

378484



378484

SECCION TECNICA
COMERCIALIZACION S.R.L.
CLASE <u>B21</u>
SUBCLASE <u>M</u>

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años se solicita a favor de la firma Glasurit-
Werke M. Winkelmann AG., de nacionalidad alemana, con domicilio
Neumarkt 30, Hamburg-Wandsbek (República Federal Alemana), y
que ha de recaer sobre: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
5 RECUBRIMIENTOS SOBRE MADERAS MEJORADAS, CHAPEADAS O SIN CHAPEAR".

=====

Memoria Descriptiva

El registro de la Patente de Invención que se solicita
tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en todo el
territorio nacional y sus posesiones de un procedimiento para
la obtención de recubrimientos sobre maderas mejoradas, chapea-
10 das o sin chapear, conforme se describe a continuación.

378484



Los materiales de recubrimiento a base de poliésteres que, como es sabido, contienen poliésteres no saturados como componente más importante, han alcanzado una gran significación en la técnica. La bibliografía muy vasta que se ocupa de la composición, la aplicación y la tecnología de los materiales de revestimiento a base de poliésteres, se ha resumido, entre otros, en los tratados generales "Polyesters and their Applications" (Bjorksten, Tovey, Harker und Henning, Nueva York, Reinhold Publishing Corporation, 1956) y "Polyester Resins" (Lawrence, Nueva York, Reinhold Publishing Corporation, 1960).

Mediante la adición de activadores apropiados, y tal como es conocido, se puede llevar a cabo el endurecimiento, iniciado mediante peróxidos en calidad de endurecedores, a temperaturas ambiente corrientes, sin necesidad de aportación externa de calor. Los endurecedores y activadores empleados tienen desde luego que estar ajustados entre sí a este particular.

Es conocido asimismo el endurecer los revestimientos de poliéster y los emplastes mediante radiación con luz ultravioleta. En esta reacción fotoquímica de endurecimiento se suprime en principio el endurecedor de peróxido, así como el activador de cobalto. En su lugar se utiliza un sensibilizador de acción fotoquímica. Este sensibilizador origina, bajo la acción de los rayos ultravioleta, un desdoblamiento de radicales, con lo que se inicia una polimerización de toda la capa de poliéster. Los rayos ultravioleta empleados a este fin se generan por lo general mediante lámparas de alta o baja presión, o bien por medio de tubos fluorescentes superactínicos. Los procedimientos conocidos de endurecimiento por rayos ultravioleta han sido recopilados en la disertación "Die Lichthärtung von Polyester-Lacken" (Eugen Richter, Moderne Holzverarbeitung, cuaderno 10, 1968, hojas 604-606).

378484



5 A diferencia de lo que ocurre cuando el endurecimiento de los revestimientos de poliésteres no saturados es originado por peróxidos, comienza aquí el curso del endurecimiento preferentemente desde afuera hacia adentro, es decir, que principia en la capa exterior, prosiguiendo hacia abajo, en dirección a la madera. La capa interior, adherida sobre la madera, no se endurece por consiguiente hasta algo más tarde.

10 El endurecimiento de capas de poliéster mediante rayos ultravioleta tiene muchas ventajas. No obstante adolece de toda una serie de deficiencias, que hasta ahora se oponen a su aplicación técnica en gran escala. Así, por ejemplo, la adherencia de los revestimientos de poliéster endurecidos por rayos ultravioleta sobre las maderas tratadas y sobre las chapas de madera, es peor que la obtenida en las capas de poliéster endurecidas mediante peróxidos.

15 Otro inconveniente estriba en que las maderas barnizadas en color oscuro, tales como, por ejemplo, la madera de sapeli, la caoba, el nogal, el macoré u otras maderas de poro basto, se convierten grisáceas.

20 Este color grisáceo, especialmente desagradable, es originado por la reacción de polimerización discurrante desde la superficie exterior hacia adentro, en combinación con la conocida contracción de volumen de las masas de poliéster fotosensibilizadas al polimerizarse, debido a que esta masa de poliéster es arrancada de los poros de la madera como consecuencia del proceso de endurecimiento.

