



PATENTE DE INVENCION

Docket 521.

344176

344170

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR TINTAS ORGANICAS
FUSIONABLES".

Solicitante: FERRO CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en : 4150 East 56th Street,
CLEVELAND, Ohio 44105, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones de tintas orgánicas que funden mediante calor, destinadas a decorar y colorear varios sustratos y que comprenden

5. una solución de una resina del tipo acrílico termo-

344²176



- endurecible y una resina de tipo epoxídico termo-
endurecible, en un disolvente orgánico que funde a
una temperatura comprendida entre 48,9 y 93,3°C y
que se evapora o sublima a una temperatura inferior
5. a 316°C. Las proporciones de los ingredientes son
del 15 al 63% de resina acrílica, del 8 al 45% de
resina epoxídica y del 20 al 65% de disolvente. Es-
tas composiciones pueden contener también otros de-
terminados ingredientes, tales como pigmentos, relle-
nadores, inhibidores, agentes de control de flujo,
etc., que sean compatibles con la fase líquida del
10. disolvente orgánico.

ANTECEDENTES -

- Esta invención se relaciona con un procedi-
miento de obtención de tintas orgánicas y más parti-
cularmente con nuevas composiciones de tintas que
funden mediante calor, a utilizar en materiales como
cerámica, vidrio, metal, plástico, etc., que con fre-
cuencia son revestidos con varios tipos de materiales
de recubrimiento y coloreado para marcar distintiva-
mente ciertas mercancías o producir un efecto decora-
tivo o protector.
15. 20.

- Aunque las nuevas composiciones de la pre-
sente invención han sido caracterizadas como tintas
orgánicas de acuerdo con la terminología habitual de
los campos en que tendrán su aplicación y utilidad
preferida, estas composiciones podrían caracterizar-
se mejor como composiciones de revestimiento. En un
tiempo, la clásica distinción entre tintas y pinturas
era la de que, aunque cada una de ellas consta gene-
30.

34417616 AGU



- ralmente de pigmentos y ocasionalmente de otros materiales sólidos dispersos en un disolvente, la principal característica de las composiciones de tinta era el hecho de que se solidificaban tras la evaporación del disolvente, dejando un depósito de pigmento, etc., ordinariamente sin que tuviese lugar ninguna reacción química. Por otra parte, las composiciones de pinturas contenían casi siempre otros materiales además del pigmento, los cuales eran sólidos de por sí o líquidos que reaccionaban al secarse la película, formando un sólido, ordinariamente por oxidación. En cualquier caso, el secado de la pintura implicaba ordinariamente una reacción química. De acuerdo con esta distinción clásica, los usos más comunes de las tintas eran a efectos de decoración y marcado, escritura, etc., sobre áreas relativamente pequeñas, mientras que las pinturas eran tradicionalmente empleadas como revestimientos protectores y a efectos decorativos, generalmente sobre áreas muy grandes.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Con los perfeccionamientos introducidos en la química de los polímeros, se creó todo un nuevo campo de revestimientos plásticos. Cuando estos revestimientos se empleaban en forma no pigmentada para revestimientos protectores en vidrio, madera, metal y tejidos, recibían generalmente la denominación de revestimientos plásticos propiamente dichos; pero también eran modificados para su uso en pinturas a base de resinas, etc., en cuyo caso se denominaban pinturas; y se usaban en una serie de aplicaciones en las



344176

que, debido a sus características de rápido secamiento y a la fina y distintiva naturaleza de su marcado, recibían la denominación de tintas.

- En años recientes han desaparecido virtualmente las clásicas distinciones entre tintas, pinturas y revestimientos plásticos. Los particulares requisitos de elevada velocidad y especializados y a veces extraños métodos de impresión, requieren tintas dotadas de muchas de las características asociadas a las pinturas. Por otra parte, las demandas de pinturas de rápido secado y características de manejo y aplicación grandemente facilitados, han requerido que muchas de las pinturas presenten características antiguamente asociadas sólo a las pinturas. Así, muchos sustratos de elevada área son protegidos con un revestimiento, no de pintura, sino de tinta, y determinadas instrucciones y designaciones son con frecuencia marcadas, no con tinta, sino con pintura. Debe destacarse, por consiguiente, que las nuevas composiciones de la presente invención son adecuadas para su empleo, tanto como revestimiento protector, como a modo de revestimiento marcador o decorador de un sustrato, y por lo tanto, tienen utilidad como tintas y/o pinturas y/o revestimientos plásticos.
- Resultará naturalmente evidente que la anterior exposición es sólo una amplia panorámica general y que hay muchos tipos especializados de tintas y pinturas que no entran en general dentro de la descripción anteriormente ofrecida. Por ejemplo, durante muchos años se han decorado el vidrio y otras super-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

