

P.- 43.861

B 3531.3 JCM

37 5935

SECCION TECNICA
CLASIFICACION IPC
CLASE C08 C09
SUBCLASE G D

17 FEB 1970

Memoria descriptiva

375935

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

entidad / de nacionalidad francesa

con domicilio en 29, rue de la Fédération, París, Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE RECUBRIR SUPERFICIES POR MEDIO DE BARNICES, PINTURAS Y ENLUCIDOS A BASE DE POLIESTERES MODIFICADOS"

(Clase Internacional C09f C08g)

11.2.70.

17 FEB 1970



El presente invento debido a Marie Francoise Pigzon de Blin y Gilbert Gaussens se refiere a un procedimiento de revestimiento de superficies con barnices, pinturas y enlucidos a base de poliésteres modificados, endurecibles bajo la acción de las radiaciones, y a los revestimientos obtenidos por la aplicación de dicho procedimiento.

Las superficies que pueden ser tratadas por el procedimiento conforme al invento son de naturaleza muy diversa: madera, hormigones, yeso, materiales plásticos, papel, cuero, metales y aleaciones, etc.

Las reacciones de polimerización o de reticulación son la base de fenómenos que transforman ciertos barnices, pinturas, enlucidos, en productos duros, insolubles, que presentan una estabilidad química mejorada. Generalmente, se recurre a aditivos tales como peróxidos orgánicos y catalizadores y/o al calor para provocar o acelerar estas reacciones.

También se pueden obtener resultados similares bajo la acción de las radiaciones ionizantes, por ejemplo bajo la acción de un haz de electrones acelerados.

Se plantean numerosos problemas en la aplicación de los barnices y pinturas, entre los cuales se pueden citar principalmente:

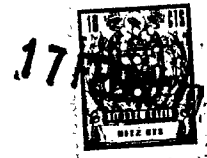
la eliminación o la recuperación de los disolventes (riesgos de incendio y/o de intoxicación);

el almacenamiento de los objetos en el curso del secado (ensuciamiento de los revestimientos en curso de secado);

formación de poros en el revestimiento en el

30
11.2.70.

375935



curso de la evaporación de los disolventes;

perturbaciones debidas a una limitada estabilidad física y química de los barnices y pinturas.

5 El procedimiento de reticulación por irradiación evita la utilización de disolventes y, por razón de la reticulación prácticamente instantánea a la temperatura ordinaria, resuelve los problemas de almacenamiento.

10 Además de su rapidez de acción, el procedimiento que utiliza la acción de las radiaciones para el endurecimiento de los revestimientos se aplica a artículos de cualquier naturaleza y evita su alteración, en el caso de maderas, morteros y enlucidos de cemento, hormigones, enlucidos de yeso, materiales plásticos, papel, cuero, efectuándose el tratamiento a la temperatura ambiente.

15 El secado de los revestimientos bajo haz de electrones permite recurrir a métodos de revestimiento de superficies por los barnices y pinturas que están mucho más mecanizados e incluso automatizados sobre objetos en número elevado, que tienen la misma forma y las mismas di-
20 mensiones.

Estos métodos ofrecen cada vez más interés, dado que reducen la mano de obra, aumentan la productividad y permiten en ciertas condiciones, con una economía de barniz o de pintura, asegurar un control eficaz del espesor de los barnices secos. Permiten igualmente el tratamiento en talleres, provistos de dispositivos de control de las condiciones climáticas (grado higrométrico, temperatura, ventilación).
25

30 Los barnices pueden estar constituidos por compuestos macromoleculares, resinas previamente polimeri-

11.2.70.

375935

17 FEB



zadas y/o por los derivados obtenidos por modificación de dichos barnices por productos que poseen una o varias insaturaciones olefínicas y/o grupos radioactivables.

5 Se define por el término "pintura" una mezcla que comprende principalmente un aglutinante, coloreado o no, y que engloba una o más sustancias pigmentarias y/o cargas minerales u orgánicas.

