



20 DIC. 1971

A1 421646 760316 B05D 3/06

421646

Int. Cl.²: C08j, C08L

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años se solicita, a favor de la firma BASF
Farben + Fasern AG., de nacionalidad alemana, con domicilio
en 2 Hamburg 36, Esplanade 36a (Alemania), y que ha de re-
caer sobre "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER RECUBRIMIENTOS Y RE-
VESTIMIENTOS MEDIANTE FOTOENDURECIMIENTO DE MASAS DE RESI-
NAS SINTETICAS".

=====
Memoria Descriptiva

10 El registro de patente de invención que se solici-
ta tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en
todo el territorio nacional y sus posesiones de un procedi-
miento para obtener recubrimientos y revestimientos median-
te fotoendurecimiento de masas de resinas sintéticas, con-
forme se describe a continuación.



Objeto del presente invento es un procedimiento para obtener revestimientos y recubrimientos opacos cubridores, a partir de materiales de recubrimiento que contienen masas de resinas sintéticas fotoendurecibles.

5 El empleo de masas de resinas sintéticas fotoendurecibles -debido a la existencia de agrupamientos no saturados- en materiales de recubrimiento destinados a la obtención de recubrimientos, es en sí conocido. Así, por ejemplo, se emplean soluciones de poliésteres no saturados en monómeros copolimerizables como materiales de recubrimiento para
10 madera, metal y otros substratos.

Como es sabido, el fotoendurecimiento de masas de resinas sintéticas tiene lugar mediante irradiación con luz ultravioleta. En principio se emplean a este particular sensibilizadores de acción fotoquímica, que hacen posible una
15 polimerización de las partes no saturadas de la masa de resina sintética. Ahora bien, el endurecimiento por rayos ultravioleta es únicamente aplicable cuando los materiales de recubrimiento no contienen sustancias que impidan el paso de los rayos. Prácticamente significa esto, que solo pueden ser endurecidos mediante rayos ultravioleta materiales
20 de recubrimiento transparentes. A partir de materiales de recubrimiento transparentes, se obtienen, por consiguiente, después del fotoendurecimiento, recubrimientos transparentes.
25

Ahora bien, si se desea obtener recubrimientos opacos cubrientes, entonces el material de recubrimiento tiene que contener pigmentos o colorantes cubridores. En tales casos no se puede aplicar el endurecimiento por rayos ultravioleta.
30



Por "material de recubrimiento" se entienden en el texto siguiente cualquier tipo de preparación líquida que sea precisa para la obtención de recubrimientos, revestimientos y barnizados, tales como prebarniz, barniz de cubrición, ma-
5 teriales para emplastecer, cargas, etc.

Por "recubrimientos" se comprenden en el texto siguiente todas las capas, recubrimientos, barnizados o revestimientos, obtenidos a partir de los materiales de recubrimiento citados anteriormente.

10 Por "fotoendurecibles" deben ser entendidos en el texto siguiente aquellos materiales de recubrimiento que pueden ser endurecidos mediante irradiación con luz ultravioleta, luz solar o rayos de gran poder ionizante.

15 Por "fotoendurecimiento" debe entenderse el endurecimiento con luz ultravioleta, luz solar o rayos de gran poder ionizante.

Los procedimientos conocidos del endurecimiento por rayos han sido recopilados, por ejemplo, en las disertaciones "El Fotoendurecimiento de Barnices de Poliéster" (Eugenio
20 Richter, "Moderne Holzverarbeitung", cuaderno 10 (1968) páginas 604-606) y "Endurecimiento de Barnices mediante Luz Ultravioleta" (Dr. W. Deninger y Dr. N. Partheiger, "Industrie-Lackier-Betrieb", colección 37, cuaderno 3, marzo 1969, págs. 85-91).

