de PMMA, cuando a éste se le añaden el material orgánico en forma de partículas y el material inorgánico en forma de partículas.

Evidentemente, más tarde puede resultar una proporción más o menos grande de porciones de PMMA separadas por disolución del material sintético en forma de partículas, que sin embargo no contribuye esencialmente al aumento de la viscosidad de la masa de moldeo por colada y especialmente no contribuye a la estabilización inicial de la dispersión.

Sorprendentemente, se ha puesto de manifiesto además que el material sintético en forma de partículas puede ser preparado a partir de un material polímero relleno con un material de carga inorgánico. Esto significa que especialmente se pueden utilizar materiales, como los que se pueden deducir del documento de patente alemana P 2449656 así como de los documentos de publicación de solicitudes de patentes europeas antes citados, en una forma molida pequeña, aquí como un material sintético en forma de partículas, especialmente granular, lo que abre un amplio campo para la utilización de materiales sintéticos reciclados, especialmente también a base de fregaderos de material sintético reciclados, planchas de trabajo recicladas, etc.

Evidentemente, también las piezas moldeadas de materiales sintéticos producidas conforme al invento y sus desechos de producción se adecuan como material de partida para la preparación de los materiales sintéticos en forma de partículas, que se pueden utilizar de nuevo en una masa de moldeo por colada endurecible de manera correspondiente al invento.

El polímero relleno es preferiblemente un polímero de acrilato por lo menos parcialmente reticulado, más preferiblemente un polímero de PMMA.

El material de carga inorgánico del polímero relleno puede ser seleccionado entre la serie que consta de cristobalita, cuarzo, óxido de aluminio trihidrato, carbonato de calcio, silicatos minerales, especialmente mica, o cualesquiera mezclas de los materiales antes citados.

La proporción de los materiales de carga inorgánicos en el polímero relleno asciende a entre 20 y 80% en peso del polímero, y la proporción de la matriz polimérica orgánica del polímero relleno asciende correspondientemente a entre 20 y 80% en peso.

El tamaño de granos del material sintético en forma de partículas asciende típicamente a < 1 mm, y para mantener dentro de límites aceptables un hinchamiento de las partículas de material sintético y con ello la substracción de material monómero líquido desde la masa de moldeo por colada, el diámetro medio de granos debería ascender por lo menos a $10\ \mu\text{m}$. Cuando se pueden respetar unos períodos de tiempo de almacenamiento muy cortos entre la preparación de la masa de moldeo por colada y el tratamiento de la masa de moldeo por colada, pueden estar contenidas en el material sintético evidentemente también proporciones apreciables de partículas finas de material sintético. Si, en el caso de una duración en estado útil algo más larga, la masa de moldeo por colada fuera demasiado alta a causa del efecto de hinchamiento de las partículas de material sintético, la viscosidad se puede llevar, mediante más adición de un componente de acrilato monómero, de nuevo al margen preferido de viscosidad, de 1 a 5 Pas, sin que resulten desventajas para la masa de moldeo por colada, ni para su elaborabilidad ni siquiera para los productos preparados a partir de ésta. El material inorgánico en forma de partículas, añadido a la masa de moldeo por colada, tiene preferiblemente un tamaño medio de granos situado en el margen de $10\ \mu\text{m}$ hasta 1 mm. Como materiales inorgánicos en forma de partículas son apropiados, de nuevo, los materiales de la serie que consta de cristobalita, cuarzo, silicatos minerales y/u óxido de aluminio trihidrato o también mezclas de éstos.

Agentes de reticulación preferidos son compuestos de acrilato polifuncionales, utilizándose en este caso especialmente dimetacrilato de etilenglicol y/o trimetacrilato de trimetilolpropano.

El agente de reticulación se emplea con una proporción de hasta 6% en peso de la porción del componente de acrilato monómero.

