

446328

REF: VASSILIOU FT-7341-B

Int. Cl.: B44C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA DECORAR LOS RE
VESTIMIENTOS POLIMERICOS TERMOESTABLES.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 509.939 del 27-9-74
n.º 509.936 del 27-9-74

TR

BAD ORIGINAL

RESUMEN DE LA INVENCION

1 El aspecto de un revestimiento polimérico termoestable es mejorado mediante un procedimiento que produce un diseño decorativo dentro de un revestimiento producido por una
5 composición de revestimiento polimérica termoestable. El procedimiento consiste en aplicar una composición polimérica termoestable como capa subsiguiente sobre o directamente debajo de una composición antioxidante en un diseño decorativo. La composición antioxidante se difunde en la composición de
10 revestimiento polimérica termoestable y hace visible el diseño, por cocción, dentro de la capa cocida producida por la composición de revestimiento.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la invención

15 Esta invención se refiere a un procedimiento que hace visible un diseño decorativo dentro de un revestimiento producido por una composición de revestimiento polimérico termoestable.

Técnica anterior

20 Los artículos revestidos con composiciones poliméricas termoestables de diversos tipos se están utilizando mucho en los últimos años. Los artículos revestidos de polímeros termoestables son útiles para aquellos fines que requieren o son favorecidos por una superficie termoestable. Son
25 especialmente útiles las composiciones poliméricas termoestables de revestimiento que proporcionan superficies lubricadas. Las aplicaciones de los artículos revestidos con superficies lubricadas oscilan desde cojinetes a cascos de buques y desde placas de planchas hasta bandejas para cubos de
30 hielo.

1 Para conseguir la máxima demanda de un artículo por
parte del consumidor, debe responder a las esperanzas del
mismo. Un consumidor espera que el producto resulte agrada-
ble a su sentido estético y que sea capaz de mantener este
5 efecto agradable durante toda la vida útil del producto.

El procedimiento de esta invención produce un diseño
decorativo visible dentro de los revestimientos producidos
por una composición de revestimiento polimérico termoestable,
cumpliendo así esta esperanza del consumidor. Por diseño de-
10 corativo se entiende cualquier imagen, dibujo, grabado, con-
figuración o ilustración que pueda formarse por cualquier mé-
todo convencional de aplicación de tinta.

Las zonas decorativas del revestimiento se desgastan
igual que las zonas no decorativas por las siguientes razo-
15 nes. El dibujo decorativo se extiende a través de todo el es-
pesor del revestimiento; por lo tanto, cuando el revesti-
miento se vuelve más fino por desgaste, todavía permanece
presente el diseño decorativo. La concentración del polímero
termoestable es uniforme en todo el revestimiento, es decir,
20 en las áreas decorativas y no decorativas; por lo tanto, el
revestimiento presenta una estabilidad uniforme frente al ca-
lor en toda su extensión. El espesor del revestimiento es uni-
forme, es decir, ni las zonas decorativas ni las no decora-
tivas son más altas que las otras, no facilitando con ello
25 la formación de saltaduras en una zona más alta.

COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-
cedimiento que hace visible un diseño decorativo dentro de
un revestimiento cocido producido por una composición de re-
30 vestimiento polimérico termoestable. El procedimiento con-

1 siste esencialmente en aplicar la composición de revestimien-
to polimérico termoestable ya sea como una capa subsiguiente
sobre una composición antioxidante o directamente debajo de
5 dicha composición antioxidante que está dispuesta formando un
diseño decorativo, donde el antioxidante y sus productos de
descomposición se difunden en la capa y, o bien por reacción
con los componentes del revestimiento, catalizando reacciones
dentro del revestimiento o, por sí mismo, después de la
10 cocción hace visible el diseño decorativo dentro del reves-
timiento producido por la composición de revestimiento termo-
estable.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15 Una composición polimérica termoestable está cons-
tituída por lo menos por un polímero termoestable y un vehí-
culo líquido.

20 Un polímero termoestable es un polímero que no es
afectado por temperaturas superiores a 300°C que descompon-
drían, oxidarían o afectarían adversamente de algún otro mo-
do a la mayoría de los compuestos orgánicos. Algunos ejem-
plos de polímeros termoestables son las siliconas, polisul-
furos, ácido parahidroxibenzoico polimerizado, polisulfonas,
poli-imidas, poli-amidas, polisulfonatos, polisulfonamidas,
resinas H (vendidas por Hercules Corporation) y fluocarburo-
ros. En la composición de esta invención puede haber pre-
25 sente uno o más polímeros termoestables.