25 La misión del presente invento ha sido la de encontrar un procedimiento que permita obtener recubrimientos opacos cubridores, aplicando para ello el fotoendurecimiento. De este modo han de poder obtenerse, aplicando el relativamente sencillo endurecimiento por rayos, capas cubridoras
30 con alto poder de cubrición. El campo de aplicación del foto



endurecimiento se amplía con ello sustancialmente.

El problema propuesto anteriormente ha sido resuelto de manera sorprendente mediante un procedimiento para obtener recubrimientos y revestimientos opacos con un alto poder de cubrición a partir de materiales de recubrimiento que contienen resinas sintéticas, cargas, disolventes, catalizadores usuales, sensibilizadores, aditivos y medios accesorios, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que mezclas transparentes a los rayos, a base de materiales de recubrimiento consistentes en los componentes:

- A. 14 a 20 partes en peso, con preferencia 15 a 18 partes en peso, de resinas de condensación fotosensibilizadas y fotoendurecibles, con valores de dobles enlaces de 0,180 a 0,450, con preferencia de 0,190 a 0,420;
- B. 55 a 75 partes en peso, con preferencia 65 a 70 partes en peso, de cargas con poco poder de cubrición;
- C. 0,5 a 10 partes en peso, con preferencia 1 a 6 partes en peso, de derivados de celulosa filmógenos, compatibles con A y D', o bien de copolimerizados del cloruro de vinilo con otros monómeros;
- D. 8 a 30 partes en peso, con preferencia 10 a 20 partes en peso, de disolventes no reactivos,

en los que eventualmente hasta 5 partes en peso del componente D están sustituidos por disolventes monómeros copolimerizables, se aplican sobre el substrato, y se endurecen mediante irradiación con luz ultravioleta, luz solar o rayos ionizantes más fuertemente.

Objeto del invento es asimismo un material de recubrimiento a base de resinas sintéticas, cargas, disolventes, catalizadores usuales, sensibilizadores, aditivos y medios



5 accesorios, para la puesta en práctica del procedimiento para obtener recubrimientos opacos con alto poder de cubrición, que está caracterizado por el hecho de que el material de recubrimiento es una mezcla transparente a los rayos, a base de los componentes siguientes:

- A. 14 a 20 partes en peso, con preferencia 15 a 18 partes en peso, de resinas de condensación fotosensibilizadas y fotoendurecibles, con valores de dobles enlaces de 0,180 a 0,450, con preferencia de 0,190 a 0,420;
- 10 B. 55 a 76 partes en peso, con preferencia 65 a 70 partes en peso, de cargas con pequeño poder de cubrición;
- C. 0,5 a 10 partes en peso, con preferencia 1 a 6 partes en peso, de derivados de celulosa filmógenos, compatibles con A y D, o bien de copolimerizados del cloruro de vinilo con otros monómeros;
- 15 D. 8 a 30 partes en peso, con preferencia 10 a 20 partes en peso, de disolventes no reactivos,

en los que eventualmente hasta 5 partes en peso del componente D están sustituidos por disolventes monómeros copolimerizables.

20 El procedimiento puede ampliarse todavía más por el hecho de que los materiales de recubrimiento contengan además adicionalmente sustancias colorantes en forma de colorantes.

25 Ha sido sorprendente y no previsible el que por el procedimiento conforme al invento se obtengan mediante fotoendurecimiento, a partir de materiales de recubrimiento transparentes fotoendurecibles, capas o recubrimientos endurecidos opacos, que ya no son transparentes, sino opacos, que tienen aspecto blanco y que poseen un alto poder de



5 cubrición. Ha resultado sorprendente asimismo que el grado de blancura de los recubrimientos endurecidos por el procedimiento conforme al invento fuera superior al grado de blancura que se obtiene a partir de masas de resinas sintéticas endurecibles usuales, que contienen dióxido de titanio como pigmento blanco. Las capas blancas, opacas y cubridoras, poseen excelentes propiedades tecnológicas, que hasta ahora se podían obtener tan solo a partir de materiales de recubrimiento muy pigmentados y aplicando otros procedimientos de endurecimiento que no fueran el fotoendurecimiento. El progreso técnico del procedimiento conforme al invento es importante. El campo del fotoendurecimiento puede ser ampliado considerablemente, y se pueden ahorrar pigmentos ca-
10 ros, tal como, por ejemplo, el dióxido de titanio, puesto que ahora es posibles obtener capas opacas a partir de mate-
15 riales de recubrimiento transparentes.