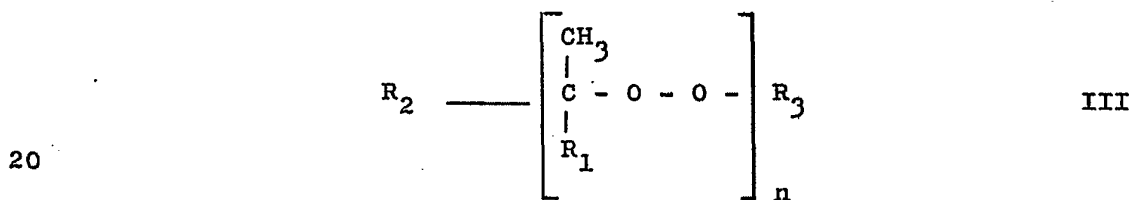
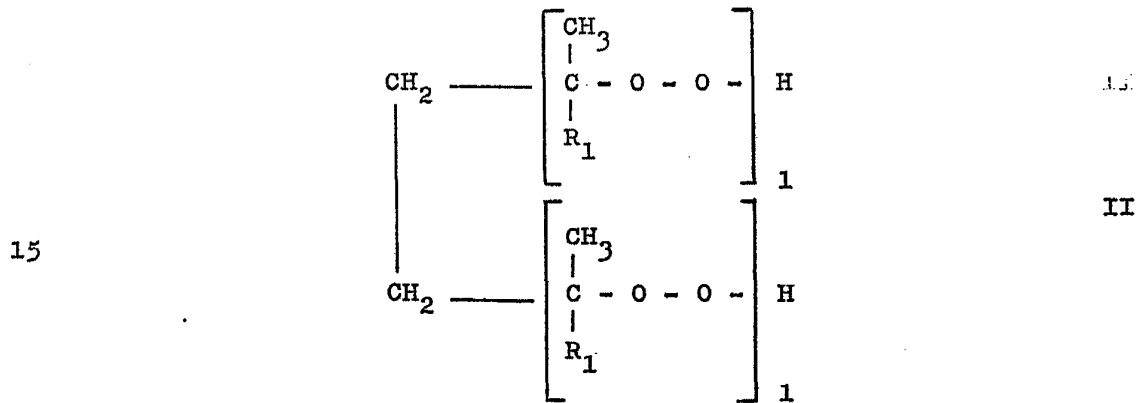
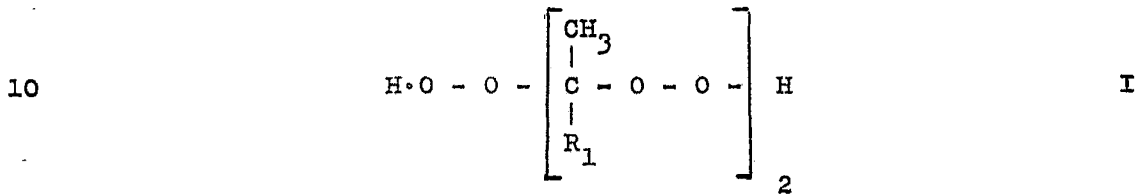
25 Ante la natural sorpresa se ha descubierto ahora que estos inconvenientes no se presentan en un procedimiento de dos etapas para la elaboración de revestimientos de poliéster mediante la aplicación de una capa de imprimación y una capa de reves-

30

378484



timiento, y su endurecimiento mediante la acción de rayos ultra-
 violeta, procedimiento que está caracterizado por el hecho de
 aplicarse una capa de imprimación que, en calidad de activador,
 contiene metales del cuarto periodo del Sistema Periódico en
 forma de sus sales, y porque sobre la capa de imprimación se
 aplica una capa de poliéster fotosensibilizada que, como catali-
 zador, contiene adicionalmente compuestos de peróxidos correspon-
 dientes a las fórmulas



en las que R₁ representa un radical hidrocarburo alifático de
 cadena recta, que puede estar ramificado por sustituyentes al-
 cohilos, R₂ un grupo metilo o un radical fenilo, y R₃ un átomo de
 H, un radical alifático o mixto alifático-aromático de cadena ra-
 mificada con sustituyentes alcohilos en la cadena alifática, o
 bien también un radical acilo de un ácido carboxílico alifático

25

378484



sustituido por radicales alcoholos en la cadena.

Los compuestos contenidos en la combinación de la capa de imprimación y la capa de revestimiento conforme a la técnica del procedimiento en calidad de activadores y catalizadores, están acoplados entre sí.