30 Los polímeros termoestables preferidos son los fluo-
carburos debido a su estabilidad a alta temperatura y a sus
propiedades de desprendimiento. Los polímeros fluocarbonados
utilizados son los de monómeros hidrocarbonados completamen-
te sustituidos con átomos de fluor o una combinación de

1 átomos de fluor y cloro. Dentro de este grupo están incluidos
los polímeros perfluorolefínicos como tetrafluoretileno (PTFE)
y copolímeros de tetrafluoretileno y hexafluorpropileno en
todas las relaciones ponderales de unidades monoméricas, po-
5 límeros fluoclorocarbonados como polimonoclorotrifluoretile-
no y copolímeros de tetrafluoretileno y éteres perfluoralquil-
vinílicos. También pueden utilizarse mezclas de éstos.

El polímero termoestable se encuentra presente normal-
mente en la composición a una concentración del 25 al 95 %,
10 preferiblemente de 70 a 90 % del peso de los sólidos totales
presentes en la composición.

Aunque puede utilizarse una harina o polvo seco de un
polímero termoestable y agregar independientemente el vehí-
culo líquido, se prefiere un polímero en forma de dispersión
15 acuosa estabilizada con un agente tensoactivo por su estabi-
lidad y porque es más fácilmente obtenible en esa forma. Tam-
bién pueden utilizarse dispersiones de polímeros termoesta-
bles en líquidos orgánicos como alcoholes, cetonas, hidrocar-
buros alifáticos o aromáticos o mezclas de éstos. En cual-
20 quier caso, el líquido generalmente sirve como vehículo de
la composición.

Si se desea, puede utilizarse un colorante en la com-
posición polimérica termoestable. Un colorante es cualquier
compuesto que cambia de color cuando se oxida. El carbono y
25 los residuos carbonosos son ejemplos de colorantes.

Para los fines de esta invención, se considera un
cambio de color una reacción como la oxidación del negro de
humo a dióxido de carbono, en la que un sólido es oxidado a
un gas fugitivo, desvaneciéndose con ello el sólido de la
30 composición.

1

El carbono puede estar presente a concentraciones de hasta el 40 %, calculado sobre el peso de los sólidos totales de la composición, preferiblemente concentraciones de 0,5-10 %.

5

Los residuos carbonosos son producidos por descomposición u oxidación parcial de compuestos orgánicos, entre los que se encuentran los compuestos organometálicos. Los compuestos orgánicos normalmente se encuentran en las composiciones de revestimiento para servir como dispersantes, agentes coalescentes, reforzantes de la viscosidad, etc., o pueden ser agregados para servir como colorantes.

10

15

Aunque las cantidades absolutas de residuos carbonosos en el revestimiento polimérico termoestable son por lo general extraordinariamente pequeñas, no obstante comunican una coloración definida a un revestimiento cocido.

20

Son ejemplos de compuestos orgánicos que producen residuos carbonosos los polímeros de los monómeros etilénicamente insaturados que se despolimerizan y cuyos productos de despolimerización se vaporizan, dentro de un intervalo de temperatura comprendido entre 150°C por debajo de la temperatura de fusión y alrededor de la temperatura de descomposición del polímero termoestable.

25

El término "despolimerización" significa la degradación de un polímero hasta el punto en que los productos de degradación son volátiles a las temperaturas encontradas en el curado del revestimiento. Los productos de degradación pueden ser monómeros, dímeros u oligómeros.

30

El término "vaporizarse" significa la volatilización de los productos de degradación y su evaporación de la película.

1 Habitualmente, los polímeros de monómeros etilénica-
mente insaturados contienen una o más unidades ácidas mono-
etilénicamente insaturadas.

5 Son representativos de estos monómeros etilénicamen-
te insaturados los acrilatos y metacrilatos de alquilo de 1 a
8 átomos de carbono en el grupo alquilo, estireno, 2-metil-
estireno, viniltolueno y los ésteres glicídicos de 4 a 14
átomos de carbono.

10 Son representativos de los ácidos monoetilénicamente
insaturados el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumá-
rico, ácido itacónico y ácido maleico (o anhídrido).

15 El polímero de un monómero etilénicamente insaturado
que produce un residuo carbonoso puede estar presente como
agente coalescente en la composición, a una concentración
del orden del 3 al 60 % del peso total de polímero termoes-
table y polímero productor de residuo.

La composición polimérica termoestable puede conte-
ner una composición catalizadora de la oxidación.

20 La composición catalizadora de la oxidación es cual-
quier composición que contenga uno o más compuestos que provo-
quen la oxidación bajo las condiciones de cocción requeridas
para la fabricación de los artículos revestidos. El cataliza-
dor de oxidación puede provocar la oxidación por sí mismo o
a través de sus productos de descomposición.