La producción de recubrimientos opacos cubridores mediante el fotoendurecimiento de materiales de recubrimien-
to, se debe a que se elige una relación especial entre los
20 componentes de la mezcla transparente a los rayos.

La relación es tal, que la relación en peso de los diversos componentes asciende a

- A. 14 a 20 partes, con preferencia a 15 a 18 partes de re-
sinas de condensación fotosensibilizadas y fotoendureci-
25 bles, con valores de dobles enlaces de 0,180 a 0,450;
- B. 55 a 75 partes, con preferencia a 65 a 70 partes, de car-
gas con pequeño poder de cubrición;
- C. 0,5 a 10 partes, con preferencia 1 a 6 partes, de deriva-
dos de celulosa o copolimerizados del cloruro de vinilo con
30 otros monómeros, y



D. 8 a 30 partes, con preferencia 10 a 20 partes, de disolventes no reactivos, de los que eventualmente hasta 5 partes pueden estar sustituidas por disolventes monómeros copolimerizables. Unicamente dentro del margen indicado se obtienen después del endurecimiento revestimientos opacos cubridores, a pesar de que los materiales líquidos de recubrimiento son en sí transparentes. Al no ser observadas estas limitaciones, o bien resultan revestimientos translúcidos o transparentes, o bien no se pueden obtener recubrimientos tecnológicos aprovechables. Para la puesta en práctica del procedimiento conforme al invento es necesaria la presencia de derivados de celulosa o de los copolimerizados del cloruro de vinilo, que sean compatibles con los componentes A y D y que a partir de productos disolventes formen películas coherentes después de evaporado el disolvente. Si se emplea una cantidad inferior a 0,5 %, entonces los recubrimientos producidos ya no tienen pleno poder de cubrición. Si se sobrepasa la proporción de 10%, se obtienen recubrimientos heterogéneos, no aprovechables tecnológicamente.

En el material de recubrimiento transparente a los rayos se emplean como componente A resinas de condensación fotosensibilizadas y fotoendurecibles, que tienen valores de dobles enlaces en la molécula de 0,180 a 0,450.

Los valores preferentes de enlaces dobles oscilan entre 0,190 y 0,420. Con ellos se obtienen efectos especialmente buenos. Así, por ejemplo, las resinas de condensación del componente A pueden ser resinas no saturadas de poliésteres que, como es sabido, representan productos de condensación de alcoholes polivalentes y ácidos dicarboxílicos no



saturados, tal como han sido descritos ampliamente en las obras modelo "Polyesteres and their applications" (Bjorksten, Tovay, Harker y Henning, Nueva York, Reinhold Publishing Corp., 1965) y "Polyester Resins" (Lawrence, Nueva York, Reinhold Publishing Corp., 1960) y "Unsaturated Polyesters: Structure and Properties" (Hoening, Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1964).

Conforme al procedimiento de acuerdo con el invento se puede prescindir del empleo de monómeros polimerizables. Las resinas de condensación del componente A pueden contener asimismo, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos no saturados, alcoholes no saturados y, en general, también otros grupos no saturados en diversas clases de enlaces, o bien estar presentes como mezclas de distintas resinas sintéticas.

La determinación de los valores de dobles enlaces de resinas de condensación no saturadas, ha sido descrita en la revista "Kunststoffe", tomo 55 (1965), págs. 840 a 842. Se basa en el hecho de que en medios alcalinos, el dodecilmercaptano se adiciona fácilmente a dobles enlaces del tipo del ácido etilendicarboxílico.