El procedimiento conforme al invento para la preparación de una masa de moldeo por colada descrita precedentemente abarca las siguientes operaciones:

- a) preparar, especialmente moler, un material sintético en forma de partículas, frecuentemente mediando utilización de productos de material sintético a reciclar, inclusive de materiales sintéticos rellenos; eventualmente se separa por tamizado al tamaño de granos deseado;

ES 2 121 185 T5

- b) disponer previamente un componente de acrilato monómero líquido en un recipiente con sistema de agitación, que abarca por lo menos un agente de desmoldeo y/o un reticulante apropiado en hasta 6% en peso;
- c) añadir el material sintético preparado conforme a la etapa a) al componente de acrilato monómero mediante agitación, y con agitación subsiguiente de la mezcla durante por lo menos aproximadamente 20 minutos, siendo la duración de la agitación dependiente del tamaño de partículas del material sintético utilizado o de la velocidad del proceso de hinchamiento de estas partículas de material sintético;
- d) añadir los componentes restantes de la masa de moldeo por colada, especialmente el material inorgánico, y eventualmente pigmentos, catalizadores, aceleradores, etc., igualmente mediando agitación.

El procedimiento antes citado se puede simplificar todavía más añadiendo en común los materiales según las operaciones c) y d) al componente de acrilato líquido y agitando a continuación de nuevo durante un período mínimo de tiempo de aproximadamente 20 minutos. También aquí, como se ha mencionado más arriba, la duración de la agitación depende del tamaño de partículas del material sintético que se ha dispuesto previamente.

Las masas de moldeo por colada preparadas conforme al invento son luego tratadas ulteriormente por el conocido procedimiento de moldeo por colada, es decir son introducidas en un espacio hueco de moldeo, a través de un canal de llenado, y endurecidas. Las piezas moldeadas de material sintético son teñibles de cualquier manera mediante pigmentos normales y se pueden conseguir por ejemplo efectos de granito, etc., mediante elección apropiada de los componentes.

Según sea la realización del proceso de polimerización, se pueden conseguir superficies muy brillantes, exactamente igual que superficies mates. Las superficies mates se obtienen a una baja temperatura de comienzo en la cara visible de los moldes utilizados, mientras que las superficies brillantes se obtienen a una alta temperatura de comienzo.

Preferiblemente, la masa de moldeo por colada conforme al invento se emplea para la producción de piezas moldeadas de materiales sintéticos para el sector de cocinas y sanitarios, especialmente como planchas de trabajo para cocinas, fregaderos de cocinas, bañeras, tazas de duchas, lavabos o similares.

La matriz polimérica orgánica de las partículas de material sintético consta preferiblemente de poli(metacrilato de metilo) reticulado. Como material de carga inorgánico pueden estar contenidos por ejemplo cristobalita o cuarzo, vidrio, óxido de aluminio trihidrato, carbonato de calcio, silicatos minerales (p. ej. mica) o una mezcla de los citados materiales de carga. Las partículas del material sintético tienen típicamente un tamaño de granos < 1 mm.

Éstas se pueden producir mediante el desmenuzamiento de materiales poliméricos apropiados; por ejemplo se recomienda utilizar para ello desechos de la producción de piezas moldeadas a base de PMMA (reticulado) y un material de carga o recurrir, por la vía del reciclado, a piezas moldeadas que ya no sean utilizables a base de la masa de moldeo por colada conforme al invento.

Si se introducen en un MMA puro o en una mezcla de MMA y un reticulante apropiado (p. ej. dimetacrilato de etilenglicol o trimetacrilato de trimetilolpropano) materiales de carga inorgánicos, tales como p. ej. cristobalita, cuarzo, vidrio o silicatos minerales, no se obtiene ninguna dispersión estable. Se llega rápidamente a una sedimentación del material de carga. Por tanto no es posible una producción de piezas moldeadas homogéneas por el procedimiento de moldeo por colada.

Sorprendentemente, se ha encontrado que si, en lugar del MMA puro o de la mezcla de MMA y un reticulante apropiado, se utiliza una dispersión preparada conforme al invento, se evita la rápida sedimentación del material de carga y se obtiene una masa de moldeo por colada utilizable sin problemas. Las partículas de material sintético utilizadas para la preparación de la dispersión tienen por lo tanto un efecto similar al de un agente aglutinante y hacen posible, en la preparación de dispersiones estables moldeables por colada, prescindir de la larga etapa de preparación de un jarabe a base de metacrilato de metilo y poli(metacrilato de metilo).

