



(10) ES	(11) NUMERO 447868	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION	13-5-76	

P.- 62.934

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
-	-	-
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL E085, C09D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIMIENTO RAPIDO DE PELICULAS DE BARNIZ".		
CONCEDIDA		
18 ABR. 1977		
(71) SOLICITANTE (S) REICHHOLD CHEMICALS, INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE R C I Building, White Plains, N.Y. 10603, Estados Unidos de América.		
(72) INVENTOR (ES) HEINZ LEIBTSEDER.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

lfg

P.- 62.934

1 La presente invención se refiere a un procedimien
to para endurecimiento rápido de películas de barniz. El
término endurecimiento rápido significa que el endurecimien
to tiene lugar con mayor rapidez que la que ha sido común
5 hasta ahora, en unos cuantos segundos.

Tales tiempos de endurecimiento cortos eran ante-
riormente desconocidos con relación a capas de barniz pig-
mentadas con un espesor de capa de 30 a 300 micras.

El endurecimiento de los barnices no pigmentados
10 basados en poliésteres insaturados con adición de un foto-
sensibilizador y el efecto de la luz ultravioleta es bien
conocido. El endurecimiento de las películas de poliéster
no adhesivas es sólo posible si los barnices contienen agen-
tes de exclusión del aire, tales como soluciones de parafina,
15 na, o si se utilizan tipos de poliéster de secado al aire
(Patente de los EE.UU. 2.852.487, DT-AS 1.024.654, DT-OS
2.309.642). Si se utilizan barnices que contienen parafina,
entonces es imperativa una gelificación preliminar de los
revestimientos (radiación con lámparas de cinta fluorescen-
tes superactínicas durante aproximadamente 2 minutos) con
20 objeto de fijar la parafina a la superficie.

Si se utilizan tipos de poliéster de secado al
aire, entonces es ventajoso el uso de resinas, como se des-
cribe en DT-OS 2.166.601 y DT-AS 2.113.998. En este caso es
25 también necesario el empleo de un fotosensibilizador.

El endurecimiento de tales barnices poliéster con
lámparas de mercurio a alta presión (HPM) es posible en
tiempos mayores de 30 segundos (DT-OS 2.166.601) en el caso
de espesores de capa de alrededor de 100 micras, o sólo si
30 se realiza una gelificación previa y tiene lugar el endu-

1 recimiento HPM durante 2 minutos en el caso de mayores espesores de capa (véase DT-AS 2.113.998).

De un modo bastante sorprendente, se ha encontrado que revestimientos de poliéster con una base de poliésteres de secado al aire, no sólo se endurecen en tiempos más cortos que los arriba indicados, sino que pueden pigmentarse también con pigmentos cubrientes, con lo cual se pueden emplear casi todos los pigmentos utilizados comúnmente en la industria de los barnices.

10 Este resultado sorprendente se consiguió: 1) mediante el uso de peróxidos especiales con una temperatura de iniciación mayor de 40°C, del grupo de los peroxoatos de butilo terciario, los perisononatos de butilo terciario ó 2,5-dimetilhexan-2,5-diperisononato y aceleradores, 15 y 2) mediante el uso de sistemas de radiación pulsantes. Tales sistemas de radiación pulsantes, por ejemplo, las lámparas de cinta pulsantes de xenón, emiten radiación en impulsos cortos de alta intensidad. La producción de energía por impulso es un múltiplo de la producción de energía de una 20 fuente de radiación continua en el tiempo correspondiente al impulso. Una tal lámpara o un procedimiento para el endurecimiento de barnices con esta lámpara se describe, por ejemplo, en DT-AS 2.019.270.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para el endurecimiento rápido de películas de barniz, 25 preferiblemente pigmentadas con pigmentos cubrientes, caracterizado por el hecho de que al menos una película de barniz con una base de poliésteres insaturados, al menos un monómero insaturado α, β -olefínico y catalizadores con una temperatura de iniciación mayor de 40°C, preferiblemente peróxi- 30

1 dos, y si es necesario aceleradores y promotores, se apli-
can a la superficie a revestir, se recubren, si es preciso,
con una capa de un barniz sin pigmentar con la misma base
arriba mencionada, y se endurecen por medio de radiadores
5 pulsantes de alta energía.