Como cargas con pequeño poder de cubrición (componente B), son apropiados materiales inorgánicos finamente pulverizados, tales como dióxido de silicio, carbonato cálcico, sulfato de bario, talco, mica, dolomita, cuarzo en polvo, piedra molida, vidrio en polvo o microsubstratos fibrosos a base de amianto, materiales sintéticos productos de vidrio o textiles. En general son aplicables cargas cuyo índice de refracción no sobrepasa 1,70 y que no menoscaben sustancialmente la permeabilidad a los rayos del material de recubrimiento de acuerdo con el invento.



Los derivados de celulosa que son compatibles con A y solubles en B y que, mediante evaporación del disolvente, proporcionan películas coherentes son los productos de la esterificación de la celulosa con ácidos orgánicos o inorgánicos. Como ejemplos se pueden citar: Nitrocelulosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa o ésteres mezclados de ácidos orgánicos, que contengan hasta 10 átomos de carbono, tal como el acetobutirato de celulosa. En lugar de derivados de celulosa, se pueden emplear también copolimerizados del cloruro de vinilo con otros monómeros, tales como ésteres acrílicos, ésteres maléicos y fumarícos, éster vinílico, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, estírol o nitrilo acrílico.

Los disolventes no reactivos (componente D) se emplean por lo general en forma de mezclas de diversos disolventes sueltos, que sean asignables a distintas clases químicas. Tales disolventes son hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como bencina, n-hexano, octano, tolueno, xilol y asimismo alcoholes alifáticos como el etanol, n-propanol, iso-propanol, butanol, gliciléteres como el metilglicol, etilglicol, butilglicol, butildiglicol, y ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos con alcoholes monovalentes, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de etilo.

Hasta 5 partes en peso de los disolventes no reactivos del componente D pueden estar eventualmente sustituidos por disolventes monómeros copolimerizables. Son sustancias no saturadas etilénicamente y copolimerizables, que pueden ser empleadas por sí solas o mezcladas entre sí, tales como, por ejemplo, estírol, viniltolueno, metilacrilato,

20 DIC. 197



metilmetacrilato, etilacrilato, compuestos de alilo y divi
nilbenzol. En general son apropiados todos los líquidos mo
nómeros copolimerizables.

5 Como medios accesorios y aditivos usuales se em-
plean, por ejemplo, plastificantes, antiespumantes, barni-
ces de igualación, etc., en general sustancias y compuestos
que modifiquen las propiedades tecnológicas del material
de recubrimiento y/o de los recubrimientos, endurecidos.

10 Los materiales de recubrimiento fotoendurecibles,
que hayan de ser endurecidos mediante irradiación de luz
ultravioleta o luz solar, contienen fotosensibilizadores
como catalizadores del endurecimiento. Fotosensibilizadores
apropiados son, además de la benzoína, también sus deriva-
dos, tales como, por ejemplo, éter benzoínmetílico, éter
15 benzoínético, éter benzoínpropílico, éter benzoínisopro-
pílico, acetato de benzoína, α -bencilbenzoína, α -metilben-
zoína. Otros fotosensibilizadores apropiados pertenecen al
grupo de los disulfuros. Son asimismo fotosensibilizadores
el bencilo, la acetofenona, los derivados de la antraqui-
20 nona, benzofenona, fenantrenquinona, diacetilo, sulfuro te-
trametilurámico, cloruro naftalinsulfónico, triclorome-
tano de bromo, bromoformo, mangancarbonilo, hexaarilimida-
zoles. En general son aprovechables para el endurecimiento
todas las sustancias utilizables usualmente como fotosen-
25 sibilizadores. Ahora bien, estos no son objeto de la pre-
sente solicitud de patente, y no son reivindicados aquí,

Los rayos ultravioleta empleados para el endure
cimiento se generan por lo general en lámparas de vapor
de mercurio de alta presión.

