



386701

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>5</u>

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años se solicita a favor de Glasurit-Werke M. Winkelmann Aktiengesellschaft, de nacionalidad alemana domiciliada en Hamburg-Wandsbek (Alemania), y que ha de recaer sobre " PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER RECUBRIMIENTOS PIGMENTADOS".

=====

Memoria Descriptiva.

El registro de patente de invención que se solicita tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en todo el territorio nacional y plazas de soberanía, de un pro-



2.4

cedimiento para endurecer recubrimientos pigmentados, conforme se describe a continuación.

5 La presente solicitud se refiere a un procedimiento para endurecer estratificaciones y recubrimientos pigmentados con rayos electromagnéticos, que está caracterizado por el hecho de que se aplican radiaciones emitidas por una lámpara de vapor de mercurio de alta presión en calidad de fuente emisora sobre estratificaciones y revestimientos que contienen resinas sintéticas polimerizables o endurecibles mediante condensación.

10

Con ayuda de rayos ultravioleta pueden endurecerse revestimientos de determinados materiales de poliéster, que hayan sido enriquecidos con una adición (un sensibilizador) apropiada para este endurecimiento por rayos, especialmente sensible a tal radiación. Esos materiales de poliéster no contienen los endurecedores peroxídicos y aceleradores usuales, y representan un material puro de un solo componente. Tales sensibilizadores han sido descritos, por ejemplo, en la patente alemana n^o.1.247.024 y en la patente belga n^o. 714.605.

15

20 Por la revista "Industrie-Lackierbetrieb", Marzo 1969, páginas 85 a 91, se sabe que el problema principal en el endurecimiento con rayos ultravioleta radica en que hasta ahora únicamente pueden ser endurecidos barnices, materiales de recubrimiento, cargas o materiales para emplastecer, que sean transparentes o que, a lo sumo, estén teñidos de forma velada. Los materiales de poliéster pigmentados, por el contrario, no pueden ser endurecidos mediante la acción de rayos ultravioleta. Las estratificaciones o revestimientos permanecen blandos y pegajosos, debido a que la absorción de la radiación ultravioleta por los pigmentos impide ampliamente la

25

30



acción del sensibilizador, no produciéndose la formación de los radicales precisos para la polimerización.

Los radiadores de rayos ultravioleta, tales como lámparas superactínicas de neón y lámparas de vapor de mercurio de baja presión, son empleados en primer término para la gelificación previa de revestimientos de barniz, con el fin de eliminar las burbujitas de aire existentes en el revestimiento y hacer que la parafina existente en el barniz de poliéster pueda salir también a la superficie. La energía de radiación de estas lámparas, si bien es suficiente para la gelificación previa, en cambio no lo es para el endurecimiento total que requiere la aplicación de las radiaciones durante mucho tiempo. Un endurecimiento más rápido resulta posible con lámparas de vapor de mercurio de alta presión, que por ello son empleadas para el endurecimiento ulterior de los barnices gelificados previamente, así como el endurecimiento directo de masas de emplastecer a base de poliéster no pigmentadas, sensibilizadas a los rayos ultravioleta.

Las posibilidades de aplicación de lámparas emisoras de rayos ultravioleta en el endurecimiento de recubrimientos son tan solo escasas, habiendo quedado limitadas hasta ahora a materiales de poliéster que contuvieran sensibilizadores ultravioleta especiales.

Ante la natural sorpresa ha sido descubierto ahora un procedimiento para endurecer estratificaciones y recubrimientos pigmentados a base de, o bien resinas sintéticas endurecibles mediante condensación, o bien poliésteres insaturados y monómeros copolimerizables, que contengan adicionalmente un endurecedor peroxidico y un acelerador, mediante la acción de una radiación electromagnética, procedimiento que abre a la



lámpara de vapor de mercurio de alta presión una posibilidad técnica de aplicación más general y más amplia, en contraposición a la opinión reinante en el mundo técnico. El procedimiento está caracterizado por el hecho de que como fuente de energía para la radiación electromagnética se emplea una lámpara de vapor de mercurio de alta presión.