344176



5. ficiencias cerámicas o se han dotado de material descriptivo o informativo mediante aplicación de colores cerámicos o tintas cerámicas. Estas últimas son, en general, composiciones vitrificables de barnices que pueden aplicarse de varias maneras, muy frecuentemente mediante un estarcido de pantalla de alambre (el denominado procedimiento de pantalla), después de lo cual son fundidas en su posición.

10. Uno de los usos preferidos de las tintas orgánicas de la presente invención sería para el marcado de materiales de vidrio o cerámica, que anteriormente eran marcados con tintas cerámicas o similares. Los colores cerámicos usados en el pasado eran deseables cuando el artículo decorado, por ejemplo, una botella, etc., había de usarse y devolverse para su nuevo uso ulterior, particularmente como recipiente de alimentos. Así, cuando el recipiente había de utilizarse otra vez para alimentos, tenía que esterilizarse mediante una serie de procedimientos tales como

15. la aplicación de flúidos extremadamente calientes, incluyendo líquidos ácidos y fuertemente alcalinos, para separar no sólo cualesquiera organismos que pudieran haber, sino además toda diminuta partícula de alimento u otro material orgánico que pudiera haber

20. quedado retenido en el recipiente.

25.

Con la aparición de los recipientes no reutilizables, no se requieren ya muchas de las especiales propiedades que anteriormente sólo podían obtenerse mediante el uso de las denominadas tintas

30. cerámicas vitrificables. Además, las modernas técnicas

- 6 -
344176



16 AGO. 19

- comerciales han causado la creación de un tipo mucho más complicado de revestimiento decorativo e informativo, que con frecuencia implica combinaciones únicas de colores y dos, tres e incluso a veces
5. cuatro o más marcaciones en color. La gran mayoría de tales marcados implica información sobre marcas comerciales y/o información requerida por las leyes y ésto precisa evidentemente una fijación extremadamente exacta y permanente de la información marcada.
10. Por consiguiente, durante mucho tiempo se ha deseado crear un excelente material de revestimiento o tinta de tipo orgánico como sustituyente de los colores cerámicos. Tal tinta orgánica ha de ser compatible con los actuales aparatos de aplicación,
15. susceptible de producir una muy amplia variedad de colores, suficientemente flúida para facilitar su aplicación a través de un dispositivo del tipo de estarcido de pantalla, etc., y ha de solidificar con suficiente rapidez para que resulte adaptable a las
20. modernas técnicas, en las que se disponen tres o cuatro capas de diferentes colores sobre un recipiente, una sobre otra, en un período de unos segundos.
- Esta tinta ha de solidificar rápidamente, dejando una película firme y tenaz; los disolventes,
25. si los hay, han de ser susceptibles de eliminación sin dañar la superficie; el revestimiento ha de adherirse firmemente al sustrato al que se aplica; y, si es posible, el revestimiento decorativo ha de ser susceptible de experimentar ciertas técnicas de limpieza y purificación muy severas, que pudieran reque-
- 30.

344 176



rirse para reutilizar o esterilizar el recipiente.

Aunque la tinta ha de solidificar casi instantáneamente tras su aplicación a temperatura ambiente, deberá permanecer flúida durante largos períodos de

5. tiempo en equipo de tratamiento, es decir, ha de tener una duración o vida en recipiente tan prolongada como sea posible y no ha de cuajar o curar en el aparato de aplicación.

10. Aunque se ha dispuesto de composiciones de tintas orgánicas que en general satisfacen muchos de los requisitos citados, hasta ahora casi todas esas composiciones han estado sujetas a la desventaja de que cuando ha de aplicarse más de un color a un determinado artículo, tal como una botella, ha sido
15. necesario someter este a una operación de secado después de la aplicación de cada color, como preparación a la aplicación del siguiente. Si se omitiesen las operaciones de secado, se estropearía el efecto decorativo debido a ensuciamiento del color aplicado en
20. húmedo o a entremezclado de dos o más colores, etc. Por consiguiente, en un trabajo policromático ha sido necesario pasar el artículo revestido a través de un horno de secado después de la aplicación de cada color. Evidentemente, ésto ha requerido el gasto de
25. instalación y explotación de una serie de hornos, puesto que una producción continua exige un horno separado por cada revestimiento aplicado. Las operaciones de revestimiento con tintas orgánicas anteriormente conocidas requerían también un considerable espacio,
30. además del necesario para los dispositivos de

344176



aplicación de color y el horno de cocción, implicando un tiempo de tratamiento muy prolongado.