10 Es conocido revestir superficies con resinas de poliéster obtenidas por policondensación de un polialcohol con un poliácido o un anhídrido. La insaturación de la resina se obtiene generalmente con la ayuda de un poliácido o de un anhídrido insaturado (ácido o anhídrido maleico, fumárico, succínico, etc.). El polímero de base es mezclado con uno o con varios monómeros vinílicos y la
15 mezcla es irradiada, después de aplicación sobre la superficie a revestir. Tales resinas están descritas por ejemplo en la patente francesa número 1.526.724, obtenida el 13 de junio de 1967 por Ford Motor Company.

20 Aunque de una manera general se puedan polimerizar por una radiación ionizante casi todos los poliésteres que presentan enlaces olefínicos con monómeros vinílicos, las propiedades de los revestimientos dependen en particular del grado de insaturación del polímero, de la disposición de los dobles enlaces y de la estructura del
25 polímero. El modo de preparación del poliéster, y la elección de los monómeros a partir de los cuales es preparado, determinan en una gran parte la dosis de irradiación necesaria para la reticulación y el secado del revestimiento.

30
11.2.70.

El presente invento propone un revestimiento endurecible por irradiación, a base de poliésteres modi-

17F



ficados, que necesita dosis de irradiación menos elevadas que las habitualmente utilizadas para el secado de las resinas a base de poliéster y que presentan una resistencia a la intemperie aumentada con relación a las resinas ya conocidas.

5

El procedimiento de revestimiento de superficies conforme al invento está caracterizado por que comprende la preparación de un poliéster saturado o insaturado, la esterificación de una parte o de la totalidad de los grupos hidroxilo que quedan en la cadena del poliéster con ácidos monocarboxílicos insaturados, la mezcla del poliéster así modificado con uno o varios monómeros vinílicos copolimerizables bajo la acción de las radiaciones ionizantes, añadidos en una proporción ponderal comprendida entre 10 y 60%, la aplicación de la mezcla sobre la superficie a revestir en una capa de espesor comprendido entre 10 y 400 μ , la copolimerización del poliéster modificado y del o de los monómeros, y el secado del revestimiento bajo la acción de las radiaciones ionizantes en una dosis comprendida entre 1 y 15 Mrad.

10

15

20

La experiencia muestra que todas las resinas de poliéster saturado o insaturado tienen un índice de acidez apreciable, debido a la presencia de grupos carboxilo libres y, por consiguiente, de hidroxilos libres que son responsables de la falta de resistencia al agua. Conforme al invento, se esterifica la totalidad o parte de los grupos hidroxilo libres con ácidos alfa-beta-insaturados tales como ácido metacrílico, lo cual permite aumentar la radiosensibilidad del poliéster por la fijación sobre la cadena del doble enlace vinílico colgante. Los dobles

25

30

11.2.70.

17 FEB 1970



cas, la preparación de un poliéster y la esterificación de los hidroxilo libres, que quedan en la cadena del poliéster, con ácidos monocarboxílicos insaturados, conforme al invento.

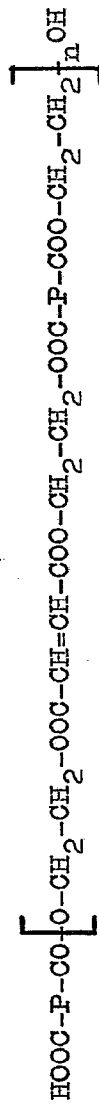
5

En un primer ejemplo, se ha preparado un poliéster lineal por reacción del anhídrido ftálico (designado por P. en la fórmula) y del anhídrido maleico, con el etilenglicol.

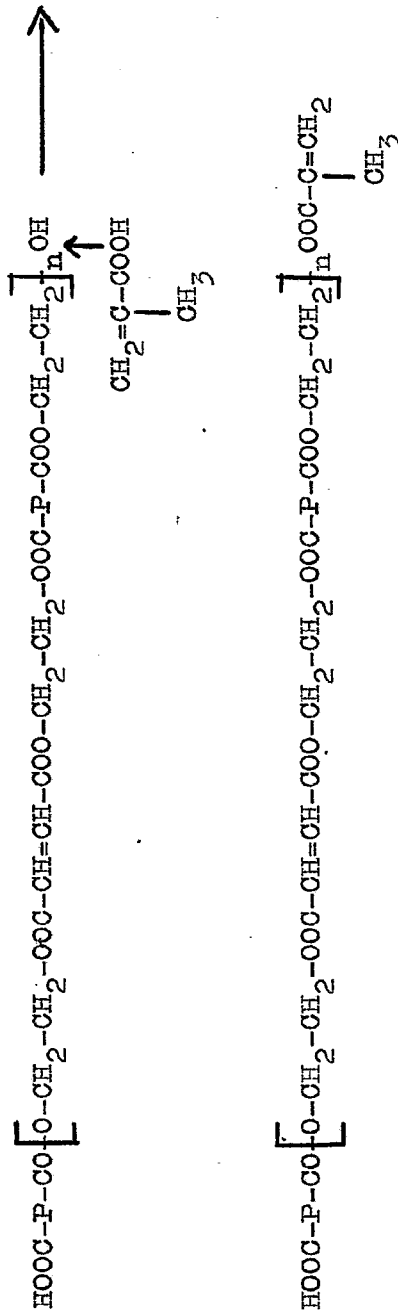
11.2.70.

375935

11.2.70.



Se han esterificado los grupos hidroxilo libres con el ácido metacrílico



375935



17 FEB 1968



La viscosidad del revestimiento es regulada haciendo variar el peso molecular del polímero de base o haciendo variar las concentraciones relativas de los monómeros vinílicos.

5 Los revestimientos pueden ser aplicados sobre su substrato (madera, material plástico, metal, vidrio, papel, etc.) por las técnicas clásicas, con pincel, con rodillo, por rociado, al temple, por pulverización con pistola en frío o en caliente, sin aire comprimido, o por
10 el método normalmente designado como procedimiento de cortina, regulando la viscosidad de manera apropiada.

Los revestimientos son endurecidos preferentemente a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y la temperatura a la que comienza una evaporación
15 demasiado importante de su constituyente más volátil, en general 70°C.

Los revestimientos aplicados sobre su substrato son reticulados y endurecidos bajo irradiación, preferentemente por un haz de electrones cuya energía está
20 comprendida entre 0,1 y 4 millones de electrón-voltios. La energía de los electrones es función al mismo tiempo de la incidencia del haz de electrones, de la distancia entre su salida del aparato de irradiación y el revestimiento a endurecer, así como del espesor de éste.

25 Es preferible aplicar el revestimiento sobre el substrato en una capa de espesor uniforme comprendido entre 10 y 500 μ , según la naturaleza de este substrato y la utilización final a la que se destina el producto que comprende el revestimiento.

30 La intensidad de la radiación está comprendida

11.2.70.

17 FEB 1970



generalmente entre 0,1 y 100 Mrad/segundo, recibiendo el revestimiento una dosis total comprendida entre 0,1 y 100 Mrad., preferentemente entre 1 y 15 Mrad aproximadamente.

5 El término "rad.", tal como se utiliza aquí, designa la dosis de radiación que conduce a la absorción de una energía de 100 ergios por gramo de sustancia absorbente que constituye el revestimiento.

10 Los revestimientos obtenidos por el procedimiento conforme al invento, presentan con relación a los revestimientos a base de poliéster hasta ahora conocidos, las ventajas:

- de poder ser endurecidos con una dosis de irradiación mucho más débil, teniendo en cuenta la mayor reactividad del poliéster de base;

15 de permitir una polimerización regular por todo el espesor de la capa, lo cual conduce a una buena adherencia del revestimiento sobre su substrato;

de presentar una resistencia aumentada a la intemperie.

20 Los barnices y pinturas obtenidos por el procedimiento conforme al invento son particularmente apropiados para servir de revestimientos protectores para exteriores sobre madera y sobre metal.

25 Se van a describir, a título no limitativo, dos ejemplos de puesta en práctica del procedimiento conforme al invento.

Ejemplo 1.

30 Se efectúa una puesta a ebullición en fusión de 200 g de anhídrido ftálico, 100 g de anhídrido maleico y 400 g de glicerina, bajo atmósfera de nitrógeno. La tem

11.2.70.

375935



peratura de la reacción está comprendida entre 170 y 200°C.

5 Después de 1 hora y 30 minutos, se destila bajo vacío con el fin de extraer el alcohol que no ha reaccionado.

10 Se efectúa a continuación la esterificación de los grupos hidroxilo libres con 200 g de ácido metacrílico, en presencia de 0,15% de hidroquinona en xileno a 140°C, durante 4 horas, bajo atmósfera de nitrógeno. Se separa del xileno el poliéster insaturado modificado por destilación bajo vacío.

Se añade al poliéster así modificado 10% de estireno y 10% de acrilato de etilo.

15 El barniz así obtenido es aplicado sobre paneles de madera y de metal. La copolimerización y el secado se efectúan bajo irradiación con un haz de electrones con una energía de 500 KeV. La dosis de irradiación es de 3 Mrad. y la intensidad de irradiación es de 0,5 Mrad/segundo.

20 EJEMPLO 2.

Se prepara una resina de poliéster a partir de los productos siguientes: 118,4 partes de anhídrido ftálico, 141,5 partes de ácido succínico y 184 partes de glicerina.

25 Se calienta durante 3 horas a 165-170°C bajo atmósfera de nitrógeno. Los productos que no han reaccionado son extraídos bajo vacío. La modificación de la resina de poliéster se efectúa en las condiciones descritas en el ejemplo 1.

30
11.2.70.

Se fabrica una pintura moliendo en un molino

375935



de bolas durante 16 horas, 80% de resina, 8% de estireno y 12% de óxido de titanio. Este producto es regulado en cuanto a la viscosidad añadiendo 15% de estireno a la mezcla precedente. La pintura aplicada sobre un panel de metal o de hormigón es irradiada bajo un haz de electrones de una energía de 500 KeV por una dosis de 4 Mrad. con una intensidad de 0,5 Mrad. por segundo. Se obtiene un revestimiento seco y de buena adherencia.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 31 de Enero de 1.969, bajo el número EN 6902225, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento de recubrir superficies por medio de barnices, pinturas y enlucidos a base de poliésteres modificados, endurecibles bajo irradiación, caracterizado porque comprende la preparación de un poliéster saturado o insaturado, la esterificación de una parte o de la totalidad de los grupos hidroxilo que quedan en la cadena del poliéster con ácidos monocarboxílicos insaturados, la mezcla del poliéster así modificado con uno o va-

11.2.70.

375935



rios monómeros vinílicos copolimerizables bajo la acción de radiaciones ionizantes, añadidos en una proporción ponderal comprendida entre 10 y 60%, la aplicación de la mezcla sobre la superficie a revestir, en una capa de espesor comprendida entre 10 y 500 micras, la copolimerización del poliéster modificado con el o los monómeros y el secado de dicho recubrimiento bajo la acción de radiaciones ionizantes, con una dosis comprendida entre 1 y 15 Mrad.

5
10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliésteres son obtenidos por esterificación de diácidos alifáticos saturados o insaturados o anhídridos correspondientes por los polialcoholes.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliésteres son obtenidos por esterificación de diácidos cíclicos alifáticos con polialcoholes.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque los polialcoholes son elegidos del grupo constituido por el glicerol; el trimetilolpropano y el pentaeritritol.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los pesos moleculares del poliéster están comprendidos entre 1000 y 15000.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la esterificación de los grupos hidroxilo libres restantes de la cadena de poliéster, es efectuada por el ácido metacrílico.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el o los monómeros vinílicos añadidos al poliéster modificado son elegidos del grupo cons-

30

11.2.70.



tituido por el estireno y/o los ésteres acrílicos y meta-
crílicos.

5 8.- Procedimiento de recubrir superficies por
medio de barnices, pinturas y enlucidos a base de poliés-
teres modificados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 FEB. 1970

P. A.

Alberto de Eizaburu
Por Poderes

G.D.S.
11.2.70.