



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 160 542**

② Número de solicitud: 200000452

⑤ Int. Cl.⁷: B29C 35/08

B29C 33/06

C08J 5/24

C08J 3/28

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **25.02.2000**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2001**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.11.2001

⑦ Solicitante/s: **UNIVERSIDAD DE MURCIA**
Avda. Teniente Flomesta, nº 5
Edf. Convalecencia, 3ª Planta
30003 Murcia, ES

⑦ Inventor/es: **García Ruiz, Pedro Antonio**

⑦ Agente: **Ungría López, Javier**

⑤ Título: **Procedimiento de curado de resinas en mármoles.**

⑤ Resumen:

Procedimiento de curado de resinas en mármoles.
Dicho procedimiento comprende el curado total o parcial de dichas resinas en el interior y/o en la superficie de la piedra de mármol por irradiación con microondas a una potencia comprendida entre 0,5 y 20W/cm³, estando seleccionada dicha resina entre poliésteres insaturados y resinas epoxi.
Aplicación en la Industria del mármol y la piedra.

ES 2 160 542 A1

DESCRIPCION

Procedimiento de curado de resinas en mármoles.

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de la industria del mármol y la piedra y más concretamente tiene utilidad en tres aplicaciones básicas, a saber:

- Refuerzo de tablas y bloques
- Enmasillado y relleno de poros y huecos
- Acabado de superficies.

Más específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento para el curado de resinas en el interior o en la superficie de mármoles empleando irradiación con microondas, el cual es claramente ventajoso en comparación con los procedimientos empleados en la actualidad para los mismos fines.

Estado de la técnica anterior a la invención

Se han descrito en la bibliografía diferentes aplicaciones de la irradiación por microondas para el curado de determinadas resinas como, por ejemplo, poliésteres insaturados y resinas epoxi, las cuales se emplean en la industria del mármol entre otras.

Entre las referencias bibliográficas relacionadas con dicho tema cabe destacar las siguientes:

1) Microwave curing of unsaturated polyesters. Chan, Linda; Gourdenne, Albert. Polym. Mater. Sci. Eng., 66, 382-3 (English) 1992.

2) Crosslinking of thermosetting resins by microwave heating: quantitative approach. A. Gourdenne, A.H. Maassarani, P. Monchaux, S. Aussudre, L. Thourel, Polymer Preprints (American Chemical Society Division of Polymer Chemistry) 1979, 20 (2), 471-474.

3) Unsaturated polyester artificial marble and a curing chamber for its manufacture. Yamaguchi, Hiroaki; Yamane, Tomoyuki; Fukushima, Yoshiyuki, JP 04214309 (1992).

4) Drying thermosetting resins. Yasuhara, Shigeki; Shitooka, Fusaki, JP 04241909 (1992).

5) Microwave-assisted curing of polymers using variable-frequency microwave heating and apparatus. Lauf, Robert J.; Bible, Don W.; Paulauskas, Felix L., US 5721286 (1998).

6) Houlton David Andrew; Naylor Gareth Ian; Veal Jonathan Heath; Burrows Robert David; Whitley Martin William WO 9830598 (1998).

Sin embargo, en ninguna de dichas referencias se hace mención de que la técnica de curado de resinas por radiación de microondas se haya aplicado en la industria del mármol natural, si bien, sí se ha aplicado para la obtención de mármoles artificiales por curado de mezclas de resinas con cargas de materiales sólidos de diversa naturaleza y composición.

No obstante, los procedimientos que se emplean actualmente en la industria del mármol natural para las tres aplicaciones indicadas anteriormente, únicamente utilizan como medios de curado, el curado químico (por ejemplo, empleando peróxidos en el caso de poliésteres insaturados) o la radiación ultravioleta (por ejemplo, empleando iniciadores fotoquímicos).

Descripción detallada de la invención

La presente invención, tal y como se indica en su enunciado, se refiere a un procedimiento de curado de resinas en mármoles.