Ejemplos

Ejemplo 1

Se muelen 10 kg de un material sintético (SILACRON 2000 de la entidad BLANCO GmbH & Co. KG) a base de poli(metacrilato de metilo) reticulado y cristobalita (tamaño medio de granos 100 - 200 μm) y a continuación se introducen con agitación en una mezcla de 17 kg de metacrilato de metilo, 0,125 kg de un agente de desmoldeo (ácido esteárico) y 0,32 kg de un agente de reticulación usual. Después de agitar durante 20 minutos, se introducen 25 kg de polvo fino de cristobalita silanizada (tamaño de granos 0 - 40 μm), 0,250 kg de un catalizador peroxídico y aproximadamente 0,5 kg de un preparado de pigmentos.

La dispersión de masa de moldeo por colada, así obtenida, tiene una viscosidad a 23°C de 1.000 mPa*s y puede ser cargada sin problemas en el molde de colada y polimerizada totalmente. Después de otros 30 minutos, la viscosidad de la dispersión remanente ha subido a 4.000 mPa*s, pero sigue presentándose todavía una elaborabilidad sin problemas.

ES 2 121 185 T5

Ejemplo 2

Se muelen 8 kg de un material sintético (SILACRON 2000 de la entidad BLANCO GmbH & Co. KG) a base de poli(metacrilato de metilo) reticulado y cristobalita (tamaño medio de granos 200 - 300 μm), y a continuación se introducen con agitación en una mezcla de 10 kg de metacrilato de metilo, 0,125 kg de un agente de desmoldeo (ácido esteárico) y 0,20 kg de un agente de reticulación usual. Simultáneamente, se añaden 10 kg de polvo fino de cristobalita silanizada (tamaño de granos 0 - 40 μm) y 4 kg de arena de cuarzo (tamaño de granos < 1 mm). Después de haber agitado durante 20 minutos, se introducen 0,17 kg de un catalizador peroxídico y aproximadamente 0,2 kg de un preparado de pigmentos.

La dispersión de masa de moldeo por colada, obtenida de esta manera, tiene una viscosidad a 23°C de 1.300 mPa*s y puede ser cargada sin problemas en el molde de colada y polimerizada totalmente. Después de otros 30 minutos, la viscosidad de la dispersión remanente ha subido a 5.000 mPa*s, pero sigue presentándose todavía una elaborabilidad sin problemas.

Ejemplo comparativo 1

En 10 kg de metacrilato de metilo se introducen con agitación 2,2 kg de un granulado de poli(metacrilato de metilo) (tamaño medio de granos aproximadamente 500 μm) (peso molecular medio ponderado $M_w = 150.000$). La mezcla así obtenida debe de ser agitada hasta la disolución total del poli(metacrilato de metilo) a temperatura elevada. El proceso de disolución está terminado después de aproximadamente 8 a 10 h (dependiendo de la temperatura utilizada).

En el jarabe preparado de esta manera se introducen con agitación 0,20 kg de un agente de reticulación usual, 16 kg de polvo fino de cristobalita silanizada (tamaño de granos 0 - 40 μm), 0,125 kg de un agente de desmoldeo (ácido esteárico), 0,16 kg de un catalizador peroxídico y aproximadamente 0,5 kg de un preparado de pigmentos.

La dispersión así obtenida tiene una viscosidad a 23°C de 1.000 mPas y puede ser cargada sin problemas en el molde de colada y polimerizada totalmente.

Ejemplo comparativo 2

En 13 kg de metacrilato de metilo se introducen con agitación 0,20 kg de un agente de reticulación usual, 16 kg de polvo fino de cristobalita silanizada (tamaño de granos 0 - 40 μm), 0,125 kg de un agente de desmoldeo (ácido esteárico), 0,16 kg de un catalizador peroxídico y aproximadamente 0,5 kg de un preparado de pigmentos.

Se llega a una sedimentación rápida del material de relleno. No se obtiene ninguna dispersión estable.

En lo que sigue, se recopilan los períodos de tiempo aproximados para la preparación de una dispersión moldeable por colada para los Ejemplos antes citados:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
t (min)	35 min	40 min	500 min	*)

*) No se obtiene ninguna dispersión moldeable por colada.

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo por colada endurecible para la producción de piezas moldeadas de materiales sintéticos con un componente de acrilato monómero líquido, una cierta proporción de un material sintético en forma de partículas, una
 5 cierta proporción de un material inorgánico en forma de partículas, ascendiendo el contenido total de material sintético en forma de partículas y de material inorgánico en forma de partículas a 45 hasta 85% en peso, preferiblemente a 60 hasta 70% en peso, de la masa de moldeo por colada, con un contenido mínimo de 8% en peso del material sintético en forma de partículas, estando el componente de acrilato monómero líquido esencialmente exento de componentes de acrilato previamente polimerizados, en especial ciertas proporciones de PMMA y eventualmente con un agente de
 10 reticulación, ascendiendo la proporción del agente de reticulación hasta el 6% en peso de la proporción del componente de acrilato monómero.

2. Masa de moldeo por colada según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el material sintético en forma de partículas ha sido preparado a partir de un polímero relleno con un material de carga inorgánico.

3. Masa de moldeo por colada según la reivindicación 2, **caracterizada** porque el polímero relleno es un polímero de acrilato por lo menos parcialmente reticulado.

4. Masa de moldeo por colada según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizada** porque el material de carga inorgánico abarca porciones de cristobalita, cuarzo, óxido de aluminio trihidrato, carbonato de calcio, silicatos minerales, especialmente mica o cualesquiera mezclas de los materiales antes mencionados.

5. Masa de moldeo por colada según una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizada** porque la proporción de polímero del material sintético es de 20 a 80% en peso, y la porción de material de carga es de 80 a 20% en peso.

6. Masa de moldeo por colada según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque el tamaño medio de granos del material de carga inorgánico es de 1 μm hasta 1 mm, preferiblemente de 10 μm hasta 1 mm.

7. Masa de moldeo por colada según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque el tamaño medio de granos del material inorgánico en forma de partículas es de 1 μm hasta 1 mm, preferiblemente de 10 μm hasta 1 mm.

8. Masa de moldeo por colada según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque el material inorgánico en forma de partículas abarca cristobalita, cuarzo, vidrio, silicatos minerales, carbonato de calcio, sulfato de bario y/o óxido de aluminio trihidrato.

9. Masa de moldeo por colada según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque el tamaño de granos del material sintético en forma de partículas es de 1 μm hasta 1 mm, preferiblemente de 10 μm hasta 1 mm.

10. Masa de moldeo por colada según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque como agentes de reticulación están contenidos compuestos de acrilato polifuncionales, especialmente dimetacrilato de etilenglicol y/o trimetacrilato de trimetilolpropano.

11. Procedimiento para la preparación de una masa de moldeo por colada según una de las reivindicaciones 1 a 10 con las operaciones de:

- a) preparar un material sintético en forma de partículas;
- b) disponer previamente un componente de acrilato monómero líquido en un recipiente con sistema de agitación, que abarca eventualmente un agente de reticulación y/o un agente de desmoldeo;
- c) añadir el material sintético preparado según la etapa a) al componente de acrilato monómero con agitación y con agitación posterior de la mezcla durante por lo menos aproximadamente 20 minutos;
- d) añadir los componentes restantes de la masa de moldeo por colada, especialmente el material inorgánico, y eventualmente pigmentos, catalizadores, aceleradores, etc., con agitación.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque los materiales de las operaciones c) y d) se añaden en común al componente de acrilato, y porque seguidamente se agita durante por lo menos aproximadamente 20 minutos.

13. Uso de la masa de moldeo por colada según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la producción de piezas moldeadas de materiales sintéticos para el sector de cocinas o sanitarios, especialmente planchas de trabajo para cocinas, bañeras, tazas de duchas, lavabos o similares.

14. Piezas moldeadas de materiales sintéticos producidas mediante uso de una masa de moldeo por colada según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10.