Es también posible utilizar este procedimiento pa-
ra revestimientos que se componen de al menos dos capas,
una de las cuales contiene un peróxido mientras que la otra
contiene aceleradores. La capa que contiene peróxido no pre-
10 cisa contener un poliéster como agente aglutinante; puede
utilizarse cualquier otro agente aglutinante de barnices de
que se disponga.

Es particularmente ventajoso producir revestimien-
tos por medio de un revestidor de cortina de dos cabezales,
15 en cuyo caso una capa contiene un peróxido, y la otra con-
tiene aceleradores. En el caso de esta técnica, únicamente
la capa superior necesita estar constituida por un poliés-
ter de secado al aire.

Barnices poliéster sin pigmentar, así como barni-
20 ces poliéster pigmentados con pigmentos cubrientes con una
base del poliéster de secado al aire descrito en la Patente
de los EE.UU. 2.852.487, DT-AS 1.024.654, DT-OS 2.166.601 y
DT-AS 2.113.998 se pueden endurecer, de acuerdo con la inven-
ción, en espesores de capa de hasta 300 micras y tiempos me-
25 nores de 30 segundos, en películas resistentes al rayado.

Incluso los expertos no habrían esperado que el
empleo de las resinas y lámparas pulsantes arriba menciona-
das, aún sin adición de un foto-sensibilizador, hiciera posi-
ble endurecer las películas pigmentadas en un tiempo tan bre-
30 ve. La posibilidad de trabajar sin un foto-sensibilizador

1 ofrece la ventaja de que no se produce amarilleo de los re-
vestimientos acabados, causado por la descomposición del fo-
to-sensibilizador, incluso en el caso de una influencia pro-
longada de la luz sobre dichos revestimientos. Es también
5 una ventaja importante de este procedimiento el que, en con-
traste con las capas de poliéster, las cuales pueden endure-
cerse bajo la luz ultravioleta sólo si se añade un foto-sen-
sibilizador, no hay riesgo alguno de dificultades con la ad-
hesión. Estas dificultades con la adhesión, caracterizadas
10 por los denominados poros de plata, se describen en detalle
en la Patente de Alemania Oriental 106.066. Los revestimien-
tos producidos de acuerdo con el presente procedimiento, en
contraste, manifiestan una adhesión excelente al sustrato.

Adicionalmente, es sabido también que pueden conse-
15 guirse tiempos de endurecimiento cortos en el caso de capas
de barniz delgadas sin pigmentar o sólo ligeramente pigmen-
tadas de hasta aproximadamente 30 micras; estos tiempos de en-
durecimiento pueden ser sólo de aproximadamente 1/2 a 1 minu-
to si se utiliza una lámpara de cinta pulsante de xenón, que
20 emite una radiación intermitente o pulsante, en lugar de las
fuentes de radiación usuales continuas emisoras de ultravio-
leta. Una tal lámpara y un tal procedimiento para endurecer
capas de barniz con esta lámpara se describen, por ejemplo,
en la DT-AS 2.019.270.

25 De acuerdo con la invención, es por primera vez
posible lograr tiempos de endurecimiento del orden de apro-
ximadamente 10 a 12 segundos, con lo que tiempos de endure-
cimiento de hasta aproximadamente 20 segundos son necesarios
sólo en casos extremos (especialmente con pigmentación inten-
30 sa o capas especialmente gruesas).

1 En DT-AS 1.964.969, que se refiere también al en-
durecimiento de películas de barniz pigmentadas, se indica
expresamente que el endurecimiento de las películas descri-
tas en la misma es posible sólo con lámparas HPM. Los tiem-
5 pos indicados en ella atestiguan el hecho de que la porción
infrarroja de las lámparas HPM se utiliza al máximo. Los
tiempos para el endurecimiento de capas de barniz dados en
DT-AS 1.964.969, son considerablemente mayores, para igua-
les espesores de capa, que los tiempos que se pueden conse-
10 guir por medio del presente procedimiento. Adicionalmente,
los espesores de capa indicados en la DT-AS anterior son mu-
cho menores que los que son posibles con el procedimiento
presente. Finalmente, no se hace mención alguna a la venta-
ja particular de la utilización de resinas poliéster de se-
15 cado al aire, como se describe en la Patente de los EE.UU.
2.852.487, DT-AS 1.024.654 y, especialmente, en DT-OS
2.166.601 y DT-AS 2.113.998.

Los ejemplos que siguen tienen por objeto expli-
car la presente invención con mayor detalle, pero no tienen
20 por objeto constituir una limitación de la misma.

EJEMPLO 1: Producción de la resina poliéster.

Se calientan lentamente a 180°C 27,20 partes en
peso de ácido fumárico, 16 partes en peso de etilenglicol,
3 partes en peso de dietilenglicol y 8,9 partes en peso de
25 anhídrido del ácido ftálico, haciendo pasar nitrógeno a tra-
vés de la mezcla. Se condensa dicha mezcla hasta que se al-
canza un índice de acidez de 88. Se enfría luego a 150°C y
se añaden 12,70 partes en peso de trimetilolpropanodialil-
-éter. Se condensa después a una temperatura máxima de
30 160°C, haciendo pasar nitrógeno a través de la mezcla, has-

1 ta un índice de acidez menor de 30. Se ha encontrado que una adición de 0,005 partes en peso de hidroquinona es útil para la estabilización durante la ebullición.

5 La mezcla se enfría después de 120°C y se añaden 19 partes en peso de estireno mezcladas con 0,002 partes en peso de hidroquinona. A partir de la solución así obtenida, se produce la mezcla siguiente:

10 30 partes en peso de resina poliéster, 10 partes en peso de óxido titánico, 10 partes en peso de creta, 3 partes en peso de nitrocelulosa de baja viscosidad soluble en ésteres, 8 partes en peso de metacrilato de metilo, 15 partes en peso de acetato de isobutilo, 10 partes en peso de estireno, 2 partes en peso de etilglicol, 8 partes en peso de tolueno, 2 partes en peso de naftenato de cobalto (con
15 tenido de metal, 1,5%), 2 partes en peso de peroctoato de butilo terciario.

20 La mezcla se aplica en un espesor de 100 micras a placas de virutas provistas con un dispositivo de carga ultravioleta. Después de un tiempo de evaporación de 2 minutos a la temperatura ambiente, las placas revestidas se exponen a diversas radiaciones.

a) Canal radiador pulsante de xenón. Seis radiadores (canal experimental Hildebrand, Oberboihigen, Alemania). Tiempo de exposición 15 segundos; distancia entre objeto y
25 lámpara, 300 mm. Se obtuvo una película pigmentada opacamente en blanco, dura y resistente al rayado. La película exhibe una adhesión excelente al sustrato.

b) Canal de endurecimiento por luz HPM. (Canal Philipp Kahrman UV-HP, construido en 1972, carga conectada
30 10 kw provisto con cuatro radiadores HPM; Philips HTQ-7).

1 Distancia entre objeto y lámpara 200 mm; tiempo de exposición 60 segundos. La película no se endureció por completo.

c) Canal de endurecimiento infrarrojo. (Canal Philipp Kahrman IR-M, construido en 1972, carga conectada
5 14 kw). Distancia entre objeto y lámpara, 40 cm; tiempo de exposición 60 segundos. La película no se endureció por completo.

La mezcla descrita en el ejemplo 1 se produjo sin adición de naftenato de cobalto y peroctoato de butilo terciario. La mezcla se adicionó de 2 partes en peso de un alcoholéter de benzoina comercial como foto-iniciador. Después
10 de ello se aplicó la mezcla a placas de virutas provistas con dispositivo de carga ultravioleta en un espesor de 100 micras. Después de un tiempo de evaporación de 2 minutos a
15 la temperatura ambiente, las placas revestidas se expusieron a diversas radiaciones:

d) Canal radiador pulsante de xenón. Seis radiadores (unidad experimental Hildebrand). Tiempo de exposición 30 segundos. El revestimiento se seca únicamente en la superficie. Por debajo de ella existe material de revestimiento completamente sin endurecer.
20

La película no es dura ni filable.

e) Canal de endurecimiento por luz HPM. Tiempo de exposición, 60 segundos. El revestimiento exhibe las mismas propiedades que en el ejemplo 1 d).
25

EJEMPLO 2: Se aplicó un material barnizante a placas de virutas revestidas con un dispositivo de carga ultravioleta por medio de un revestidor de cortina de dos cabezales. Se aplicó un barniz de la composición siguiente, con un espesor
30 de 200 micras por medio del primer cabezal de la máquina de

1 revestimiento:

	<u>Partes en Peso</u>
Resina poliéster altamente reactiva	42
TiO ₂	31
5 Creta	10
Estireno	14
Naftenato de cobalto (contenido de metal 1,5%)	3

La resina poliéster altamente reactiva se produce por medio de la condensación de 4780 partes en peso de propilenglicol, 2482 partes en peso de anhídrido del ácido ftálico y 4860 partes en peso de ácido fumárico, haciendo pasar nitrógeno a través de la mezcla a una temperatura máxima de la caldera de ebullición de 190°C. Se continúa la condensación hasta que se alcanza un índice de acidez de aproximadamente 35; la solución se enfría luego a 120°C, y se añaden 4700 partes en peso de estireno. Para estabilizar la resina, se pueden añadir pequeñas cantidades de inhibidores comerciales (por ejemplo, hidroquinona).

Se aplica un barniz claro de la composición siguiente, en un espesor de 150 micras, por medio del segundo cabezal del revestidor de cortina.

	<u>Partes en Peso</u>
Resina poliéster, como se describe en el ejemplo 1	65
25 Estireno	20
Tolueno	9
Aceite de silicona, al 1% en tolueno	1
Peroctoato de butilo terciario	5

Después de un tiempo de evaporación de 2 minutos a la temperatura ambiente, las placas revestidas se sometie

1 ron a un canal radiador pulsante de xenón (unidad de Hilde-
brand Company, Oberboihigen, Alemania). Después de un tiem-
po de radiación de 18 segundos por 12 radiadores pulsantes
de xenón (distancia entre radiadores y objeto, comprendida
5 entre 700 y 300 mm), se obtuvieron revestimientos duros y
resistentes al rayado, con una adhesión excelente al sub-
trato. Los revestimientos no sólo eran duros y difícilmente
rayables, sino también resistentes al rayado por un anillo.

10

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
15 sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen
en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para el endurecimiento rápi-
do de películas de barniz, preferiblemente pigmentadas con
20 pigmentos cubrientes, caracterizado por el hecho de que al
menos una película de barniz con una base de poliéster insa-
turado de secado al aire, al menos un monómero insaturado
 α, β -olefínico y catalizadores con una temperatura de ini-
ciación mayor de 40°C, preferiblemente peróxidos orgánicos,
25 y si es necesario otros agentes aglutinantes de barnices,
aceleradores y activadores, se aplican a la superficie a re-
vestir, se reviste si es necesario con una capa de un barniz
sin pigmentar con la misma base arriba mencionada, y se endu-
rece por medio de radiadores pulsantes de alta energía.

30

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica

1 ción 1ª, caracterizado por el hecho de que cuando se apli-
can varias capas de barniz, el catalizador, tal como un pe-
róxido, se aplica con una capa, la cual puede, si es necesa
rio, estar exenta de poliéster, y el acelerador se aplica
5 con otra capa.

3ª.- Un procedimiento para el endurecimiento rápi-
do de películas de barniz.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

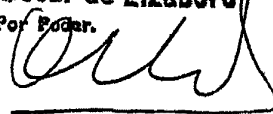
10 Esta Memoria consta de once hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 13.MAY 1976

P.A.

15

Oscar de Elizaburu
Por Poder.



20

25

30