

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10 ES	11	12	13	14 A1
NÚMERO		451913		
22		FECHA DE PRESENTACION		
		28-9-76		

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.619

K.A. Jenkins Case
No. 2 U.S. Ser.
No. 617.608

30 PRIORIDADES:		
31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
617.608	29-9-75	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B05D; C03C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA FORMAR MATERIAL DE VIDRIO DECORADO PRO- VISTO DE UNA CAPA DE ACABADO CON UN POLIMERO TERMOPLASTICO FOR- MADOR DE PELICULA"		
71 SOLICITANTE (S)		
HERCULES INCORPORATED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
910 Market Street, Wilmington, Delaware, 19899, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Kennedy Areford Jenkins		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 Esta invención se refiere a composiciones de re-
vestimientos decorativos y particularmente a composiciones
de revestimientos decorativos para aplicación a material de
5 vidrio al que después de ello se da una capa de acabado de
película plástica. La invención se refiere también a un pro-
ceso para formar material de vidrio decorado y revestido de
plástico, y a los artículos así formados.

10 Los revestimientos o vidriados de esmalte o cerá-
mica para material de vidrio son bien conocidos. Tales re-
vestimientos o vidriados se producen convencionalmente por
aplicación de una mezcla de un vehículo termofluido y cons-
tituyentes coloreados de esmalte o cerámicos al objeto a
decorar, y calcinación subsiguiente del objeto para volati-
lizar el vehículo e incorporar por fusión el color al obje-
15 to. Los revestimientos decorativos aplicados por técnicas
de calcinación están firmemente unidos al substrato y tie-
nen una duración excelente.

20 El material de vidrio de poco peso y particular-
mente las botellas que son de bajo coste y por ende adecua-
das para ser utilizadas una sola vez, son también conocidos.
Las botellas de este tipo, es decir las denominadas botellas
desechables, al igual que sus contrapartidas más pesadas, se
revisten o decoran usualmente para fines de identificación.
Sin embargo, el uso de revestimientos de tipo esmalte o cerá-
25 mico en las botellas desechables o no reutilizables no es eco-
nómicamente factible. Los intentos realizados para contra-
rrestar los costes de la botella y la decoración por medio
de un aumento en el tamaño de la botella y por tanto en la
capacidad de producto tampoco han resultado satisfactorios.
30 La desventaja principal de las botellas de gran tamaño es su

1 fragilidad, lo cual impone limitaciones de seguridad sobre
el tamaño y la utilización final, y particularmente sobre las
aplicaciones que incluyen el envasado y almacenamiento de
5 bebidas carbónicas. Así, existe una limitación determinada
de tamaños en lo que se refiere a las botellas no reutiliza-
bles para bebidas.

Un método para intentar superar la limitación de
tamaños de las botellas no reutilizables implica el revestimiento de la botella con una película continua de plástico.
10 Se afirma que el revestimiento de película endurece y refuerza la botella y, aunque el revestimiento no impide la rotura, se ha encontrado que actúa como una bolsa que retiene los fragmentos de vidrio en los puntos de rotura y evita así la dispersión de aquéllos. Los revestimientos de película que son transparentes proporcionan también ventajas relacionadas con la visión a través de los mismo, y usualmente no se aprecian a no ser por el tacto. Los revestimientos reducen además el nivel de ruido de la instalación de manipulación de las botellas y reducen el deslizamiento durante dicha
20 manipulación, por lo que resultan más seguros el transporte y vaciado de aquéllas. La decoración de la botella, bien sea antes o después del revestimiento con la película, no obstante, se hace precisa todavía para fines de identificación.

25 Una composición de revestimiento decorativo que no requiere calcinación para su aplicación a artículos de vidrio y que puede someterse a una capa de acabado con termoplásticos formadores de película ha sido descrita por Jenkins en la Patente de los EE.UU. 3.859.242 (7 de enero de 1975). El
30 revestimiento de la patente de Jenkins es del tipo de fusión

1 en caliente y contiene una cantidad principal de pigmento-
carga en una mezcla de vehículo constituida por polietilenglicoles de intervalos de peso molecular diferentes y una pequeña cantidad de ciertos modificadores de amina o cetona para los polietilenglicoles. Aunque los revestimientos de Jenkins proporcionan decoraciones netas y claras que son inertes frente a la película de la capa de acabado y completamente visibles a través de ésta, las decoraciones son altamente sensibles a la humedad debido a la naturaleza soluble en agua del vehículo de polietilenglicol. Los requerimientos de duración de la industria de las botellas exigen por tanto la inclusión de controles adicionales en los procedimientos de revestimiento convencionales para proporcionar un sistema de capa de acabado impenetrable al agua que presente una resistencia razonable al deterioro accidental durante las condiciones normales de elaboración, manipulación y uso. Así pues, las ventajas económicas que dependen usualmente de la elaboración a gran velocidad con equipos automáticos no pueden lograrse plenamente en la práctica con el revestimiento decorativo de Jenkins.

15
20
25
30
Ahora, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento decorativo insensible al agua que puede aplicarse al material de vidrio sin calcinación, la cual produce sobre el vidrio imágenes decorativas brillantes, netas y claras, que son resistentes al corrimiento y al deterioro y que pueden someterse a una capa de acabado con plásticos formadores de película convencionalmente sin detrimento de la decoración. Adicionalmente, los revestimientos decorativos formados a partir de las composiciones de esta invención son suficientemente adherentes a las

1 superficies de vidrio para permitir la elaboración normal
con equipo automático, son inertes y no exudan, no afectan-
do tampoco desfavorablemente a las propiedades protectoras
5 de las películas polímeras aplicadas sobre ellos. Además,
los artículos de vidrio revestidos de plástico que se han
decorado de acuerdo con esta invención exhiben claridad y
brillo de la decoración excelentes, y se maximiza la cuali-
dad de seguridad del "efecto de bolsa de plástico" de la ca-
pa de acabado.