25 En esta clase de compuestos están incluidos los com-
puestos que contienen:

30	cromo	manganeso
	cobre	bismuto
	cobalto	cadmio
	hierro	molibdeno

1	níquel	estaño
	vanadio	wolframio
	tántalo	litio
	cerio	sodio
5	torio	potasio
	calcio	plomo

cinc

Los compuestos preferidos son los producidos por reacción de un metal de la siguiente lista (1) con un ácido para formar un compuesto salino de la lista (2).

10

(1) Metales

15

bismuto	plomo
cerio	manganeso
cobalto	níquel
hierro	

(2) Sales

20

acetato	octoato
caprato	oleato
caprilato	palmitato
isodecanoato	ricinoleato
linoleato	sojato
naftenato	estearato
nitrate	talato

25

Los compuestos catalizadores de oxidación más preferidos son:

30

- octoato de cobalto
- octoato de cerio
- octoato de manganeso
- octoato de hierro

1 octoato de bismuto
 octoato de níquel
 octoato de plomo

5 La concentración del compuesto metálico en la composición vendrá dictada por la naturaleza del compuesto, las condiciones de cocción durante la fabricación, la cantidad de colorante, etc.

10 En el caso general, el compuesto está presente a una concentración suficientemente alta para proporcionar una cantidad de metal igual a 0,01 a 5 partes por ciento de polímero termoestable.

 Preferiblemente el intervalo es de 0,1 a 1 % de metal.

15 La composición polimérica termoestable puede estar pigmentada o sin pigmentar. Puede utilizarse cualquier pigmento o combinación de pigmentos normalmente empleados en este tipo de composición. Son típicos de estos pigmentos el dióxido de titanio, óxido de aluminio, sílice, óxido de cobalto, óxido de hierro, etc. La cantidad total de pigmento normalmente presente es a concentraciones de hasta el 40 % del peso de los sólidos totales en la composición.

25 La composición de este invento puede contener partículas de mica, partículas de mica recubiertas de pigmento y escamas de vidrio y metales. Estas partículas y escamas tienen una dimensión máxima media de 10 a 100 micras, preferiblemente de 15 a 50 micras, sin que ninguna partícula ni escama tenga una dimensión máxima superior a unas 200 micras. El tamaño de partícula y de escama se mide ópticamente frente a un patrón.

30 Las partículas de mica recubiertas de pigmento prefe-

1 ridas para uso en esta invención son las descritas en la pa-
tente estadounidense 3.087.827 concedida a Klenke y Stratton
y las patentes estadounidenses 3.087.828 y 3.087.829 conce-
5 didas a Linton. Las descripciones de estas patentes se in-
corporan a esta memoria para describir las diversas micas
recubiertas y como son preparadas.

Las partículas de mica descritas en estas patentes
están recubiertas de óxidos u óxidos hidratados de titanio,
circonio, aluminio, cinc, antimonio, estaño, hierro, cobre,
10 níquel, cobalto, cromo o vanadio. La mica recubierta de
dióxido de titanio es la preferida debido a su asequibilidad.
También pueden utilizarse mezclas de micas recubiertas.

Son representativas de las escamas metálicas que pue-
den ser utilizadas las escamas de aluminio, escamas de acero
15 inoxidable, escamas de níquel y escamas de bronce. También
pueden utilizarse mezclas de escamas.

Las partículas de mica, las partículas de mica recu-
bierta o las escamas de vidrio y metales están normalmente
presentes en las composiciones de revestimiento a una concen-
20 tración del orden de 0,2-20 %, calculado sobre el peso de
los sólidos totales.

La composición también puede contener aditivos con-
vencionales como agentes de control de la fluidez, agentes
tensoactivos, plastificantes, agentes coalescentes, etc.,
25 según parezca necesario o conveniente. Estos aditivos se
agregan por razones conocidas por los artesanos y por los
métodos y en las cantidades también conocidas.

La cantidad de sólidos totales en la composición de-
penderá del substrato al que ha de ser aplicada la composi-
30 ción, del método de aplicación, del procedimiento de curado

1 y de factores similares. Normalmente, la composición contendrá de 10 a 80 % del peso de sólidos totales, pero preferiblemente de 30 a 50 %.

5 La composición antioxidante debe contener uno o más compuestos antioxidantes y un vehículo adecuado y puede incluir mejoradores del color, reforzantes de la viscosidad o espesadores, agentes humectantes, pigmentos, resinas y polímeros descomponibles, resinas y polímeros termoestables, neutralizantes, vehículos líquidos y otros coadyuvantes.

10 Los mejoradores del color son compuestos orgánicos termo-inestables que se descomponen produciendo colorantes y aumentando así el contraste entre el diseño decorativo y el fondo. Son ejemplos de mejoradores de color el azúcar, el estireno, el almidón, los ácidos grasos y los glicéridos.

15 El politetrafluoretileno y otros polímeros termoestables son ejemplos de reforzantes de la viscosidad o espesadores. Preferiblemente se utiliza como reforzante de la viscosidad o espesador el mismo polímero termoestable empleado en la composición de revestimiento.

20 Son ejemplos de pigmentos el negro de humo, óxido de hierro, óxido de cobalto y dióxido de titanio. Cuando hay pigmento presente en la composición antioxidante, también hay presente por lo menos una cantidad igual, preferiblemente de 3 a 10 veces más, de polímero termoestable.

25 Un antioxidante es cualquier compuesto que se opone a la oxidación bajo las condiciones de cocción de la fabricación requeridas para la manufactura de los artículos revestidos de polímero termoestable. El antioxidante puede oponerse a la oxidación por sí mismo o a través de sus productos de descomposición o de oxidación. Todos estos compuestos

30

1 deben producir por lo menos 0,01 partes en peso, calculado
sobre los sólidos y expresado en forma de ácido, de los co-
rrespondientes ácidos o anhídridos libres cuando el compues-
to se descompone y/o se oxida durante la cocción propia de
5 la fabricación. La cantidad preferida es de 0,1 a 1 partes
en peso.

Los antioxidantes preferidos son compuestos que con-
tienen fósforo, azufre, boro o cualquier combinación de los
anteriores. Los ejemplos más comunes son los ácidos orto,
10 meta y piro; las sales neutras y básicas; los ésteres y ge-
neralmente sus derivados orgánicos entre los que se encuen-
tran los derivados organometálicos.

Los antioxidantes más preferidos son el ácido fosfó-
rico, sus sales descomponibles que contienen amoniaco o ami-
15 nas, el fosfato de 2-etilhexil-difenilo, el glicerofosfato
magnésico, el glicerofosfato cálcico y el glicerofosfato de
hierro.

Debe haber un colorante en la composición polimérica
termoestable o un mejorador del color en la composición an-
20 tioxidante cuando el compuesto antioxidante propiamente di-
cho no suministra, como parte de sus productos de descomposi-
ción, un mejorador del color.

El antioxidante se disuelve o dispersa en vehículos
adecuados para el catalizador de oxidación particular.

25 Dentro de la composición de revestimiento polimérico
termoestable también puede haber un antioxidante. El antioxi-
dante de la composición de revestimiento puede ser igual o
diferente del antioxidante utilizado en la composición anti-
oxidante.

30 La composición antioxidante puede ser aplicada por

1 cualquier método convencional de aplicación de tintas. Los
métodos preferidos consisten en aplicar la composición an-
tioxidante por offset "intaglio", v.g. utilizando una má-
quina Tampoprint vendida por Dependable Machine Co., Inc.,
5 o un t a m i z. de seda.

La composición de revestimiento polimérico termoesta-
ble es aplicada hasta un espesor de unas 0,5-5 mils (0,0127-
0,127 mm.) (en seco) y se cuece durante un tiempo y a una tem-
peratura suficientes para fundir o curar el polímero termo-
estable que está siendo utilizado.
10

El intervalo de temperaturas de cocción del procedi-
miento depende principalmente de la composición polimérica
termoestable utilizada. El procedimiento de esta invención
es utilizable sobre cualquier substrato convencionalmente
15 empleado. El substrato puede ser recubierto con una imprima-
ción antes de aplicar la composición de catalizador de oxi-
dación. El substrato es preferiblemente tratado con anterior-
idad a la aplicación de cualquier composición de revesti-
miento. Los métodos de tratamiento previo incluyen la pul-
verización a la llama, revestimiento por fritado, limpieza
20 con chorro de arena y tratamiento con ácidos o álcalis. Un
substrato metálico es preferiblemente pre-tratado por chorro
de arena, por pulverización a la llama de un metal u óxido
metálico o por revestimiento fritado, aunque las composicio-
25 nes pueden ser aplicadas con éxito a metales fosfatados,
cromados o no tratados. Los substratos de vidrio son prefe-
riblemente enarenados o recubiertos por fritado.

Si se desea puede aplicarse una composición de imprima-
ción por debajo o por encima de la composición de cataliza-
30 dor de oxidación. La composición de imprimación puede ser

1 aplicada en cualquiera de las formas habituales, que incluyen pulverización, revestimiento a rodillo, inmersión y aplicación a cuchilla. La pulverización es generalmente el método elegido.

5 La composición de imprimación puede ser cualquiera de los revestimientos de imprimación convencionalmente utilizados. Un ejemplo es la imprimación de sílice-perfluorcarburo descrita por E.J. Welch en la solicitud de patente estadounidense número de serie 405.789, presentada el 12 de Octubre de 1973.

10 En este procedimiento están incluidas varias secuencias de aplicación de las composiciones al sustrato, por ejemplo:

- 15 (1) primero la composición antioxidante y después la composición de revestimiento;
- (2) primero la composición de revestimiento y después la composición antioxidante;
- (3) primero la composición de imprimación, después la composición antioxidante y después la composición de revestimiento;
- 20 (4) primero la composición antioxidante, después la composición de imprimación y después la composición de revestimiento o
- 25 (5) primero la composición de imprimación, después la composición de revestimiento y después la composición antioxidante.

30 El procedimiento de esta invención es útil para cualquier artículo que pueda utilizar una superficie polimérica termoestable; son ejemplos las baterías de cocina, especialmente sartenes, los cojinetes, válvulas, cables, láminas me-

1 táticas, calderas, tuberías, cascos de buques, forros de
hornos, placas de planchas, moldes para barquillos,
bandejas de cubos de hielo, palas para nieve, sierras, li-
5 mas y taladros, tolvas y otros contenedores y moldes indus-
triales.

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la invención.
Todas las partes se dan en peso salvo indicación en contra-
rio.

EJEMPLO 1

10 Se prepara una composición polimérica termoestable
como sigue:

15 (a) Se añaden lentamente 100,66 partes en peso de agua des-
ionizada a 657 partes en peso de una dispersión acuosa
de politetrafluoretileno que contiene 6 % en peso de iso-
octilfenoxipolietoxietanol.

(b) Al producto de (a) se añaden lentamente y agitando
115,75 partes en peso de una dispersión acuosa al 40 %
en peso de sólidos de un polímero de metacrilato de me-
tilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico con una rela-
20 ción ponderal de monómeros de 39:57:4.

(c) Se prepara una base negra de molienda mezclando y des-
pués moliendo a bolas:

25	carbón	20 partes en peso
	pigmento de aluminosilicato	10 partes en peso
	polinaftalensulfonato sódico	3 partes en peso
	agua	67 partes en peso

(d) Se prepara una dispersión de dióxido de titanio mezclan-
do y moliendo a guijarros:

30	dióxido de titanio	45 partes en peso
	agua desionizada	54,5 partes en peso

- 1 polinaftalensulfonato sódico 0,5 partes en peso
- (e) Se prepara una dispersión de óxido de cobalto mezclando y moliendo a guijarros:
- 5 óxido de cobalto 45 partes en peso
agua desionizada 55 partes en peso
- (f) Añadir en orden, lentamente y agitando, al producto de (b):
- la base negra de molienda 10,72 partes en peso
la dispersión de dióxido de titanio 81,21 partes en peso
10 y la dispersión de óxido de cobalto 9,74 partes en peso
- (g) Preparar un agente tensoactivo-disolvente mezclando:
- trietanolamina 25,88 partes en peso
tolueno 46,36 partes en peso
butilcarbitol 15,63 partes en peso
15 ácido oléico 12,13 partes en peso
- (h) Añadir lentamente y agitando 109,83 partes en peso del agente tensoactivo-disolvente al producto de (f):
- (i) Preparar una composición de ácido fosfórico constituida por:
- 20 ácido fosfórico (85 %) 1 parte en peso
y trietanolamina 5 partes en peso
- (j) Añadir una cantidad suficiente de la composición de ácido fosfórico al producto de (g) para producir una composición de revestimiento que contiene un 1 % de composición de ácido fosfórico.
- 25
- Se preparan cuatro composiciones antioxidantes diferentes (C.A.) como sigue:
- C.A. (1) 10 % en peso de sulfamato amónico en agua desionizada
- 30

- 1 C.A. (2) 10 % en peso de ácido bórico en agua desionizada
C.A. (3) 10 % en peso de sulfato amónico en agua desionizada
C.A. (4) 10 % en peso de fosfato amónico en agua desionizada.

5 Se preparan dos paneles de aluminio por revestimiento fritado. Se imprimen los paneles con la siguiente imprimación de sílice-fluorcarburo hasta un espesor de 0,3 mils (0,0076 mm) (seco) y se seca al aire.

10 Se prepara la composición de imprimación de sílice-fluorcarburo como sigue:

(a) Se mezclan Partes en peso

Dispersión acuosa de politetrafluor
etileno (PTFE), 60 % de sólidos 478,76

Agua desionizada 130,23

15 Sol de sílice coloidal, 30 % de sólidos en agua (Ludox[®] AN, vendido por E.I. du Pont de Nemours and Company) 327,18

(b) Mezclar separadamente

20 "Triton X-100" (agente tensoactivo no iónico de isooctilfenoxipoli-etileno, vendido por Rohm and Haas Co.) 17,52

Tolueno 34,56

Butilcarbitol (acetato de éter mono butílico de dietilenglicol) 13,36

25 Solución de silicona (Dow Corning DC-801 Silicone, al 60 % de sólidos en xileno) 34,56

Se añaden 85,52 partes de (b) sobre (a) en un chorro delgado, con agitación, a lo largo de un periodo de 2-3 minutos. A esta mezcla se añaden con agitación,

1

Partes en peso

Dispersión de dióxido de titanio
(dispersión al 45 % de sólidos
en agua)

35,46

5

Dispersión de negro Channel (dis-
persión al 22 % de sólidos en
agua)

0,5

Se agita durante 10-20 minutos.