RESUMEN -

- Se ha descubierto ahora que cuando ciertas resinas acrílicas y epoxídicas termoendurecibles se disuelven en un disolvente adecuado, solas o junto con pigmentos, rellenos, agentes de control de flujo y ciertos inhibidores ácidos, tal como se expone con más detalle luego, la tinta orgánica resultante vence casi todas las desventajas de las composiciones anteriormente conocidas. Esta nueva tinta es sólida a temperatura ambiente, funde a una fase líquida estable a temperaturas superiores a 54,4°C, aproximadamente; es fácilmente capaz de aplicarse a un sustrato a través de un estarcido de pantalla de acero inoxidable calentada o por cualquier otro medio y es susceptible de curarse a temperatura inferior a 316°C para formar una película tenaz, elástica y resistente a la abrasión, que se adhiere bien a superficies metálicas, vítreas, plásticas y cerámicas. Objetos a los que ha sido aplicada una película de esta tinta han sido sometidos a la acción de líquidos extremadamente calientes, álcalis y ácidos, etc., y a las demás operaciones empleadas en procedimientos de limpieza, purificación y esterilización realizados sobre las botellas reutilizables, sin ningún efecto nocivo apreciable sobre la propia película o la unión entre ésta y el sustrato.
5. tas resinas acrílicas y epoxídicas termoendurecibles se disuelven en un disolvente adecuado, solas o junto con pigmentos, rellenos, agentes de control de flujo y ciertos inhibidores ácidos, tal como se expone con más detalle luego, la tinta orgánica resultante
10. vence casi todas las desventajas de las composiciones anteriormente conocidas. Esta nueva tinta es sólida a temperatura ambiente, funde a una fase líquida estable a temperaturas superiores a 54,4°C, aproximadamente; es fácilmente capaz de aplicarse a un sustrato
15. a través de un estarcido de pantalla de acero inoxidable calentada o por cualquier otro medio y es susceptible de curarse a temperatura inferior a 316°C para formar una película tenaz, elástica y resistente a la abrasión, que se adhiere bien a superficies metálicas, vítreas, plásticas y cerámicas. Objetos a los que ha sido aplicada una película de esta tinta han sido sometidos a la acción de líquidos extremadamente calientes, álcalis y ácidos, etc., y a las demás operaciones empleadas en procedimientos de limpieza, purificación y esterilización realizados sobre las botellas reutilizables, sin ningún efecto nocivo apreciable sobre la propia película o la unión entre ésta y el sustrato.
20. han sido sometidos a la acción de líquidos extremadamente calientes, álcalis y ácidos, etc., y a las demás operaciones empleadas en procedimientos de limpieza, purificación y esterilización realizados sobre las botellas reutilizables, sin ningún efecto nocivo apreciable sobre la propia película o la unión entre ésta y el sustrato.
25. éstas y el sustrato.

- Las nuevas composiciones de la presente invención, son básicamente resinas plásticas termoendurecibles.
30. son básicamente resinas plásticas termoendurecibles.



344176

- recibles dispersas en un disolvente orgánico sólido, que funde a una temperatura superior a la ambiente y que volatiliza a una temperatura inferior a la temperatura normal de curado de las resinas termoendurecibles en solución. Así, puede decirse que, por lo menos en general, las nuevas composiciones de la presente invención son de naturaleza termoendurecible; sin embargo, como son dispersadas en un disolvente que es sólido a temperatura ambiente, tales composiciones presentan también ciertas propiedades normalmente asociadas a los materiales termoplásticos, por ejemplo su estado físico está determinado por la temperatura y pueden transferirse fácilmente del estado sólido al líquido intercambiabilmente, a voluntad,
5. cualquier número de veces, siempre que la temperatura no se aproxime a la de curado de las resinas termoendurecibles en solución. Así, las composiciones de esta invención puede decirse que presentan un "nivel de temperatura de trabajo" en el que son líquidas, siendo el límite inferior de este nivel una temperatura comprendida entre 48,9°C y 93,3°C, el punto de fusión del disolvente orgánico, y el límite superior una temperatura de 204°C a 260°C, el punto de ebullición o sublimación del disolvente orgánico. A temperaturas inferiores al límite más bajo de este nivel, el material es un sólido que puede licuarse fácilmente por calentamiento y a temperaturas superiores al límite más alto de este nivel de trabajo, los materiales son permanentemente polimerizados y el disolvente es separado, produciéndose un revestimiento
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

344176

tenaz, elástico y bien unido.