El procedimiento queda limitado a lámparas de vapor de mercurio de alta presión, Las demás fuentes de radiación que emiten rayos ultravioleta, tales como lámparas fluorescentes superactínicas y lámparas de vapor de mercurio de baja presión, no pueden utilizarse para el procedimiento de endurecimiento conforme a la invención.

Para la puesta en práctica del procedimiento objeto de la invención se utiliza preferentemente una lámpara de vapor de mercurio de alta presión con una envolvente de cuarzo permeable a los rayos ultravioleta o con una envolvente de cristal de cuarzo, habiendo adoptado la superficie de cuarzo o de cristal de cuarzo una temperatura de funcionamiento de mas de 400° C, si bien con preferencia de entre 600 y 900° C. Esta temperatura del cristal de cuarzo se produce en una almohada fluida vertical en las proximidades inmediatas de la lámpara de al menos 300° C, si bien con preferencia de al menos 400° C. Las lámparas de vapor de mercurio de alta presión son conocidas en la especialidad y no necesitan ser descritas con mas detalle. La radiación emitida contiene, además de la parte ultravioleta, también una radiación de onda mas larga.

Conforme a la opinión preponderante hasta ahora en los círculos competentes, únicamente podía utilizarse la lámpara de vapor de mercurio de alta presión, emisora de rayos



ultravioleta, para endurecer recubrimientos de poliéster no pigmentados y que además contuvieran un sensibilizador ultravioleta. Tanto mas sorprendente ha sido el que conforme al procedimiento de acuerdo con la invención puedan endurecerse todos los recubrimientos y estratificaciones que contengan resinas sintéticas polimerizables mediante condensación.

A partir de materiales de poliéster que contengan poliésteres insaturados y por lo menos un monómero copolimerizable no saturado α,β -olefínicamente, se obtienen estratificaciones y recubrimientos que contienen resinas sintéticas polimerizables. Tales agentes de recubrimiento son conocidos por las obras modelo "Polyesters and their Applications" (Bjorksten, Tovey, Harker y Henning, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1956) y "Polyester Resins" (Lawrence, New York, Reinhold Publishing Corporation 1960).

Los materiales de poliéster contienen usualmente endurecedores peroxídicos, aceleradores a base de sales metálicas, aceleradores a base de aminas o, eventualmente, también promotores adecuados. Se trata de materiales de dos componentes que se gelifican después de un determinado periodo de aplicación. Para prolongar el periodo de aplicación hasta varios días se endurecen por el procedimiento conforme al invento preferentemente recubrimientos de poliéster obtenidos a partir de materiales de poliéster que contienen preferentemente peróxidos con una temperatura de reacción de mas de 40°C. Tales peróxidos son, por ejemplo, el butilperoctoato terciario, el butilperisononatoterciario y el 2,5-dimetilhexan - 2,5-diperisononato. No era previsible que las capas de recubrimiento de poliéster endurecidas por el procedimiento conforme al invento no necesitasen contener el sensibilizador ultravioleta especial.



Las capas de recubrimiento de poliester endurecidas por el procedimiento conforme al invento pueden preferentemente estar también pigmentadas, es decir, que sirven como portadores de pigmentos de tipo inorgánico u orgánico y/o de materias de carga.

5 Bajo la acción de la radiación emitida por la lámpara de vapor de mercurio de alta presión se endurecen los recubrimientos pigmentados de poliester en el transcurso de pocos segundos, formando un recubrimiento en extremo duro. La película
10 tiene un buen poder cubriente, es resistente al rayado, ampliamente resistente a los disolventes y estable frente a los productos químicos.

A diferencia de esto, un barniz pigmentado de poliester que contiene endurecedores peroxídicos y un acelerador no se endurece hasta el cabo de 12 a 24 horas a temperatura ambiente.

15 El procedimiento de endurecimiento conforme al invento es aplicable también a estratificaciones y recubrimientos de poliester consistentes en al menos dos capas, una de las cuales contiene el peróxido, y la otra el acelerador. El efecto de endurecimiento se consigue en este caso del mismo modo cuando
20 la capa que contiene el peróxido no contiene ningun poliéster, sino cualquier otro aglutinante del barniz.

Las estratificaciones o revestimientos que contienen resinas sintéticas endurecidas mediante condensación, se obtienen a partir de un material de recubrimiento que precisa:

- 25 a) un ácido como catalizador del endurecimiento, o
 b) poliisocianatos para el endurecimiento.

Los dos tipos de material de recubrimiento pueden estar coloreados por pigmentos. Se ha descubierto que tales capas de recubrimiento pueden endurecerse por el procedimiento
30 conforme al invento en el transcurso de pocos segundos en forma



resistente al rayado y aptas para el apilamiento.

Venciendo los prejuicios del mundo técnico ha resultado posible por vez primera abrir por la aplicación del procedimiento según el invento una amplia posibilidad técnica de aplicación industrial a las lámparas de vapor de mercurio de alta presión, lo que representa un considerable progreso técnico.

Los ejemplos siguientes servirán para una mejor explicación del invento.

Ejemplo 1

10 De un material de recubrimiento de poliéster pigmentado que contiene

25 a 30 partes en peso de una solución al 70 % de una resina de poliéster insaturada, corriente en el comercio y brillante en seco, en estírol,

15 10 partes en peso en estírol,
8 partes en peso de dióxido de titanio,
17 partes en peso de toluol,
15 partes en peso de una solución muy viscosa al 10 % de nitrocelulosa en butilacetato,

20 15 partes en peso de butilacetato,
1,5 partes en peso de una solución de cobalto en nafteno con 1% de contenido de cobalto,
2 partes en peso de butilperoctoato terciario,

25 se aplican 100 a 150 g/m² sobre un tablero de virutas, con ayuda de una máquina de colada. Al cabo de un tiempo de evaporación de 3 minutos se irradió el tablero recubierto con una lámpara de vapor de mercurio de alta presión. La tensión de ignición de la lámpara ascendió a 1400 voltios, y su potencia nominal a 2000 watos. La temperatura de la pared radiadora de la

30 lámpara de vapor de mercurio de alta presión ascendió a 700°C,



la distancia entre el recubrimiento y el radiador a 20 cm, y la absorción de potencia a 0,9 wátios/cm² de superficie irradiada.

Se obtuvo un recubrimiento blanco, duro, resistente al rayado.

5 Como comparación se irradió el mismo material de recubrimiento, una vez aplicado, mediante una lámpara de vapor de mercurio de baja presión. En este caso no se produjo ningún endurecimiento del recubrimiento, incluso después de una acción de la radiación de varios minutos. El recubrimiento permaneció
10 blando y pegajoso. No se produjo ninguna polimerización.

Ejemplo 2

Se comparó el comportamiento del material de recubrimiento descrito en el ejemplo 1 con el de otros materiales de recubrimiento de composición análoga, derivados del ejemplo 1, empleando una lámpara de vapor de mercurio de alta presión y una
15 lámpara de vapor de mercurio de baja presión.

Ensayo 1:

Se repitió el ejemplo 1 y se colocó sobre un tablero de virutas la cantidad en él indicada.

20 Ensayo 2:

Se repitió el ejemplo 1, con la diferencia de que en lugar del butilperoctoato terciario se empleó la misma cantidad de benzoinnisopropílico como fotosensibilizador. Se aplicó asimismo la misma cantidad que en el ejemplo 1.

25 Ensayo 3:

Se repite el ejemplo 1, con la diferencia de que se suprime el butilperoctoato terciario. Sobre el tablero de virutas se vierte la misma cantidad que se ha indicado en el ejemplo 1.



Ensayo 4:

Se repite el ejemplo 1, con la diferencia de que en la preparación del material de recubrimiento se suprime el dióxido de titanio. Del barniz claro se vierte encima la misma cantidad indicada en el ejemplo 1.

Ensayo 5:

Se repite el ejemplo 1, con la diferencia de que se suprimen el dióxido de titanio y el butilperoctoato terciario. En su lugar se emplean en el agente de recubrimiento dos partes en peso de éter benzoinisopropílico como fotosensibilizador. Se vierte encima asimismo la misma cantidad que ha sido descrita en el ejemplo 1.

Ensayo 6:

Se repite el ejemplo 1, con la diferencia de que se suprimen el dióxido de titanio y el butilperoctoato terciario. Sobre el tablero de virutas se vierte la misma cantidad indicada en el ejemplo 1.

Los resultados han sido recopilados en la tabla siguiente:

		Ensayo					
		1	2	3	4	5	6
Lámpara de Hg de alta presión 45 seg.	Endurecimiento.	+	-	-	+	+	-
Lámpara de Hg de baja presión 45 seg.	Endurecimiento.	-	-	-	-	-	-
Lámpara de Hg de baja presión 10 min.	Endurecimiento.	-	-	-	-	+	-

20 Definiciones:

Endurecimiento: si = + ; no = -.

De cada ensayo se hicieron tres recubrimientos por extrusión. Uno de los recubrimientos se irradió, tal como ha sido descrito en el ejemplo 1, durante 45 segundos con una lámpara



de vapor de mercurio de alta presión. El tercer recubrimiento, finalmente, se irradió asimismo durante 10 minutos con una lámpara de vapor de mercurio de baja presión.

5 El resultado demuestra que al ser irradiados con una lámpara de vapor de mercurio de alta presión, los barnices claros que contienen peróxido y una sal de cobalto (ensayo 4) o un fotosensibilizador (ensayo 5), se endurecen en efecto. Ahora bien tratándose de preparaciones pigmentadas, únicamente se endurece la que contiene peróxido y una sal de cobalto (ensayo 1). Empleando
10 una lámpara de vapor de mercurio de baja presión, no se consigue un resultado nada mas que al cabo de 10 minutos, a saber, tan solo en una preparación no pigmentada, que contenga un fotosensibilizador (ensayo 5). Resulta sorprendente que, al emplearse una lámpara de vapor de mercurio de alta presión, tampoco se endurece
15 una preparación pigmentada que contenga un fotosensibilizador en lugar de un peróxido. Este resultado no era previsible. Ahora bien, con ello queda demostrada la importancia del invento de la presente solicitud.

Ejemplo 3:

20 Sobre un tablero de virutas se vierte con una máquina de colada una imprimación consistente en

25 partes al peso de butilacetato
10 partes al peso de metilglicol
20 partes al peso de peróxido de ciclohexanona con 10%
25 de agua

2 partes al peso de una solución muy viscosa al 10% de nitrocelulosa en butilacetato,
43 partes al peso de una solución al 75 % de resina de poliester insaturada en butilacetato.

30 Después de secar al aire, se aplican sobre la impri-



mación mediante una máquina de colada, 100-150 g/m² de un material de recubrimiento de poliéster pigmentado, consistente en 25-30 partes en peso de una solución al 70% de una resina de poliéster insaturada, reluciente en seco y corriente en el comer-

5

cio, en estírol,

10 partes en peso de estírol

8 partes en peso de dióxido de titanio,

17 partes en peso de toluol

15 partes en peso de una solución muy viscosa al 10% de ni-

10

trocelulosa en butilacetato,

15 partes en peso de butilacetato,

1,5 partes en peso de una solución de cobalto en nafteno,

con 1 % de contenido de cobalto. Conforme

a las condiciones de radiación indicadas en el ejemplo 1, se irradia el tablero recubierto, al cabo de un minuto de tiempo de evaporación con una lámpara de mercurio de alta presión, durante 45 segundos. El recubrimiento endurecido obtenido, es duro, resistente al rayado y apto para ser apilado.

15

Ejemplo 4

20

Sobre un tablero de virutas provisto de una imprimación se vierten, con una máquina de colada 100 g/m² de un barniz pigmentado, endurecible al ácido, consistente en

39 % de una solución de resina alcohólica modificada con

aceite de soja medianamente oleaginosa y co-

25

rriente en el comercio, en xilol (60%), con un contenido de aceite de 40 %.

14 partes al peso de una resina de urea-formaldehído

corriente en el comercio al 60 % en una mezcla de butanol y xilol en la relación de

1 : 1)



- 15 partes al peso de dióxido de titanio
- 1 parte al peso de una bentonita hecha reaccionar con un compuesto cuaternario de amonio,
- 3 partes al peso de una pasta de cera
- 5 0,6% de una solución de silicona al 1 %,
- 5 partes al peso de xilol,
- 5 partes al peso de ácido para-toluolsulfónico.

Fué elegido el siguiente ciclo de endurecimiento:

- Primeramente 45 segundos de aireado, después 60 segundos de secado a 70°C en un horno de aire circulante y seguidamente durante 60 segundos a 100°C en un horno de aire circulante. A continuación se irradió durante 30 a 40 segundos con una lámpara de vapor de mercurio de alta presión. Las condiciones de la radiación fueron las mismas que se han indicado en el ejemplo 1.
- 15 Después de este tratamiento eran las placas duras, resistentes al rayado y aptas para el apilamiento.

Ejemplo 5

- Sobre un tablero de virutas se vertieron 150 a 180 g/m² de un material de barnizado pigmentado, endurecible mediante poliisocianatos, y consistente en
- 20

- 33 partes al peso de una solución de una resina alídica modificada con ácidos grasos vegetales no secantes, corriente en el comercio, en xilol (al 60 %), con
- 25 35 % de contenido de aceite.

- 35 partes al peso de dióxido de titanio
- 5 partes al peso de producto para opacificar
- 3 partes al peso de una solución al 1 % de aceite de silicona
- 30 22 partes al disolvente (xilol, butilacetato)

386701



10 partes al peso de un isocianato aromático-alifático
polifuncional (al 60% en butilacetato)

El ciclo de endurecimiento fué el siguiente:

2 minutos de evaporación, después

5 3 minutos de precalentamiento a 60°C en un horno
de aire circulante, seguidamente

3 minutos de tratamiento ulterior a 100°C en un horno
de aire circulante, y

10 a continuación irradiación durante 1 minuto con una lámpara de
vapor de mercurio de alta presión. La superficie endurecida es
dura, resistente al rayado y apta para el apilamiento.

La forma en que está redactada esta memoria debe tomarse
en sentido amplio, no limitativo.

=====

NOTA DE REIVINDICACIONES

15 Se reivindica como de propia y nueva invención a favor
de Glasurit-Werke M. Winkelmann Aktiengesellschaft, domiciliada en
Hamburg-Wandsbek (Alemania), lo especificado en las siguientes rei-
vindicações.

20 PRIMERA.- Procedimiento para endurecer recubrimientos pigmentados
a base de, o bien poliésteres insaturados y monómeros copolimerizables
que contienen adicionalmente un endurecedor peróxídico y un acelera-
dor, o bien resinas sintéticas endurecibles mediante condensación,
por medio de la acción de una radiación electromagnética, caracteri-
zado porque como fuente emisora para la radiación electromagnética
25 se emplea una lámpara de vapor de mercurio de alta presión.

SEGUNDA.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación primera,
caracterizado porque se emplea una lámpara de vapor de mercurio

mCe

386701



de alta presión, cuya envolvente de cuarzo permeable para los rayos ultravioleta o envolvente de cristal de cuarzo tiene una temperatura de funcionamiento de mas de 400°C, con preferencia de entre 600º a 900º C.

5 TERCERA.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque la radiación se hace actuar sobre recubrimientos de poliester que contienen endurecedores peroxídicos con una temperatura de reacción de mas de 40°C.

10 CUARTA.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones primera a tercera caracterizado porque la radiación se hace actuar sobre recubrimientos de poliester que contienen butilperoctoato terciario butilperisononanoato terciario o 2,5-dimetilhexano-2,5-diperisononanoato.

15 QUINTA.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque la radiación emitida por la lámpara de vapor de mercurio de alta presión se hace actuar sobre recubrimientos pigmentados de un material de recubrimiento de dos componentes, que contiene un endurecedor ácido.

20 SEXTA.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque la radiación emitida por la lámpara de vapor de mercurio de alta presión se hace actuar sobre los recubrimientos pigmentados de un material de recubrimiento de dos componentes, que contiene poliisocianato en calidad de endurecedor.

25 SEPTIMA.- PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER RECUBRIMIENTOS PIGMENTADOS.

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

Madrid, 21 de Diciembre de 1.970

P.A. de Glasurit-Werke M. Winkelmann
Aktiengesellschaft
VICTOR GIL VEGA

mg