El procedimiento de curado de resinas de la presente invención, puede llevarse a cabo en el interior o en la superficie de mármoles utiliza la irradiación con microondas sola o en combinación con irradiación ultravioleta como medio para mejorar las propiedades de adhesión, penetración, resistencia mecánica, valor adecuado de Tg a cada variedad y con el que se logra un curado óptimo en un tiempo mínimo.

La radiación microondas es un modo alternativo de introducir energía térmica en las reacciones. La calefacción dieléctrica con microondas utiliza la posibilidad de algunos líquidos de transformar la energía electromagnética en calor. Este modo de conversión de la energía in situ tiene muchos atractivos en química ya que su magnitud depende de la polaridad de las moléculas, por lo que puede utilizarse para obtener selectividad o conseguir resultados no accesibles mediante calefacción clásica. Ambas características se dan en el caso de aplicación en el interior de mármol o piedra ya que por una parte se transfiere energía con cierta selectividad (al menos mucho mayor transferencia de energía al líquido sin curar que al sólido curado) y por otra parte, se consigue una calefacción homogénea en el interior de un mármol o piedra que no sería factible mediante un calentamiento térmico convencional.

El procedimiento de la presente invención comprende esencialmente tres operaciones generales cada una de las cuales se compone de una o dos fases. Dichas tres operaciones generales son las siguientes:

(I) Preparación del mármol o piedra previa a la aplicación de la resina.

(II) Preirradiación y aplicación de la resina.

(III) Finalización del curado de la resina.

Seguidamente, se irán analizando con detalle cada una de estas operaciones y las fases de que se componen.

I) *Preparación del mármol o piedra previa a la aplicación de la resina.*

Fase a) Calentamiento con microondas

Con objeto de mejorar la penetración de la resina en los poros del material y mejorar la adherencia se somete el mármol o piedra a un calentamiento homogéneo mediante microondas (potencia en el rango 0,5 a 20 vatios/cm³ de material a tratar durante tiempos comprendidos entre 10 y 300 segundos dependiendo de la humedad, tipo y forma del mármol o piedra), con ello se favorece el secado (el agua perjudica el mojado por parte de la resina).

Este tratamiento puede completarse si simultáneamente al calentamiento con microondas se aplica presión reducida (0,01 a 0,95 atmósferas) o, a presión ambiental, una atmósfera modificada pobre en agua (humedad relativa comprendida entre 0,01 y 40%) y eventualmente en oxígeno (proporción menor del 10%). En ambos casos en el interior del material se logra mejorar adhesión (material más seco) y mejor curado (a menor contenido de oxígeno menores problemas debidos a su presencia (oxidación, extinción, etc)).

II) Preirradiación y aplicación de la resina

Fases: b) Extensión de la resina y c) Preirradiación de la resina con luz ultravioleta de baja intensidad (entre 0,5 y 4 vatios/cm²) (iniciación de un curado lento).

Mediante la preirradiación de la resina en el instante inmediatamente anterior o simultáneamente a su aplicación y durante el tiempo de penetración entre 10 y 300 segundos de la misma en la tabla, se consigue un significativo aumento en los tamaños moleculares de los prepolímeros en el interior con lo que se facilita la posterior terminación del curado.

III) Finalización del curado (secado) de la resina

Fases: d) Curado superficial mediante irradiación ultravioleta intensa (entre 4 y 20 vatios/cm² durante tiempos comprendidos entre 10 y 100 segundos).

e) Terminación del curado mediante microondas (potencias comprendidas entre 0,5 y 20 vatios/cm³ durante tiempos comprendidos entre 10 y 300 segundos).

La irradiación ultravioleta intensa análoga a la empleada en el curado de resinas sobre superficies de madera y derivados consigue un buen curado superficial pero la resina que ha penetrado en poros que no reciben iluminación permanece sin curar después de este proceso. Con objeto de solventar dicho problema la presente invención aplica la radiación con microondas como etapa final.

Dado que el curado en el interior está en una fase avanzada la aplicación de microondas no provoca un calentamiento excesivo (temperatura inferior a 60°C) del material, lo que permite un curado óptimo.

Modos de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos donde se ilustra, sin pretender limitar el alcance de la invención, la aceleración del curado de las resinas utilizadas en la industria del mármol y la piedra mediante la aplicación de irradiación de microondas.

En todos los ejemplos, a efectos de comparación, se aplica el mismo tipo de resina, a saber, Estratril 4480.

Estratril 4480 es una resina de poliéster insaturado parafínica disuelta en estireno, adecuada para el curado ultravioleta. Los monómeros de la resina son principalmente: ácidos insaturados (como Acido Maleico), anhídrido ftálico y propilén glicol. La proporción de sólidos en la resina es de un 70 % y tiene un índice de acidez (sólidos) máximo de 30.

Las irradiaciones UV se realizaron con lámpara Osram Hol-125 desprovista de su envoltura exterior de cristal (para máxima intensidad en la región W) a una distancia de 40 cm lo que equivalía a una intensidad de iluminación de aproximadamente 500 Lux.

Las irradiaciones con microondas se realizaron en un horno convencional Lynx a 2,45 GHz con potencia de 600 W, para los Ejemplos 1 a 3 y el Ejemplo 4 se realizó en un horno Whirpool

de 1200 W e igual frecuencia.

Ejemplo 1

Composición sin catalizadores

La proporción de Estratril 4480 en estireno en la mezcla a ensayar fue del 80 %. La mezcla de reacción contiene hidroquinona y tertbutilcatecol como estabilizantes inhibidores de polimerización.

Irradiación de 4 gr de mezcla en tubos de ensayo de 10 ml.

Tiempo de gel sin microondas: No gelifica

Tiempo de gel con microondas: 97 segundos

Ejemplo 2

Resina con catalizadores químicos

La proporción de Estratril 4480 en estireno en la mezcla a ensayar fue del 26 % y se catalizó con 0,25 % del compuesto comercial MEKP y Co naftenato 0,05 %. La mezcla de reacción contiene hidroquinona y tertbutilcatecol como estabilizantes inhibidores de polimerización.

Irradiación de 4 gr de mezcla en tubos de ensayo de 10 ml

Tiempo de gel sin microondas: 30 minutos

Tiempo de gel con microondas: 35 segundos

Ejemplo 3

Resina con ambos catalizadores químicos y fotoquímicos.

La proporción de Estratril 4480 en estireno en la mezcla a ensayar fue del 26 % y se catalizó con el compuesto comercial BAP02 1,2 % y 0,32 % MERP y Co naftenato 0,05 %. La mezcla de reacción contiene hidroquinona y tertbutilcatecol como estabilizantes inhibidores de polimerización.

Tiempo de gel de 4 gr de mezcla en tubos de ensayo de 10 ml sin irradiación UV ni de microondas: 20 minutos.

Tiempo de gel con irradiación UV 1 minuto: 15 minutos

Tiempo de gel con irradiación UV 1 minuto y microondas: 30 segundos

Ejemplo 4

De acuerdo al procedimiento descrito en la presente invención, losas humedecidas por inmersión en agua de 20x20x2 cm de travertino se sometieron durante 30 segundos al proceso de secado en microondas con una potencia de 1,5W/cm³ en una atmósfera de 10 % de humedad relativa y un 8 % de oxígeno, obtenida mediante mezcla de aire y nitrógeno.

Las losas secas se impregnaron por espatulación manual con aproximadamente 28 g por losa de resina de la siguiente composición:

Estratril 4480 68,68%-estireno 30 %-MERP 1 % y BAPO2 0,32 % (tanto estratrilcatecol).

A continuación se sometieron a preirradiación ultravioleta durante 30 segundos a una intensidad de 0,8W/cm² seguida de irradiación ultravioleta intensa de 5W/cm² durante otros 30 segundos. Finalmente las losas se sometieron a radiación microondas con una potencia de 1,5W/cm³ durante 160 segundos. Las losas así tratadas mostraron un curado completo de la resina tanto en superficie como en su interior.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de curado de resinas en mármoles, **caracterizado** porque dicho curado se produce total o parcialmente por irradiación por microondas. 5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho curado tiene lugar en el interior de la piedra de mármol.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho curado tiene lugar en la superficie de la piedra de mármol. 10
4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho curado tiene lugar en ambos, interior y superficie de la piedra de mármol. 15
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la resina se selecciona entre poliésteres insaturados y resinas epoxi. 20
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la resina a curar puede incorporar catalizadores químicos, catalizadores fotoquímicos o una mezcla de los mismos. 25
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la irradiación por microondas tiene una potencia comprendida entre 0,5 y 20W/cm³.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la irradiación por microondas se aplica durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 y 300 segundos. 30
9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la irradiación por mi- 35

croondas se lleva a cabo a una presión reducida comprendida entre 0,01 y 0,95 atmósferas.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la irradiación por microondas se lleva a cabo en una atmósfera empobrecida en agua y oxígeno.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque la humedad relativa en dicha atmósfera está comprendida entre 0,01 y 40%.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque la proporción de oxígeno en dicha atmósfera es inferior al 10%.

13. Procedimiento según la reivindicación 1 que comprendiendo las etapas de preparar una piedra de mármol, extender sobre la misma una resina, curado interior lento con luz UV de baja intensidad, curado superficial con irradiación UV intensa y finalización del curado, se **caracteriza** porque la primera etapa de preparación de la piedra de mármol para recibir la resina y la última etapa de finalización del curado se efectúan mediante irradiación por microondas.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque dicha irradiación por microondas se efectúa en las condiciones indicadas en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 2 a 12. 25

15. Aplicación de la irradiación por microondas para el curado de resinas en el interior y/o en la superficie de piedras de mármol.

16. Aplicación según la reivindicación 15 en la que la irradiación por microondas se aplica adicionalmente para el preparado preliminar de dichas piedras de mármol antes de recibir la resina. 35

40

45

50

55

60

65



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: B29C 35/08, 33/06, C08J 5/24, 3/28

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X A	JP 04-197608 A (TOTO Ltd.) 17.07.1992 (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 2001.03.21]. Recuperado de: EPODOC, EPO. DW 199236, N° de acceso 1992-294876	1,5,13,15 2-4,6-12, 14,16
X A	JP 04-197609 A (TOTO Ltd.) 17.07.1992 (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 2001.03.21]. Recuperado de: EPODOC, EPO. DW 199236, N° de acceso 1992-294877	1,5,13,15 2-4,6-12, 14,16
A	US 5721286 A (R.J. LAUF; D.W. BIBLE; F.L. PAULAUSKAS) 24.02.1998, columna 13, líneas 38-47; columna 14, líneas 58-67; columna 15, líneas 1-15; reivindicaciones 1,6-8,11-12.	1-16
A	US 4612134 A (R.A. PIERCE; R.T. JERNIGAN) 16.09.1986, columna 1, líneas 50-67; columna 2, líneas 1-7.	1-16
A	JP 01-178641 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS Ltd.) 14.07.1989 (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 2001.03.21]. Recuperado de: EPODOC, EPO. DW 198934, N° de acceso 1989-245429	1-16
A	FR 2650775 A (SOC. NAT. DES POUDES ET EXPLOSIFS, REG. NAT. DES USINES RENAULT) 15.02.1991	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe

26.03.2001

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 160 542
② N.º solicitud: 200000452
③ Fecha de presentación de la solicitud: 25.02.2000
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: B29C 35/08, 33/06, C08J 5/24, 3/28

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	A. GOURDENNE y col. "Cross-linking of thermosetting resins by microwave heating: Quantitative approach". Polymer Preprints (American Chemical Society Division of Polymer Chemistry), 1979, Vol. 20 (2), páginas 471-4.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

26.03.2001

Examinador

E. Dávila Muro

Página

2/2