5

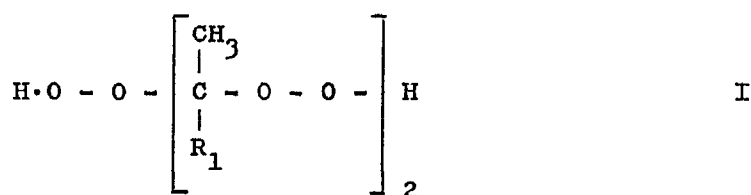
Entre los activadores en el sentido del presente invento figuran los metales del cuarto periodo del Sistema Periódico de los elementos, en especial los metales del subgrupo con los números de orden 21 a 30, en forma de sus sales solubles en agua o disolventes orgánicos. Apropriados preferentemente son todos los compuestos metálicos en los que los metales del cuarto periodo se hallan presentes en forma de una valencia más alta. Especialmente eficaz, y preferido como metal, es el vanadio. Una sal de vanadio apropiada es, por ejemplo, el vanadil-paratoluolsulfonato. Los compuestos metálicos empleados como activador en la imprimación se hallan presentes en una cantidad tal, que con relación al metal existe una cantidad de 0,02 % hasta 0,06 %.

10

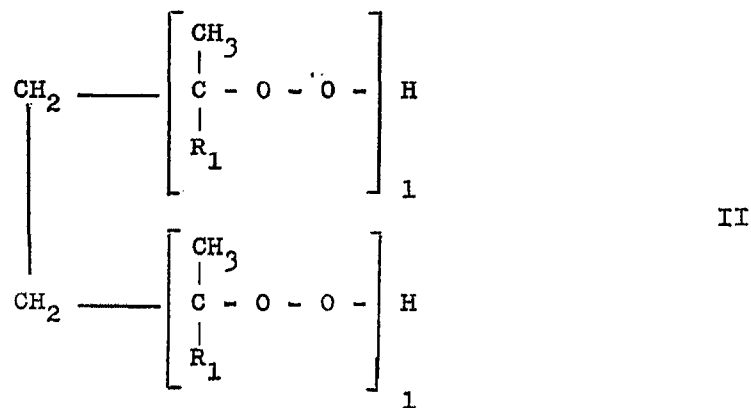
15

Los catalizadores adicionales, que han de ser empleados siempre en combinación con los metales del cuarto periodo, son compuestos peroxídicos correspondientes a las fórmulas

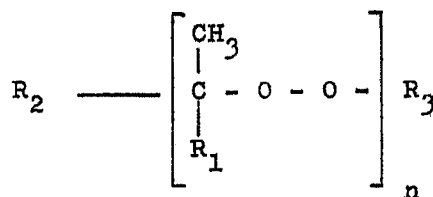
20



25



- 6 -
378484



III

En estas fórmulas significan:

- 5 R_1 , un radical hidrocarburo alifático de cadena recta o ramificada;
- R_2 , un radical metilo o fenilo, y
- 10 R_3 , un átomo H, un radical hidrocarburo alifático de cadena ramificada, un radical hidrocarburo mixto alifático-aromático con sustituyentes alcoholos en la cadena alifática, o bien un radical acilo de un ácido carboxílico alifático sustituido en la cadena por radicales alcoholos;
- n , los números 1 ó 2.
- 15 Ventajosamente se emplean peróxidos de las fórmulas I, II y III, que sean solubles en la masa de revestimiento de poliéster. Se obtienen por los métodos conocidos, que no se reivindican aquí. Son apropiados, por ejemplo, el metilisobutilcetoperoxido, el 2,5-dimetilhexan-2,5-dihidroperoxido, el butilhidroperoxido terciario, el cumolhidroperoxido, el butilhidroperoxido di-terciario, el butilcumilperóxido terciario, el dicumilperóxido y el butilperisononato terciario.
- 20 Una combinación muy ventajosa entre compuestos metálicos del cuarto periodo y peróxidos de las fórmulas I, II o III, es el vanadio en forma de sus sales, junto con cumolhidroperoxido. Esta combinación despliega sorprendentemente una acción potencial manifiesta, que no solamente impide que los poros de la madera tratada se conviertan grisáceos, sino que además mejora a la vez sustancialmente la unión entre la madera y el barniz. Aparte de
- 25
- 30 éste, el revestimiento de poliéster adquiere una consistencia

378484



mejor con relación a un poliéster usual conocido, endurecido mediante rayos ultravioleta.