5. Las ventajas de las características termoplástico-termoendurecibles de las nuevas composiciones de la presente invención serán más fácilmente apreciadas comparando las propiedades y características de trabajo de las mismas con la limitación inherente a las composiciones de tintas anteriormente conocidas.

10. La naturaleza termoplástica de las composiciones de esta invención proporciona un medio de manipulación de los materiales, hasta los aparatos de tratamiento o revestimiento, en estado sólido, con las correspondientes ventajas bien conocidas (vertido, etc.) y, lo que es más importante, es la naturaleza termoplástica de estas composiciones lo que permite la aplicación de una serie de revestimientos diferentemente coloreados en cuestión de segundos. Así, cuando la tinta líquida se aplica a la superficie de la botella, la superficie fría de ésta enfría inmediatamente el revestimiento a una temperatura inferior a su "nivel de trabajo", con lo que se solidifica casi instantáneamente. Además, la naturaleza termoplástica de estas nuevas composiciones de revestimiento proporciona al revestidor un medio para separar fácilmente capas de revestimiento anteriormente aplicadas, sin curar, en las que la película se estropea o ensucia, etc., tras la aplicación de capas subsiguientes, al objeto de salvar botellas, etc., que tienen revestimientos defectuosos, pudiéndose fijar al mismo tiempo de modo permanente el revestimiento, con facilidad,

15.

20.

25.

30.

344176

- mediante calentamiento a la temperatura de curado de las resinas termoendurecibles. La naturaleza termoplástico-termoendurecible de estas nuevas composiciones puede utilizarse ventajosamente para vencer casi todas las desventajas de las composiciones anteriormente conocidas.
- 5.

DIBUJO -

- La figura 1, es un diagrama triaxial que define una serie de composiciones incluídas en el ámbito de la presente invención. En el eje XY se representa el porcentaje en peso de resina epoxídica; en el XZ, el porcentaje en peso de resina acrílica y en el YZ el porcentaje en peso de bifenilo empleado como disolvente. En general, las composiciones de esta invención están definidas por el polígono A, B, C, D, E, F y las preferidas de entre las mismas están definidas por el polígono A, B, C, D, G.
- 10.
- 15.

VERSIONES -

- Preferiblemente, la nueva tinta orgánica de la presente invención comprende una solución de una resina acrílica termoendurecible funcional y ácida y una resina de tipo epoxídico, preferiblemente un polímero de condensación de un bisfenol A y epiclo rohidrina, en un disolvente sólido orgánico que funde a una temperatura comprendida entre 48,9°C y 93,3°C y preferiblemente un disolvente sólido orgánico de este tipo, que se sublima o volatiliza fácilmente a temperaturas superiores a 93,3°C. También pueden emplearse otros ingredientes determinados, tales como pigmentos y rellenos, y agentes de control de
- 20.
- 25.
- 30.



flujo que sean solubles en la fase líquida del disolvente orgánico o miscibles con ella. Como anteriormente se indica, tal tinta actuará esencialmente como material de tipo termoplástico a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, inferiores a 93,3°C y como material termoendurecible a temperaturas superiores, por ejemplo, mayores de 204°C, a las que tanto las resinas acrílicas, como las epoxídicas son curadas a un estado termoendurecible permanente.

5.

10.

Las resinas acrílicas termoendurecibles de la nueva tinta orgánica de la presente invención son resinas acrílicas en las que el contenido ácido se mide en pesos equivalentes ácidos, siendo de 500 a 900 g de resina por molécula-gramo de ácido. Tales

15.

resinas acrílicas son comercialmente obtenibles, incluyendo materiales, tales como Acryloid AT-70, AT-71, AT-75 y QR-463, fabricados y vendidos por Rohm & Haas Chemical Co., Filadelfia, Pensilvania (Estados Unidos).

20.