30 Los procedimientos conocidos del endurecimiento



por rayos ultravioletas han sido recopilados en las disertaciones "El Fotoendurecimiento de Barnices de Poliésteres" (Eugenio Richer, "Moderne Holzbearbeitung", cuaderno 10, 1968, págs. 604-606) y "Endurecimiento de Barnices mediante Luz Ultravioleta" (Dr. W. Deninger y Dr. M. Partheiger, "Industrie-Lackier-Betrieb", colección 37, cuaderno 3, marzo 1969, págs. 85 - 91). En lugar de rayos ultravioleta se pueden emplear también para el endurecimiento luz solar u otros rayos de gran poder ionizante.

10 Mediante la adición de colorantes, los recubrimientos opacos cubridores pueden ser obtenidos en cualquier color que pueda mezclarse con el blanco.

 El tiempo necesario para el endurecimiento total de los materiales de recubrimiento depende de la actividad de polimerización del material de recubrimiento, de la composición y la cantidad del fotosensibilizador, y de la calidad y cantidad de la energía de luz, así como del espesor de la capa del material de recubrimiento aplicado. El estado del material de recubrimiento a aplicar, puede ser, tanto el de solución, como también el de dispersión.

20 Los materiales de recubrimiento conforme al invento pueden ser aplicados por los procedimientos de aplicación usuales, tales como colada, pulverización o laminado sobre madera, materiales de madera mejorada, materiales prensados, plásticos, vidrio, cartón, papel, amianto o metal. También se puede llevar a cabo mediante recubrimiento por separación electrodica sobre substratos conductivos.

 La cantidad de aplicación por unidad de superficie es distinta, según el substrato y el fin de aplicación previsto. La capacidad de cubrición de los recubrimientos opa-

20 DIC. 19



cos es menor, cuando es pequeño el espesor de la capa. Ahora bien, se pueden conseguir todavía capas cubrientes con 50 micras de espesor de la película en seco. Los espesores de capa preferentes, oscilan entre 50 y 700 micras, según la finalidad de empleo.

Los ejemplos siguientes servirán para explicar el invento, pero sin limitarlo. Las partes citadas son partes en peso; los porcentajes se refieren a tantos por ciento en peso.

Ejemplo I:

A. Como producto de condensación se obtiene de la manera usual una resina de poliésteres no saturada a partir de las sustancias siguientes:

20 partes de diglicol

9 partes de dipropilglicol

3 partes de trimetilolpropano

19 partes de anhídrido maléico

15 partes de anhídrido tetrahidroftálico.

A esta preparación se le agregan 0,003 partes de hidroquinona, y se obtiene una resina con un índice de ácido de 35 y un valor de dobles enlaces de 0,314, que se sigue diluyendo con etilglicol a una temperatura de entre 90°C y 95°C hasta un contenido de sólidos de 60%.

B. Se obtiene un material de recubrimiento a partir de los componentes siguientes:

26,0 partes de la solución obtenida conforme a 1A

9,0 partes de etilglicol

3,0 partes de una solución al 25% de acetobutirato de celulosa en etanol/tolueno en la relación de 2: 1

1,3 partes de éter benzoín-isopropílico

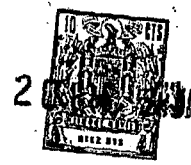


41,0 partes de Blanc fixe
8,0 partes de talco, tamaño de grano: 5 a 10 micras
0,7 partes de estearato de cinc
11,0 partes de carbonato cálcico precipitado.