Se trazan cuatro líneas, utilizando una composición
antioxidante diferente para cada línea, en ambos paneles.

Se dejan secar las composiciones antioxidantes.

10

Se pulveriza la composición de revestimiento de (j)
hasta un espesor de 1 mil (0,025 mm) (seco) sobre ambos pa-
neles y se seca al aire.

15

Los paneles secados al aire se introducen en una es-
tufa a 430°C. Se saca un panel después de que ha estado a 430°C duran-
te 5 minutos. Se saca el otro panel después de que ha estado
a 400°C durante 15 minutos.

El color de fondo de los paneles permanece igual mien-
tras que las áreas sobre las líneas son considerablemente
más oscuras que el fondo.

20

EJEMPLO 2

Se prepara una composición de revestimiento como si-
gue:

25

(a) Se añaden lentamente y agitando 31,50 partes en peso de
una dispersión acuosa al 40 % de sólidos de un terpolí-
mero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido
metacrílico con unas relaciones ponderales de monómeros
de 39:57:4 a 143,6 partes en peso de una dispersión acuosa
de 60 % en peso de politetrafluoretileno que contiene
6 % en peso de isooctilfenoxipolietoxietanol.

30

1 (b) Al producto de (a) se añaden lentamente y agitando 2,0 partes en peso de una base negra de molienda constituida por:

5 carbono 20 % en peso.
pigmento de aluminosilicato 10 % en peso
polinaftalensulfonato sódico 3 % en peso
agua 67 % en peso

(c) Al producto de (b) se añaden lentamente y agitando 5,3 partes en peso de una base de molienda complementaria constituida por:

10 dióxido de titanio 45 partes en peso
agua desionizada 54,5 partes en peso
polinaftalensulfonato sódico 0,5 partes en peso

15 (d) Al producto de (c) se añaden lentamente y agitando 25,7 partes en peso de una solución de un disolvente-agente tensoactivo-catalizador de oxidación, preparada como sigue:

mezclar en este orden:

20 trietanolamina 5,5 partes en peso
ácido oléico 3,3 partes en peso
tolueno 11,1 partes en peso
butilcarbitol 3,8 partes en peso

25 octoato de cerio (12 % en peso de metal en ácido 2-etilhexanoico) 1,5 partes en peso

octoato de cobalto (12 % en peso de metal en esencia mineral) 0,5 partes en peso

Se prepara un panel de aluminio por revestimiento fritado y se imprime de acuerdo con las directrices del Ejemplo 1:

30

- 1 (b) Acido fosfórico (85 %) en agua
1 parte en peso
trietanolamina
5 partes en peso
- 5 2 partes en peso
- (c) Base negra de molienda prepara
da:
mezclando y moliendo a guijarros:
trietanolamina, 7,00 partes en
peso
- 10 ácido oléico, 3,28 partes en
peso
butilcarbitol, 4,23 partes en
peso
tolueno, 12,56 partes en peso
- 15 agua desionizada, 59,39 partes
en peso
negro channel, 15,69 partes en
peso
pigmento de aluminosilicato,
7,84 partes en peso
- 20 0,3 partes en peso
- (d) Una dispersión acuosa de polite-
trafluoretileno, al 60 % de sólidos
que contiene 6 % en peso de
isooctilfenoxipoliétoxietanol 1,5 partes en peso
- 25 Se prepara una composición de revestimiento como en
el Ejemplo 1.
- Se utiliza un tamiz de seda de poliéster con una su-
perficie abierta del 15 % y un diámetro del hilo de 34 mi-
cras para colocar la composición antioxidante, formando un
diseño decorativo, sobre el panel de aluminio.
- 30 Se pulveriza la composición de revestimiento sobre

1 el panel de aluminio hasta un espesor de 0,7 mils (0,0178 mm)
(seco).

Se seca el panel revestido al aire.

5 El panel secado al aire se introduce en una estufa
a 430°C. Cuando la temperatura del panel ha sido de 430°C
durante 15 minutos, se saca de la estufa.

10 El área sobre la composición antioxidante es oscura
mientras que las otras áreas del revestimiento son claras,
produciéndose así un diseño decorativo oscuro sobre un fondo
claro.

EJEMPLO 4

Se prepara un panel de aluminio por revestimiento fri-
tado y se imprime como en el Ejemplo 1.

15 Se prepara una composición de revestimiento como en
el Ejemplo 1.

Se prepara una composición antioxidante constituida
por:

(a) Acido fosfórico (85 %) en agua

1 parte en peso

20 trietanolamina

5 partes en peso

193,0 partes en peso

(b) Isooctilfenoxipolietoxietanol 9,65 partes en peso

(c) politetrafluoretileno en polvo 96,50 partes en peso

25 (d) pigmento de óxido de hierro 4,83 partes en peso

(e) pigmento de óxido de cobalto 4,83 partes en peso

Utilizando la técnica de impresión offset "Intaglio",
colocar la composición antioxidante, formando un diseño de-
corativo, sobre el panel de aluminio.

30 Pulverizar la composición de revestimiento sobre el

1 panel de aluminio hasta un espesor de 0,7 mils (0,0178 mm)
(seco).

Secar al aire el panel revestido.

5 Colocar el panel secado al aire en una estufa a
430°C. Cuando la temperatura del panel ha sido de 430°C du-
rante 15 minutos, sacar el panel de la estufa.

10 El área sobre la composición antioxidante es oscura
mientras que las otras áreas del revestimiento son claras,
produciendo con ello un diseño decorativo oscuro sobre un
fondo claro.

EJEMPLO 5

Se prepara un panel de aluminio por revestimiento fri-
tado como en el Ejemplo 1.

Se prepara una composición de imprimación como sigue:

	<u>Partes en peso</u>
(a) La solución de sal amínica del ácido poliamídico del Ejemplo 1 de la solici- tud de patente estadounidense núme- ro de serie 546.998, presentada el 4 de Febrero de 1975 (conteniendo 18 % de alcohol furfurílico y 10 % de N-metilpirrolidona)	151,8
20 (b) Alcohol furfurílico	15,2
(c) Agua desionizada	520,0
(d) Dispersión de pigmento blanco (prepa- rada por molienda a bolas de una mez- cla de:	
TiO ₂	46 partes
25 Agua	46 partes
Mezcla de trietanolamina/ ácido oleico 2:1	8 partes) 52,6
(e) Dispersión de PTFE en agua (60 % de sólidos)	222,5
30 (f) "Ludox AM" (una sílice coloidal vendida por E.I. du Pont de Nemours and Company)	29,8

1 Se pulveriza la composición de imprimación sobre el panel de aluminio con revestimiento fritado hasta un espesor de 0,3 mils (0,0076 mm) (seco) y después se seca al aire.

5 Se prepara una composición antioxidante como en el Ejemplo 4.

Utilizando la técnica de impresión offset "Intaglio", se coloca la composición antioxidante, formando un diseño decorativo, sobre el panel de aluminio.

10 Se prepara una composición de revestimiento como sigue:

Partés en peso

(a) Mezclar lentamente y agitando:

15 Dispersión de PTFE en agua - al 60 % de sólidos en peso, conteniendo 6 % en peso de isooctilfenoxipolietoxi-
etanol 324,25

Base negra de molienua constituida por:

20 Carbono 20 % en peso
Pigmento de alu-
minosilicato 10 % en peso
Polinaftalensul-
fonato sódico 3 % en peso
Agua 67 % en peso 4,5

(b) Lentamente y con intensa agitación añadir al producto de (a)

25 Mica revestida de TiO_2 ("Afflair" NF-140-D, vendida por E.I. du Pont de Nemours and Company) 4,00

(c) Premezclar los siguientes ingredientes y después añadir lentamente y agitando al producto de (b)

30 Trietanolamina 11,35 partes
Acido oléico 7,15 partes
Tolueno 25,35 partes

1

Partes en peso

Butilcarbitol 8,5 partes

Octoato de cerio
(23 % de metal) 1,80 partes

5

Octoato de cobalto
(18 % de metal) 0,75 partes 54,90

(d) Añadir lentamente y agitando una dispersión acuosa al 40 % de sólidos de un terpolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico con una relación ponderal de monómeros de 39:57:4 71,1

10

(e) Añadir lentamente y agitando al producto de (d)

Agua desionizada 24,25

Pulverizar la composición de revestimiento sobre el panel de aluminio hasta un espesor de 0,7 mils (0,0178 mm) (seco).

15

Secar al aire el panel revestido.

Colocar el panel secado al aire en una estufa a 430°C durante 15 minutos y después sacar el panel.

20

El área sobre la composición antioxidante es oscura mientras que las otras áreas del revestimiento son claras, produciendo con ello un diseño decorativo oscuro sobre un fondo claro.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25

1. Un procedimiento para decorar los revestimientos poliméricos termoestables, que consiste esencialmente en aplicar una composición polimérica termoestable como capa subsiguiente sobre una composición antioxidante o directamente debajo de dicha composición antioxidante que está dispuesta formando un diseño decorativo; donde el antioxidante

30

1 o su producto de descomposición se difunde en el revesti-
miento y ya sea por reacción con los componentes de este úl
timo, por catálisis o impedimento de reacciones dentro del
revestimiento o por sí mismo, hace visible por cocción el -
5 diseño decorativo dentro del revestimiento polimérico termo-
estable.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque dicha composición polimérica termoesta-
ble está formada por:

- 10
- a. un polímero termo-estable
 - b. negro de humo
 - c. un catalizador de oxidación y,
 - d. un vehículo líquido

15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque dicha composición polimérica termoesta-
ble está formada por:

- 20
- a. un polímero termo-estable
 - b. un colorante
 - c. un catalizador de oxidación y
 - d. un vehículo líquido.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, ca-
racterizado porque el colorante es negro de humo, un resi-
duo carbonoso o una mezcla de los mismos.

25 5. Un procedimiento según la reivindicación 3, ca-
racterizado porque la composición antioxidante contiene un -
compuesto que contiene ya sea, fósforo, azufre, boro o cual-
quier combinación del mismo.

30 6. Un procedimiento según la reivindicación 5, ca-
racterizado porque la composición antioxidante está seleccio-
nada entre ácido fosfórico, sus sales descomponibles conte-

1 niendo amoniaco o aminas, trietanolamina, difenil fosfato -
de 2 etilhexilo y mezclas del mismo.

5 7. Un procedimiento según la reivindicación 5, -
caracterizado porque la composición antioxidante contiene -
un mejorador de color, reforzantes de la viscosidad, agen-
tes humectantes, pigmentos, resinas y polímeros descomponi-
bles o termoestables, neutralizantes, vehículos líquidos u
otros aditivos.

10 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, -
caracterizado porque el mejorador de color es un compuesto
orgánico termo inestable que se descompone para producir -
colorantes.

15 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, -
caracterizado porque el antioxidante es un compuesto o mez-
cla de compuestos que contienen fósforo, azufre, boro o mez
clas del mismo.

20 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, ca
racterizado porque el antioxidante está seleccionado entre
ácido fosfórico, sus sales descomponibles conteniendo amo-
niaco o aminas, trietanolamina, difenil fosfato 2-etilhexi-
lo o mezclas del mismo, y hay un colorante presente en la -
composición polimérica termoestable o un mejorador de color
está presente en la composición antioxidante.

25 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, -
caracterizado porque la composición antioxidante incluye me
joradores de color, reforzadores de viscosidad o espesado-
res, agentes humectantes, pigmentos, resinas y polímeros -
descomponibles o termoestables, neutralizantes, vehículos -
líquidos u otros aditivos.

30 12. Un procedimiento según la reivindicación 12,

1 caracterizado porque el mejorador de color es un compuesto orgánico termoinestable que se descompone para producir colorantes.

5 13. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición polimérica termoestable está formada esencialmente de:

a. un polímero termoestable seleccionado del grupo formado por:

10 siliconas, polisulfuros, ácido parahidroxibenzoico polimerizado, polisulfonas, polimidias, poliamida, polisulfonatos, polisulfonamida, fluocarburos o mezclas de los anteriores y,

b. un vehículo líquido.

15 14. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el polímero termoestable es un fluocarburo.

20 15. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el polímero termoestable es un monomero hidrocarbonado completamente sustituido con átomos de fluor o una combinación de átomos de fluor y átomos de cloro.

25 16. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el polímero termoestable es politetrafluoretileno, un copolímero de tetrafluoretileno y hexafluoropropileno o mezclas de los mismos.

30 17. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la composición polimérica termoestable contiene un colorante.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, -

1 caracterizado porque el colorante es negro de humo, un resi-
duo carbonoso o mezclas de los mismos.

5 19. Un procedimiento según la reivindicación 13, -
caracterizado porque la composición polimérica termoestable
contiene un antioxidante.

20. Un procedimiento según la reivindicación 19, -
caracterizado porque el antioxidante es un compuesto o mez-
cla de compuestos que contienen ya sea fósforo, azufre, bo-
ro o cualquier combinación del mismo.

10 21. Un procedimiento según la reivindicación 13, -
caracterizado porque la composición polimérica termoestable
contiene un antioxidante y un colorante.

15 22. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA DECORAR LOS REVESTIMIENTOS POLIMERI-
COS TERMOESTABLES.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintinueve pági-
nas mecanografiadas.

Madrid, 26 Septiembre 1.975
BERNARDO UNGRIA
p.p.

20

25

30