Los materiales comerciales vendidos bajo la designación de Acryloid por la Rohm & Haas Company, se forman en solución y son vendidos así, es decir, no se separa el disolvente original. En general, los disolventes en que se venden estos materiales no son adecuados para su uso en la presente invención y

25.

cuando se emplean materiales comerciales de este tipo, es necesario separar el disolvente comercial. El peso de la resina acrílica en los ejemplos específicos que más adelante se ofrecen se refiere al peso de sólidos resinosos acrílicos que quedan después de separarse

30.

el disolvente, si lo hay.

344176



- En general, puede emplearse un gran número de resinas de tipo epoxídico en las nuevas tintas de la presente invención. Sin embargo, las resinas epoxídicas preferidas, como se indica anteriormente, son
5. polímeros de condensación de bisfenol A y epíclorohidrina, que tienen pesos equivalentes epoxídicos inferiores a 950 y preferiblemente menores de 675. Se dispone comercialmente de un gran número de resinas epoxídicas de este tipo, pudiéndose mencionar como ejemplos, las
 10. resinas epoxídicas Dow 330, 331, 332, 337, 660 y 661, fabricadas y vendidas por Dow Chemical Company, de Midland, Michigan (Estados Unidos); Araldite 6004, 6005, 6010, 6020, 6030, 6040, 6060, 6071 y 7071, fabricadas y vendidas por Ciba Products Company de
 15. Fairlawn, Nueva Jersey (Estados Unidos); Epon 826, 828, 830, 834, 836 y 1001, fabricadas y vendidas por Shell Oil Chemical Company, Nueva York, y una serie innumerable de otras resinas de cualesquiera otras compañías, incluyendo: General Mills Company, Union
 20. Carbide Chemical Company, Reichold Chemical Company y Jones Dabney Company. Sin embargo, debe indicarse de nuevo que éstas son simplemente las resinas epoxídicas preferidas y que puede usarse casi cualquier tipo de resina epoxídica, siempre que sea compatible con las resinas acrílicas del tipo anteriormente de-
 25. finido y que sea soluble en el disolvente orgánico, o miscible con él, tal como más adelante se define.

- El disolvente orgánico para las resinas termoendurecibles usadas en la tinta orgánica de la
30. presente invención, como anteriormente se indica,

344176¹⁴



debe ser un material que funda entre 48,9°C y 93,3°C y que se sublime o volatilice a una temperatura inferior a 260°C. El disolvente preferido de la presente invención es el bifenilo, aunque deberá insistirse en que se dispone de una serie de materiales adecuados, tales como, por ejemplo, el naftaleno y el p-diclorobenceno, por citar sólo dos.

5. Ordinariamente se emplea un adecuado inhibidor ácido, aunque no se requiere, junto con la resina acrílica, que sea un material termoendurecible funcional ácido. En general, el sistema es sometido a general inhibición ácida y, teóricamente, valdrá cualquier ácido siempre, naturalmente, que sea inerte y no reactivo con cada uno de los otros ingredientes a añadir a la tinta, incluyendo, por ejemplo, los pigmentos. El ácido preferido para su uso como inhibidor en las nuevas tintas orgánicas de fusión por calor de la presente invención, es el ácido fosfórico, aunque puede utilizarse cualquier número de ácidos sin cambiar sustancialmente el resultado final, habiéndose obtenido resultados aceptables cuando no se halla presente ningún ácido en absoluto.
- 10.
- 15.
- 20.

- Aunque no son estrictamente esenciales para la práctica de la presente invención, las tintas orgánicas preferidas, pueden contener ciertos agentes de control de flujo. Estos agentes no afectan a la naturaleza básica de las tintas orgánicas de la invención ni a la capacidad de adherencia de las mismas a un determinado sustrato. Sin embargo, en la práctica comercial se considera ordinariamente venta-
- 25.
- 30.

344176 6 AGO. 1947



- joso emplear tal ingrediente. El agente de control de flujo reduce la tensión superficial en la fase líquida para facilitar el humedecimiento de la superficie del sustrato por la tinta facilitando así-
5. mismo la aplicación de las tintas mediante un adecuado dispositivo aplicador, tal como cualquiera de los numerosos dispositivos del tipo de estarcido de pantalla, etc.; en la versión preferida de la presente invención, se ha comprobado la conveniencia de
10. añadir de 0 a 4 partes en peso, por 100 partes en peso de solución (resina acrílica, resina epoxídica y disolvente) de un aceite convencional del tipo silicónico y de una sílice coloidal pirogénica. Los aceites silicónicos preferidos son flúidos silicónicos
15. dimetílicos normales o modificados con fenol, que son bien conocidos en el arte. La sílice coloidal pirogénica preferida, es un material tal como el Cabosil M5, fabricado y vendido por Godfrey L. Cabot & Co., de Cambridge, Massachusetts (Estados Unidos) y/o una de
20. las sílices coloidales fabricadas y vendidas por Monsanto Chemical Company, de St. Louis, Missouri (Estados Unidos).

- Los pigmentos o materiales colorantes y/o rellenos, tampoco son esenciales para la práctica
25. de la presente invención por sí mismos, pero como anteriormente se indica, una adecuada pigmentación es una importante necesidad en muchas aplicaciones comerciales. Se han ensayado varios tipos de pigmentos en una serie de tintas orgánicas comprendidas en el ámbito
30. de la presente invención, describiéndose algunos

344176



16 AGO

de ellos con mayor detalle en los ejemplos específicos más adelante ofrecidos. Sin embargo, en general, puede decirse que cualquier pigmento es adecuado para su empleo en las tintas orgánicas de la presente invención, siempre que sea químicamente inerte y no reactivo con los otros diversos ingredientes que son esenciales para la práctica de la invención y siempre, naturalmente, que el color o tonalidad producidos por el pigmento no sea adversamente afectado por el ciclo de calentamiento final que cura a las resinas termoendurecibles; por ejemplo, los pigmentos han de ser cromáticamente estables a temperaturas del orden de 204°C a 316°C.

5.

10.

15.

20.

Los siguientes ejemplos detallados, se ofrecen a modo de ilustración y no con carácter limitativo.

Se preparó una serie de composiciones, que se ensayaron, usando cantidades variables de resina acrílica, resina epoxídica y disolvente. Las exactas proporciones empleadas se exponen en la Tabla I, cuyas proporciones se muestran también en el diagrama triaxial de la figura 1. Los números de las composiciones de la Tabla I corresponden a las designaciones numeradas de la figura 1.

344176

T A B L A 1.



16 AGI

Composición	% resina acrílica- sólidos	% resina epoxídica- sólidos	% disolvente (bifenilo)
Nº 1	34,5	20,5	45,0
Nº 2	42,0	25,0	33,0
Nº 3	40,0	10,0	50,0
Nº 4	27,0	11,0	62,0
Nº 5	33,5	30,5	31,0
Nº 6	19,0	19,0	62,0
Nº 7	25,0	25,0	50,0
Nº 8	40,0	35,0	25,0
Nº 9	50,0	25,0	25,0
Nº 10	60,0	15,0	25,0
Nº 11	54,0	11,0	35,0
Nº 12	45,0	17,0	38,0
Nº 13	29,0	17,0	54,0
Nº 14	17,0	30,0	53,0
Nº 15	23,0	34,0	43,0
Nº 16	28,0	39,0	33,0
Nº 17	33,0	43,0	24,0
Nº 18	17,0	38,0	45,0
Nº 19	21,0	43,0	36,0

344176



- Cada una de las anteriores composiciones de revestimiento fue preparada, aplicada a una superficie de vidrio y curada en un horno a 204°C durante 15 minutos, después de lo cual se retiró la muestra del horno y se enfrió a temperatura ambiente. Un examen de las muestras confirmó que todas las composiciones eran útiles como composiciones de tintas orgánicas que funden mediante aplicación de calor; sin embargo, se observó que las composiciones 1 a 13 producían una superficie considerablemente más tenaz, más adherente y más resistente químicamente que las composiciones 14 a 19.
- 5.
- 10.

- Aunque la presente descripción no se limita a ninguna teoría aislada mediante la cual pueda explicarse este fenómeno, un examen del contenido resinoso de las diversas composiciones muestra que cada una de las 1 a 13, que produjeron los mejores resultados, tenía, por lo menos, un 50% en peso de resina acrílica, mientras que las composiciones 14 a 19 contenían menos del 50% de dicha resina. Esto parece indicar que en el curado de los polímeros termoendurecibles tiene lugar un enlace transversal entre los polímeros epoxídicos y acrílicos y que los resultados más efectivos de este enlace transversal se obtienen cuando sustancialmente un 50% en peso del contenido resinoso de la composición de revestimiento es de resina acrílica. El enlace transversal de las resinas acrílicas y epoxídicas parece mejorar grandemente las propiedades físicas de la composición de revestimiento o tinta. Aunque las composiciones en
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