5 De este material de recubrimiento se aplican, sobre un
tablero de virutas, aproximadamente 130 g. por m²., con
ayuda de una máquina para recubrir por rodillos. A con-
tinuación se hace pasar el tablero de virutas, provisto
10 de la capa del material de recubrimiento, a través de un
canal secador en el que están dispuestas unas tras otras
lámparas de vapor de mercurio de alta presión (HTQ 7 de
Philips) espaciadas de 25 cm. en 25 cm. La separación
entre la capa a endurecer y las lámparas de vapor de mer-
curio de alta presión oscila entre 10 y 20 cm., y la du-
15 ración del proceso de endurecimiento, es de 60 segundos.
Resulta una capa de color blanco puro, que es opaca y
que puede ser lijada.

Ejemplo 2:

20 A. Se obtiene de la manera usual un producto de condensación
consistente en:
26 partes de 1,2-propilenglicol
16 partes de anhídrico maléico
20 partes de anhídrido ftálico.
A esta preparación se le agregan, de la manera descrita
25 en 1A, 0,003 partes de hidroquinona, y la resina se dilu-
ye con etilenglicol/tolueno en la relación de 1 : 1 y a
entre 90 y 95°C. hasta conseguir un contenido de sólidos
de 65 %.
La resina sólida obtenida tiene un índice de ácido de 42
30 y un valor de dobles enlaces de 0,418.



5 B. Se sigue trabajando de manera análoga al ejemplo 1B, con la sola diferencia de que, en lugar de la solución de resina 1A, se emplea la solución de resina 2A. La masa de recubrimiento se aplica sobre un tablero de virutas, en la forma descrita en el ejemplo 1B, y se endurece mediante rayos ultravioletas. Se obtiene una capa blanca opaca, con una superficie lisa, exenta de poros.

Ejemplo 3:

10 Al material de recubrimiento descrito en el ejemplo 1 se le agregan 0,5 partes de colorante zapón pardo sólido.

El recubrimiento obtenido del mismo modo que en el ejemplo 1, es de color pardo uniforme y posee un excelente poder de cubrición.

15 Los términos en que se ha redactado esta memoria deben tomarse siempre en sentido amplio, no limitativo.

NOTA DE REIVINDICACIONES

20 Se reivindica como de propia y nueva invención, a favor de la firma BASF Farben + Fasern AG., de nacionalidad alemana, con domicilio en 2 Hamburg 36, Esplanade 36a (Alemania), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para obtener recubrimientos o revestimientos mediante fotoendurecimiento de masas de resinas sintéticas, a partir de materiales de recubrimiento que contienen resinas sintéticas, cargas, disolventes, catalizadores, usuales, sensibilizadores, aditivos y medios accesorios, caracterizado porque mezclas transparentes a los rayos a base de materiales de recubrimiento consistentes en los componentes:

A. 14 a 20 partes en peso, con preferencia 15 a 18 partes en peso, de resinas de condensación fotosensibilizadas y fotoendurecibles, con valores de dobles enlaces de 0,180 a 0,450;

ME



B. 55 a 75 partes en peso, con preferencia 65 a 70 partes en peso, de cargas con pequeño poder de cubrición;

C. 0,5 a 10 partes en peso, con preferencia 1 a 6 partes en peso, de derivados de celulosa filmógenos, compatibles con A y D, o de copolimerizados del cloruro de vinilo con otros monómeros;

D. 8 a 30 partes en peso, con preferencia 10 a 20 partes en peso, de disolventes no reactivos,

en los que eventualmente hasta 5 partes en peso del componente D están sustituidas por disolventes monómeros copolimerizables, se aplican sobre un substrato y se endurecen mediante irradiación con luz ultravioleta, luz solar o rayos de gran poder ionizante.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material de recubrimiento contiene adicionalmente sustancias colorantes en forma de colorantes y/o de pigmentos débilmente cubridores o transparentes.

3.- "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER RECUBRIMIENTOS Y REVESTIMIENTOS MEDIANTE FOTOENDURECIMIENTO DE MASAS DE RESINAS SINTETICAS".

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

Madrid, 15 de diciembre de 1.973.

P.A. de BASF Farben + Fasern AG.

Victor Gil Vega: