

P.- 43.864

B 3534.3. JCM

37 5938



17 FEB 1970

Memoria descriptiva

375938

SECRETARIA DE ECONOMIA	
REGISTRACION	
CLASE	C08 C09
SUBCLAS.	F D

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

entidad / ~~de nacionalidad~~ francesa

con domicilio en 29, rue de la Fédération, Paris, Francia.

por: "PROCEDIMIENTO DE RECUBRIMIENTO POR MEDIO DE BARNICES,
PINTURAS, ENLUCIDOS, A BASE DE RESINAS ACRILICAS"
(Clase Internacional C08f C09g)

17 FEB



El presente invento debido a Marie-Françoise Pigeon de Blin y Gilbert Gaussens se refiere a un procedimiento de revestimiento con barnices, pinturas, enlucidos a base de resinas acrílicas endurecibles bajo la acción de las radiaciones, y a los revestimientos obtenidos por aplicación de dicho procedimiento. Las superficies que pueden ser tratadas por los revestimientos conformes 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 curso de la evaporación de los disolventes;

375938

6-6-73

17 FEB



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. 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 10 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 con 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 dimensiones.

20 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 25 de las condiciones climáticas (grado higrométrico, temperatura, ventilación).

30 Los barnices pueden estar constituidos por compuestos macromoleculares, resinas previamente polimerizadas y/o por los derivados obtenidos por modificación de

17 FEB. 1970



dichos barnices por productos que poseen una o varias insaturaciones olefinicas y/o grupos radioactivables.

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.

Se conocen revestimientos a base de resinas acrílicas insaturadas. Tales resinas, después de mezcla con uno o varios monómeros vinílicos, son aplicadas en capa delgada sobre los substratos a revestir y son secados bajo la acción de las radiaciones ionizantes. Tales resinas están descritas en la patente francesa número - 1.505.415. El procedimiento de preparación de estos revestimientos es no obstante largo, y la irradiación debe efectuarse obligatoriamente bajo vacío o bajo atmósfera inerte, por ejemplo en una atmósfera de helio.

El presente invento propone un procedimiento de revestimiento de superficies, de una puesta en práctica rápida, según el cual la irradiación se efectúa en presencia de aire, lo cual, en el plano tecnológico, se traduce por una gran simplificación.

El procedimiento de revestimiento de superficies conforme al invento está caracterizado por que comprende la preparación de un aglutinante a base de resina acrílica saturada en solución en uno o varios monómeros vinílicos, la aplicación de la mezcla sobre el substrato a revestir en una capa de espesor comprendido entre 10 y 400 micras, y el secado del revestimiento por la acción de las radiaciones ionizantes en presencia de aire.

Las resinas acrílicas son preparadas por copo-

17 FEB.



limerización de monómeros acrílicos y metacrílicos, es decir a partir de ácidos monocarboxílicos monoinsaturados o de sus ésteres. Pueden citarse, a título de ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres.

5 Las resinas acrílicas tienen pesos moleculares comprendidos generalmente entre 3000 y 1.000.000.

En una variante de realización del invento, la resina es preparada a partir de monómeros acrílicos y metacrílicos y de monómeros vinílicos no acrílicos. Puede
10 citarse como ejemplo estireno-ácido acrílico-ácido metacrílico o sus ésteres, o también acetato de vinilo-ácido acrílico-ácido metacrílico o sus ésteres. Tales resinas contienen de 50 a 70% en peso de derivados acrílicos y de 30 a 50% en peso de monómeros vinílicos no acrílicos.

15 En un primer modo de realización del invento, el aglutinante está en solución en uno o varios de los monómeros vinílicos presentes en la mezcla de partida.

En un segundo modo de realización del invento, se añaden al aglutinante uno o varios monómeros vinílicos
20 en una proporción ponderal comprendida entre 20 y 70%. Pueden citarse, como ejemplos de monómeros vinílicos, estireno, ácido acrílico y ácido metacrílico y sus ésteres.

Según una disposición particular del invento, puede ser ventajoso añadir a la mezcla de aglutinante
25 (resina acrílica)-monómeros vinílicos monoinsaturados, monómeros vinílicos difuncionales o trifuncionales o sus mezclas. Puede citarse, como ejemplo de monómero difuncional, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butano y, como ejemplo de monómero trifuncional, triacrilato de trimetilolpropano,
30

14.2.70

375938



17 FEB 1970

trimetacrilato de trimetilolpropano.

Estos monómeros difuncionales o trifuncionales o sus mezclas son añadidos en una proporción ponderal comprendida entre 0,5 y 10%, y tienen como papel facilitar la reticulación de la mezcla de resinas acrílicas-monómeros vinílicos. Permiten reducir la dosis de radiación en Mrad necesaria para la insolubilización total del revestimiento irradiado en disolventes tales como tolueno, o metil-etil-cetona.

Los revestimientos pueden ser aplicados por técnicas clásicas, con pincel (a la brocha), con rodillo, por rociado, al temple, por pulverización con pistola en frío o en caliente, sin aire comprimido, o por el método normalmente designado por procedimiento en cortina, regulando la viscosidad y las características eléctricas de manera apropiada.