344176 AGO.



- las que sustancialmente un 50% del contenido resinoso es de resina acrílica (composiciones 1 a 13) son superiores a aquellas otras en las que el contenido en resina acrílica es inferior al 50% en peso,
5. sustancialmente, del contenido resinoso de la composición de revestimiento, por ejemplo, las composiciones 14 a 19, estas últimas representan aún útiles composiciones de tintas orgánicas que funden por calor, superiores a las hasta ahora disponibles.
10. A la vista de lo que antecede, las proporciones de resina acrílica, resina epoxídica y disolvente, dentro del ámbito de la presente invención, están definidas por el polígono E, B, C, D, E, F de la figura 1 y las composiciones preferidas de la invención están definidas por el polígono A, B, C, D, G. Se verá también que la línea DG de la figura 1, que separa los compuestos preferidos de la presente invención, es paralela y sustancialmente igual a una línea imaginaria que corte el ángulo X del triángulo X, Y, Z de la figura 1. En otras palabras, las composiciones que quedan a un lado de la línea DG poseen un contenido resinoso en el que sustancialmente un 50% en peso de la resina es acrílica, mientras que las composiciones situadas al otro lado de la línea
15. DG son aquéllas en las que el contenido resinoso presenta menos de un 50% sustancialmente de resina acrílica.
20. Resultará naturalmente evidente que las diversas composiciones de la Tabla I están sin pigmentar y tras su secado producen una película transpa-
25. 30.



344176

16 AGO. 1964

rente y clara que sería extremadamente útil como revestimiento protector. A las composiciones 1, 2 y 3 de la Tabla I se añadieron pigmentos, rellenos, inhibidores y agentes de control de flujo a fin de examinar más plenamente las propiedades de las composiciones de la invención para su uso específico como tintas orgánicas que funden por calor. La preparación y ensayo de estas tintas se expone más detalladamente en los ejemplos I, II y III siguientes.

5.

10. FORMULACION GENERAL -

Partes en peso

Resina acrílica	}	100 (total)
Resina epoxídica		
Disolvente		

15.	Pigmentos y/o rellenos	0 a 150
	Inhibidores ácidos	0 a 2
	Agentes de control de flujo	0 a 4

EJEMPLO I -

Se preparó una tinta orgánica a partir de la siguiente formulación:

20.

	Acryloid AT-70 (con disolvente separado)	13,25 gramos
	Bifenilo	17,5 "
	Cabosil	0,5 "
25.	20% PO ₄ H ₃ en Synasol	0,5 "
	Araldite 7071	8,0 "
	G.E. SF-69 Silicona	0,5 "
	Titanox RA-50 (pigmento de TiO ₂)	46,5 "

Los 13,25 g de Acryloid AT-70 (peso de

344176



- sólidos resinosos acrílicos después de la evaporación de disolventes comerciales) y el bifenilo se colocaron en una gran bombona y se calentaron hasta que hubo fundido el bifenilo y se disolvió el Acriloid
5. AT-70 en él. Luego se añadieron los otros materiales con agitación en el orden indicado en la anterior formulación, dispersándose cada uno de ellos antes de añadirse el siguiente ingrediente, manteniéndose la temperatura de la solución en todo momento entre 60°C
10. y 82,2°C. Cuando se hubo añadido todo el Titanox, se apartó la solución durante toda la noche y se dejó enfriar a temperatura ambiente, a cuya temperatura era una masa sólida, blanda y dura. A fin de evaluar la solución como tinta orgánica, se colocó una porción de la tinta sólida en un aparato del tipo ordinario de estarcido de pantalla calentado, adaptado para mantener la tinta a elevada temperatura. Se elevó la temperatura de la porción de reserva de tinta del aparato de estarcido a 71,1°C y se mantuvo a esta temperatura durante las operaciones de estarcido.
15. La muestra de tinta fundió bastante por debajo de la temperatura de la reserva de tinta y se contuvo en dicha reserva como líquido relativamente diluido. Se colocó una porción adecuada de la tinta líquida sobre un estarcido de pantalla de acero calentado, que se dispuso sobre un trozo de vidrio ordinario del tipo de ventana. Se desplazó un alisador a través de la pantalla de acero, forzando una porción de la tinta líquida a través de la pantalla, sobre el vidrio, levantándose inmediatamente la citada pantalla de la
20. Se
25. Se
30. Se