Así, por ejemplo, bastan ya adiciones de tan sólo 0,02 % hasta 0,06 %, calculadas como metal, en la imprimación lista para el tratamiento, y de 1,5 hasta 3,5 % en la masa de revestimiento de poliéster.

Resulta sorprendente asimismo el que el efecto se produzca únicamente cuando los compuestos metálicos se encuentran en la capa de imprimación que se encuentra en contacto directo con la madera tratada. No se produce ningún efecto, cuando el peróxido se halla en la capa de imprimación, y los compuestos metálicos en la capa de poliéster situada encima y que ha de ser endurecida mediante rayos ultravioleta. Es condición previa para que se produzca el efecto del sistema catalizador, el que el metal se encuentre siempre en la capa que está en contacto con la madera tratada, mientras que el peróxido debe hallarse en la capa de encima, que se endurece mediante los rayos ultravioleta.

La imprimación puede estar constituida a base de poliésteres no saturados, pero que aquí deben estar exentos de monómeros copolimerizables, tal como el estirolo. Ahora bien, puede contener también otras resinas sintéticas cualesquiera o nitrocelulosa en calidad de aglutinante. Tratándose de maderas barnizadas en color oscuro, no está por lo general pigmentada. No obstante puede contener también negro de humo y/o colorantes solubles, con lo que la imprimación ejerce también una acción de barnizado y colorante sobre la madera tratada. Puede ajustarse cualquier tonalidad oscura de barniz que se desee. Gracias a esta medida se ahorra una etapa de trabajo, suprimiéndose el empleo especial de un barniz determinado, lo que representa un gran progreso técnico.

378484



La imprimación se aplica sobre la pieza de trabajo a recubrir mediante colada, a pistola o por barnizado. La capa de imprimación se seca al aire. No obstante puede secarse también de manera acelerada a temperaturas más altas, de entre 20° y 100°C. La cantidad a aplicar es pequeña; es de aproximadamente 20 g/m² y, a ser posible, no debe sobrepasar 30 g/m². Como masas de revestimiento de poliéster que se aplican sobre la capa de imprimación, no son apropiados únicamente los barnices de poliéster, sino también cualquier otro material incoloro de revestimiento de poliéster, tales como, por ejemplo, rellenos de colada incoloros o materiales laminables. El revestimiento se obtiene mediante laminación, inyección o colada. Por lo general se aplican en el curso de un procedimiento 400 hasta 600 g de material de poliéster por cada m², con preferencia alrededor de 400 g/m². El endurecimiento del sistema tiene lugar mediante luz ultravioleta. El óptimo de energía de radiación oscila dentro de la gama de 350 a 380 nanómetros.

Las partes citadas de los ejemplos siguientes son partes en peso. Para la puesta en práctica de los ejemplos se emplea en todos los casos descritos más abajo, para la capa de revestimiento, una mezcla de barnices de poliéster a base de 55 partes de un poliéster no saturado con un índice de acidez de 45 (que se ha obtenido de la manera usual, a partir de dos moléculas de ácido maleico, una molécula de ácido ftálico y 3,2 moléculas de 1,2-propilenglicol, y estabilizado mediante la adición de 0,02 partes de hidroquinona), 45 partes de estírol, 0,1 partes de parafina, y que ha sido activada mediante partes pequeñas de un estabilizador ultravioleta. Esta mezcla de barnices se denomina en los ejemplos abreviadamente " barniz de poliéster ".



378484

Ejemplo 1

Sobre una placa de madera provista de una chapa de macoré o caoba y que ha sido barnizada en color castaño oscuro, se aplica a rodillo, con una máquina barnizadora de rodillos, una imprimación de la siguiente composición:

5

30 partes de una solución muy viscosa de nitrocelulosa en butilacetato, al 10 %,

10

3 partes de una resina cetónica corriente en el comercio (mezcla de resinas a base de ciclohexanona y metilciclohexanona),

4 partes de una solución de vanadin-para-toluolsulfonato en una mezcla de isopropanol-xilol, con un contenido de metal de 1 %,

63 partes de butilacetato.