La solución que contiene la resina o la mezcla de resinas debe tener una viscosidad suficientemente baja para permitir una aplicación rápida en espesor regular, y suficientemente elevada para que se mantenga una capa de 400 μ sin desintegrarse o desmoronarse.

La viscosidad del revestimiento es regulada haciendo variar el peso molecular de la resina acrílica saturada que sirve de aglutinante, y/o haciendo variar la concentración relativa del aglutinante en el o los monómeros vinílicos.

Los revestimientos son endurecidos preferentemente a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente (20°C) y la temperatura a la que comienza una evaporación demasiado importante de su constituyente más vo-

7 FEB.



látil, en general 70°C.

Los revestimientos pueden ser aplicados sobre un substrato y ser reticulados sobre éste con ayuda de radiaciones ionizantes, preferentemente un haz de electrones cuya energía está comprendida entre 0,1 y 4 millones de electron-voltios. La energía de los electrones es función al mismo tiempo de la incidencia del haz de electrones, de la distancia existente entre su salida del aparato de irradiación y el revestimiento a endurecer, así como del espesor de éste.

Es preferible aplicar el revestimiento sobre el substrato en una capa de espesor uniforme comprendido entre 10 y 400 μ , según la naturaleza de este substrato y la utilización final a la que se le destine el producto que comprende el revestimiento.

La intensidad de la radiación está comprendida generalmente entre 0,1 y 100 Mrad./segundo, recibiendo el revestimiento una dosis total comprendida entre 0,1 y 100 Mrad., preferentemente entre aproximadamente 1 y 25 Mrad.

El término "Mrad.", 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.

El procedimiento de revestimiento de superficies por resinas acrílicas saturadas conforme al invento presenta, con relación a los procedimientos hasta ahora conocidos, las ventajas:

de una síntesis simplificada de los barnices o pinturas;

de irradiación en presencia de aire obteniendo

14.2.70

375938

17 FEB. 1970



superficies secas al tacto.

Se van a describir, a título no limitativo, algunos ejemplos de puesta en práctica del procedimiento conforme al invento. En los ejemplos 1 a 4, el aglutinante está en solución en uno o varios de los monómeros vinílicos presentes en la mezcla de partida. En el ejemplo 5, se solubiliza el aglutinante en un monómero vinílico.

Ejemplo 1. - Se prepara una resina acrílica utilizable como barniz o vehículo para pinturas a partir de los monómeros siguientes: metacrilato de metilo 50 partes o sea 1,125 kg; acrilato de etilo 50 partes o sea 1,125kg;

Se añaden a los monómeros acrílicos 1.000 ppm. de hidroquinona y 1% en peso de laurilmercaptano. La mezcla es agitada bajo nitrógeno, se introducen, al mismo tiempo que se calienta, 200 ml de mezcla de los monómeros precedentes que contiene 22,5 g de azo-bis-isobutironitrilo. La mezcla es llevada a 70°C durante 1 hora y 30 minutos. La viscosidad de la mezcla así obtenida está comprendida entre 2 y 3 poises.

El barniz así obtenido es aplicado sobre paneles de madera y de metal y es irradiado bajo haz de electrones en las condiciones siguientes:

-energía de los electrones: 500 KeV; intensidad: 1,9 Mrad./segundo; dosis: 3 Mrad.; velocidad de paso: 2,4 cm. por segundo; atmósfera: aire; espesor del revestimiento: 40 micras.

El revestimiento obtenido está seco al tacto y presenta una dureza Persoz de 200 s. y un índice de Erichsen superior a 100. El índice de Persoz se mide por ensayos de dureza pendular y se expresa en segundos (N. F. T

17 FEB.



30.016). El índice Erichsen determina la aptitud del revestimiento para la embutición (N.F. T. 30.019).

5 Ejemplo 2.- Se prepara un barniz como precedentemente y, a 100 partes de este producto, se añaden 2 partes de dimetacrilato de etilen-glicol. Se irradia un revestimiento de 40 micras de espesor, con una intensidad de 0,25 Mrads./segundo en una dosis de 6 Mrad. en presencia de aire. Se obtiene un revestimiento seco al tacto y que presenta una dureza Persoz de 212 y un índice de Erichsen de 40.

10 Ejemplo 3.- Se prepara un barniz como en el Ejemplo 1 a partir de los monómeros siguientes: 50 partes de metacrilato de metilo y 50 partes de acrilato de isobutilo.

15 El barniz así obtenido es aplicado sobre paneles de metal y es irradiado bajo haz de electrones en las condiciones siguientes:

20 Energía de los electrones: 500 KeV; intensidad: 0,12 Mrad./segundo; dosis: 4 Mrad.; atmósfera: aire; espesor del revestimiento: 35 micras.

 El revestimiento obtenido tiene una dureza Persoz de 180, y un índice de Erichsen de 100.

25 Ejemplo 4.- Se añaden a 100 partes del barniz obtenido en el Ejemplo precedente, 2 partes de dimetacrilato de etilenglicol. Un revestimiento de 35 micras irradiado en las mismas condiciones proporciona una dureza Persoz de 230 y un índice de Erichsen de 100.

30 Ejemplo 5.- Se prepara un aglutinante para pintura solubilizando un copolímero acrílico de peso molecular elevado, 1.000.000, obtenido a partir de metacrilato



17 FEB. 1970

de metilo y de acrilato de butilo, en metacrilato de metilo. Composición del barniz 30/70.

5 El barniz así obtenido es aplicado sobre paneles de metal y es irradiado bajo haz de electrones en las condiciones siguientes:

Energía de los electrones: 500 KeV; intensidad: 0,8 Mrad./segundo; atmósfera: aire; espesor del revestimiento: 60 micras.

10 Los resultados obtenidos están dados en la tabla siguiente:

Dosis (Mrad.)	Dureza (al lápiz)	Adherencia	Indice Erichsen	Resistencia al impacto kg. cm.
1,2	9 H	TB	25	60
1,6	10 H	TB	25	50
2,2	10 H	TB	18	40

15 Los ensayos de dureza se efectúan por comparación con la dureza al lápiz.

Los ensayos de adherencia se efectúan con un peine metálico, con paso de 1 mm., estriando el revestimiento hasta el substrato por dos pasadas superpuestas y cruzadas. Se determinan una serie de pequeños cuadrados que no deben desprenderse o desmenuzarse.

La resistencia a los impactos es determinada por caída de una masa desde una altura previamente determinada, y se expresa en kg. cm.

25 Ejemplo 6.- Se prepara una pintura moliendo en un molino de rodillos durante 24 horas, 30% de óxido de titanio en 70% de la mezcla definida en el Ejemplo 1.

La pintura es extendida sobre un substrato de metal en una capa con un espesor de 40 micras. El revestimiento es irradiado en las condiciones definidas en el

17 FEB



Ejemplo 1. Se obtiene un revestimiento que presenta un índice Persoz de 240 s. y está seco al tacto.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 31 de Enero de 1969, bajo el número EV 6902225 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes.

15 1ª.- Procedimiento de recubrimiento por medio de barnices, pinturas, enlucidos, a base de resinas acrílicas, endurecibles bajo la acción de radiaciones, caracterizado porque comprende la preparación de un aglutinante a base de resina acrílica saturada, en solución en uno o varios monómeros vinílicos, la aplicación de la mezcla sobre el soporte a recubrir, en una capa de espesor comprendido entre 10 y 400 micras, y el secado de recubrimien
20 to por acción de radiaciones ionizantes en presencia de aire.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina acrílica es obtenida por copolimerización de ácidos monocarboxílicos, monoinsaturados o de sus ésteres.

Handwritten signature and date: 14.2.70



3º.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el ácido monocarboxílico monoinsaturado es el ácido acrílico.

5 4º.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el ácido monocarboxílico monoinsaturado es el ácido metacrílico.

10 5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque los ésteres del ácido acrílico son elegidos del grupo constituido por acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de isobutilo, y acrilato de heptilo.

15 6º.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 4, caracterizado porque los ésteres del ácido metacrílico son elegidos del grupo constituido por metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexilo y metacrilato de heptilo.

20 7º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina acrílica tiene un peso molecular comprendido entre 3000 y 1.000.000.

25 8º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante es preparado a partir de monómeros acrílicos y metacrílicos y de monómeros vinílicos no acrílicos.

30 9º.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el monómero vinílico no acrílico es el acetato de vinilo.

10º.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el monómero vinílico no acrílico es el estireno.

11º.- Procedimiento según la reivindicación 8,

17 FEB



caracterizado porque el aglutinante contiene del 50 al 70% en peso de derivados acrílicos, y del 30 al 50%, en peso, de monómeros vinílicos, no acrílicos.

5 12^o.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade a la resina acrílica saturada uno o varios monómeros vinílicos, en una proporción en peso comprendida entre el 20 y el 70%.

10 13^o.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el o los monómeros vinílicos añadidos a la resina acrílica, son elegidos del grupo constituido por estireno, acrilamida, acrilonitrilo, acetato de vinilo y los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico.

15 14^o.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade a la resina acrílica saturada, en solución en uno o varios monómeros vinílicos, monómeros vinílicos di- o trifuncionales, o su mezcla en una proporción en peso comprendida entre 0,5 y 10%.

20 15^o.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque los monómeros vinílicos y funcionales son elegidos del grupo constituido por diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1-3-butano.

25 16^o.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque los monómeros vinílicos trifuncionales son elegidos del grupo constituido por triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano.

30 17^o.- Procedimiento de recubrimiento por medio de barnices, pinturas, enlucidos, a base de resinas acrílicas.

14.2.70

375938

17 FEB.



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

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

Madrid, 17 FEB. 1970

P.A. Alberto de Elzaburu
Por Poderes

375938