344176



- superficie del vidrio. Al examinarse éste al cabo de unos segundos de la operación de revestimiento, el revestimiento aplicado a través del estarcido de pantalla de acero calentado resultó estar completamente seco al tacto e inensuciabile. El revestimiento era de una consistencia rígida análoga a la de la masilla y podía rasparse fácilmente del vidrio por medio de una herramienta afilada o con la uña. Luego se colocó el trozo de vidrio revestido en un horno a 204°C durante un período de 15 minutos, se retiró del horno y se enfrió. El examen de la muestra de vidrio revestido mostraba ahora una película tenaz y brillante que no podía rasparse de la superficie del vidrio. Se sometió la muestra a inmersión en líquidos calientes, álcalis y ácidos, examinándose seguidamente y observándose que no había sido afectada sustancialmente por tal tratamiento.

5.

10.

15.

EJEMPLO II -

- Se preparó una segunda tinta orgánica usando la siguiente formulación:

20.

Acryloid AT-71 (con disolvente separado)	26,125	gramos
Bifenilo	20,75	"
Cabosil	0,5	"
25. 20% PO ₄ H ₃ en Synasol	0,75	"
Resina epoxídica Epon 1001	15,50	"
Pigmento Valencia Orange	9,50	"
Pigmento rojo	0,75	"

25.

30.

Se mezclaron los materiales de manera similar a la expuesta en el ejemplo I. Después de reposar



344176

durante toda la noche, se ensayó la tinta de modo análogo al descrito en dicho ejemplo y se obtuvieron unos resultados sustancialmente iguales.

EJEMPLO III -

5.	Acryloid AT-75 (con disolvente separado)	21,00 gramos
	Naftaleno	25,75 "
	Aerosil (sílice coloidal pirógena)	0,50 "
	20% PO ₄ H ₃ en Synasol	0,75 "
10.	Resina DER-331 Dow epoxídica	5,00 "
	Flúido de silicona G.E. SF-1023	0,50 "
	Azul de aluminio y cobalto	25,50 "

La anterior formulación fue mezclada de manera similar a la expuesta en el ejemplo I. De nuevo, se dejó reposar la tinta durante toda la noche y se observó que era sólida a temperatura ambiente, produciendo su ensayo de manera similar a la descrita en dicho ejemplo unos resultados sustancialmente iguales a los observados respecto a la tinta del mismo ejemplo.

Resultará naturalmente evidente para los expertos en el arte que pueden realizarse muchos cambios, alteraciones y sustituciones sin apartarse del espíritu o ámbito de la invención aquí descrita, siendo nuestra intención limitarnos solamente en la medida establecida en las adjuntas reivindicaciones.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modifica-

3441766 AGO. 1961

- ciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 18 de enero de 1967, bajo el número Ser. 610.062, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR TINTAS ORGANICAS FUSIONABLES"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento para preparar tintas orgánicas fusionables, caracterizado porque se mezcla del 15 al 63% en peso, de resina acrílica termoendurecible, del 8 al 45% en peso de resina epoxídica termoendurecible y del 20 al 65% en peso de un disolvente orgánico que posea un punto de fusión comprendido entre 49 y 93°C., y un punto de ebullición inferior a 316°C.
10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el porcentaje en peso de resina acrílica es, por lo menos, igual al porcentaje en peso de resina epoxídica.
15. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la citada solución se mezcla, por cada 100 partes en peso de la misma, con 0 a 2 partes en peso de ácido fosfórico, 0 a 4 partes en peso de una sílice pirogénica y 0 a 150 partes en peso de pigmentos y agentes de relleno.
20. 25. 30.



344176

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las proporciones de las citadas resinas acrílicas y epoxídicas y de dicho disolvente orgánico se hallan dentro del polígono A, B, C, D, E, F de la figura 1, preferentemente dentro del área del polígono A, B, C, D, G.

5. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha resina acrílica termoendurecible posee un contenido ácido, medido en pesos equivalentes ácidos, comprendido entre 500 y 900 gramos de resina por mol de ácido.

10. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha resina epoxídica termoendurecible, es un polímero de condensación de bisfenil A y epíclorhidrina y posee un peso equivalente epoxídico inferior a 675.

15. 7ª.- Procedimiento para preparar tintas orgánicas fusionables; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo que se acompaña.

20. Esta Memoria consta de veinticinco hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FERRO CORPORATION,

A. GOMEZ ACPBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

16 AGO. 1961

344.176

344176