15

Al cabo de un tiempo de secado de 1 minuto a 40°C, se aplica el barniz de poliéster mediante rodillo, a pistola o por colada. Al barniz se le habían agregado 4 partes de cumolhidroperóxido en forma de una mezcla al 70 % en una mezcla de alcohol, cetona y cumol. Se aplicaron 400 g/m² de barniz de poliéster. El endurecimiento mediante luz ultravioleta tuvo lugar en dos etapas. Después de un tiempo de evaporación de aproximadamente 2 minutos, el recubrimiento fué irradiado, en una primera etapa, durante 2 a 3 minutos con una lámpara de baja presión o con un tubo fluorescente. A continuación se siguió irradiando durante 15 a 30 segundos con una lámpara de mercurio de alta presión.

25

Se produjo un revestimiento endurecido de poliéster, libre de fenómenos de agrisamiento y que presenta una adherencia excelente. El estado después de apomazar y pulir con disco de paño, es excelente.



378484

Ejemplo 2

Se trabaja de manera análoga al ejemplo 1, En la imprimación, exclusivamente, se emplea sulfato de cobre como activador, en lugar del compuesto de vanadio. El resultado es el mismo que en el ejemplo 1.

5

Ejemplo 3

Se trabaja lo mismo que en el ejemplo 1, a diferencia exclusivamente de que en lugar del compuesto de vanadio se utiliza octoato de calcio en la imprimación, mientras que al barniz de poliéster se le agrega dibutilhidroperóxido terciario. También aquí resulta, después del endurecimiento con luz ultravioleta, una capa de poliester que no presenta fenómenos de agrisamiento y que, después del apomazado y pulido con disco de paño, ofrece un buen estado.

10

15

Ejemplo 4

Se trabaja de manera análoga al ejemplo 1. En lugar del compuesto de vanadio se utiliza en la imprimación CrCl_3 , y en lugar del cumolhidroperóxido, se utiliza en el barniz de poliéster butilperisononanoato terciario. Después de endurecer con luz ultravioleta, se ha producido una capa de poliéster que no presenta fenómenos de agrisamiento y que, después de apomazarse y pulirse con disco de paño, presenta un buen estado de la superficie, con adhesión excelente sobre la madera tratada.

20

Ejemplo 5

Sobre una placa de virutas de madera provista de una chapa de madera de nogal, se aplica a rodillo, con ayuda de una máquina barnizadora de rodillos, una imprimación de la composición siguiente:

25

40 partes de una solución al 70 % de resina de poliéster en butilacetato (la resina de poliéster es un

30

378484



- 5 poliéster no saturado con un índice de ácido de 45, que se obtiene de la manera usual a partir de dos moléculas de ácido maléico, una molécula de ácido ftálico y 3,2 moléculas de 1,2-glicol propilénico);
- 4 partes de una solución de vanadin-para-toluolsulfonato en una mezcla de isopropanol-xilol, con un contenido de metal de 1 %;
- 4 partes de negro de humo;
- 10 23 partes de glicol metílico;
- 23 partes de alcohol etílico;
- 6 partes de colorantes castaños de neozapón.

15 Al cabo de un tiempo de secado de 2 minutos a 50°C, se sigue trabajando de la manera que ha sido descrita en el ejemplo 1. La capa de poliéster producida después del endurecimiento con luz ultravioleta, está exenta de fenómenos de agrisamiento y, después de apomazada y pulida con disco de paño, presenta un estado excelente y una buena adherencia sobre la placa de virutas de madera.

20

NOTA DE REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva invención a favor de la firma Glasurit-Werke M. Winkelmann AG., con domicilio en Neumarkt 30, Hamburg-Wandsbek (República Federal Alemana), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

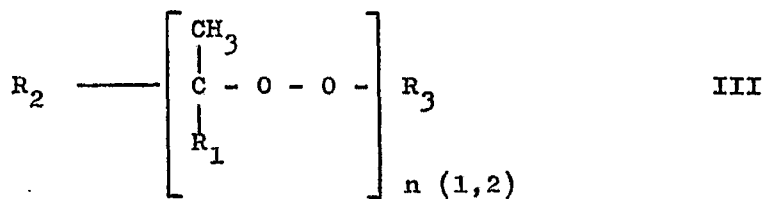
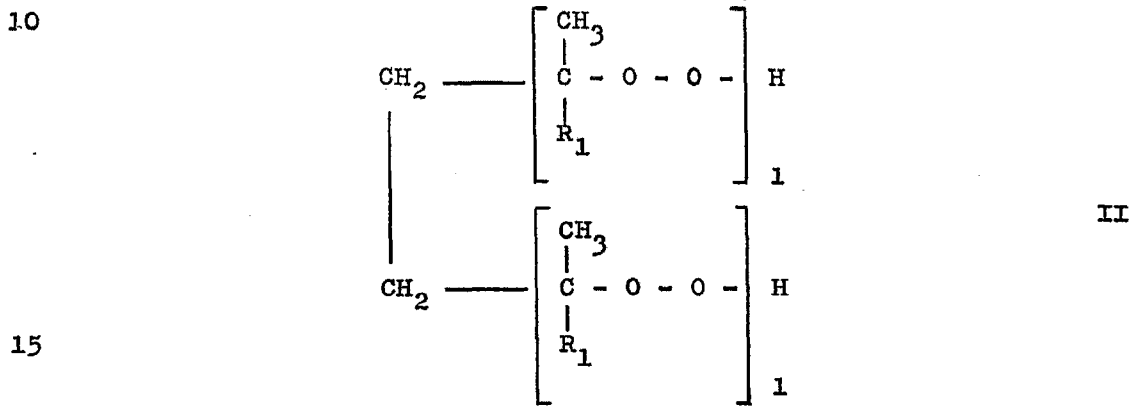
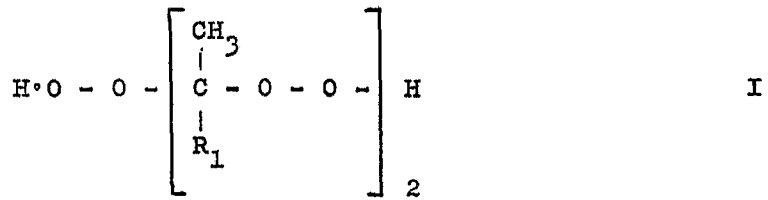
25

PRIMERA.- Un procedimiento para confeccionar recubrimientos sobre maderas mejoradas, chapeadas o sin chapear, mediante la aplicación de una imprimación y una masa de revestimiento de poliéster fotosensibilizada, y endurecimiento mediante la acción de rayos ultravioleta, caracterizado en que se aplica una imprimación

378484



que, en calidad de activador, contiene metales del cuarto periodo del Sistema Periódico en forma de sus sales, y en que sobre la capa de imprimación se aplica una masa de revestimiento de poliés-
 5 ter fotosensibilizada que, como catalizador, contiene, adicionalmente, por lo menos un compuesto peroxídico que se corresponde con las fórmulas



20 en las que R₁ representa un radical hidrocarburo alifático de cadena recta, que puede estar ramificado por sustituyentes alco-
 híos, R₂ un grupo metilo o un grupo fenilo, R₃ un átomo H, un radical hidrocarburo alifático de cadena ramificada, un radical hidrocarburo mixto alifático-aromático con sustituyentes alcohí-
 25 los en la cadena alifática, o bién un radical acilo de un ácido carboxílico sustituido en la cadena por radicales alcohíos, mientras que n representa el número 1 ó 2.

378484



SEGUNDA.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación primera, caracterizado porque en calidad de activadores se emplean en la imprimación los metales del cuarto período del Sistema Periódico, de una valencia superior.

5 TERCERA.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado en que en calidad de activadores se emplean en la imprimación los metales del subgrupo del cuarto periodo del Sistema Periódico, en forma de sus sales.

10 CUARTA.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado en que, en la imprimación, se emplean en la proporción de 0,02 a 0,06 % en peso, metales del cuarto periodo del Sistema Periódico, y en la masa de revestimiento de poliéster de 1,5 a 3,5 % en peso de peróxido.

15 QUINTA.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones primera a cuarta, caracterizado porque la imprimación no contiene pigmentos.

SEXTA.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones primera a cuarta, caracterizado porque la imprimación contiene adicionalmente negro de humo y/o colorantes solubles.

20 SEPTIMA.- " UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS SOBRE MADERAS MEJORADAS, CHAPEADAS O SIN CHAPEAR ".

Tal y como se deja descrito en la memoria precedente, que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

25

Madrid, 10 de Abril de 1.970

P.A. de Glasurit-Werke M. Winkelmann
AG.

Victor Gil Vega