10 De acuerdo con ello, la presente invención se re-
fiere a una composición de revestimiento decorativo termo-
fluida que se compone esencialmente, en peso, de: (a) 20 a
50% de un vehículo esencialmente insoluble en agua que tiene
un intervalo de punto de reblandecimiento por fusión que va
15 desde aproximadamente 45°C hasta aproximadamente 65°C, y (b)
80 a 50% de un material de carga constituido por partículas
y no vitrificable dispersado íntimamente en dicho vehículo,
estando constituido dicho vehículo esencialmente, en peso,
por 5 a 75% de al menos un alcohol monovalente alifático sa-
20 turado y normalmente sólido que tiene 14 a 32 átomos de car-
bono, 0 a 55% de parafina, 0 a 40% de uno o más polialcohi-
lenglicoles que tienen un peso molecular medio que va desde
aproximadamente 1500 a aproximadamente 20000 en los que los
grupos alcoholeno tienen 2 a 3 átomos de carbono, 7 a 55% de
25 al menos un poliestireno que tiene un peso molecular medio
que va desde aproximadamente 200 a aproximadamente 1200 y un
punto de reblandecimiento inferior a 105°C, y 0 a 20% de uno
o más polímeros de acrilatos de alcohol inferior que tienen
una viscosidad inherente comprendida entre aproximadamente
30 0,2 y aproximadamente 0,7, siendo la suma de dichos componen

1 tes de alcohol, parafina y polialcohilenglicol 45 a 77% del
vehículo, y siendo la suma de dichos componentes de polies-
tireno y polímero de acrilato 23 a 55% del vehículo.

5 La invención se refiere también a un proceso para
formar material de vidrio decorado al que se ha dado una ca-
pa de acabado con un polímero termoplástico formador de pe-
lícula, que comprende las etapas de aplicar a al menos una
porción de la superficie exterior del material de vidrio al
10 menos una capa de la composición de revestimiento decorati-
vo arriba indicada, calentar el material de vidrio decorado
a una temperatura al menos tan alta como el punto de fusión
del polímero formador de película pero inferior a la tempera-
tura de recocido del material de vidrio durante un tiempo
suficiente para eliminar cualesquiera componentes volátiles
15 de la composición de revestimiento y aplicar después de ello
al menos una capa de acabado continua del polímero termoplás-
tico formador de película al material de vidrio decorado. La
invención se refiere además a un artículo que comprende mate-
rial de vidrio que tiene íntimamente asociado con su super-
ficie exterior al menos un revestimiento continuo de políme-
20 ro termoplástico formador de película y, en posición inter-
media entre dicho revestimiento y al menos una porción de
la superficie exterior del material de vidrio, al menos una
capa decorativa esencialmente insoluble en agua de un mate-
25 rial de carga no vitrificable y constituido por partículas,
dispersado íntimamente en un aglutinante resinoso constitui-
do esencialmente, en peso, por 25 a 100% de al menos un po-
liestireno que tiene un peso molecular medio comprendido en-
tre 200 y aproximadamente 1200 y un punto de reblandecimien-
30 to inferior a 105°C, 0 a 75% de uno o más polímeros de acri-

1 lato de alcohol que tienen una viscosidad inherente compren
dida entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 0,7, y 0 a
45% de uno o más polialcoholenglicoles que tienen un peso mo
5 lecular medio comprendido entre aproximadamente 1500 y apro
ximadamente 20000 en los que los grupos alcoholeno tienen 2
a 3 átomos de carbono, siendo la proporción de carga a aglu
tinante en dicha capa decorativa mayor que 1.

Como se ha indicado, la composición de revestimien
to de la invención es esencialmente insoluble en agua y está
10 constituida en esencia por carga y un vehículo que contiene
como ingredientes esenciales, basados en el peso del vehícu
lo, de 5 a 75% de al menos un alcohol C_{14-32} normalmente
sólido y 7 a 55% de ciertos poliestirenos. El vehículo pue
de contener también, si se desea, parafina, ciertos polialco
15 hilenglicoles o polímeros específicos de acrilatos de alco
hilo inferior. En la práctica de la invención puede utilizar
se cualquier alcohol monovalente alifático saturado o mezcla
de alcoholes que son sólidos a la temperatura ambiente (25°C)
y tienen una longitud de cadena de 14 a 32 átomos de carbono.
20 Los alcoholes de este tipo son usualmente sólidos semejantes
a ceras a la temperatura ambiente, tienen puntos de reblan
decimiento inferiores a aproximadamente 65°C y son volátiles
a temperaturas inferiores a la de la fusión del polímero for
mador de película de la capa de acabado. Se prefieren los al
25 coholes de cadena sustancialmente recta que tienen 14 a 22
átomos de carbono tales como alcohol miristílico, alcohol ce
tílico, alcohol estearílico, alcohol eicosílico y 1-docosa
nol. Los alcoholes pueden ser alcoholes individuales o mez
clas de los mismos, y pueden contener cantidades relativamen
30 te pequeñas de otros alcoholes con la condición de que éstos

1 no vayan en detrimento de las ventajas de la invención. Las
mezclas de alcoholes grasos son particularmente útiles en la
invención, y se ilustran por los productos comercialmente ase-
5 quibles conocidos como Adol 62, 63 ó 64 (alcoholes grasos mez-
clados fabricados y vendidos por Ashland Chemical Company y
que comprenden alcoholes C_{16} a C_{20}), los alcoholes fabricados
y vendidos por Procter & Gamble bajo las designaciones comer-
ciales C01618, C01697F, C01895 y C01897F; y los alcoholes Ar-
chidyl, vendidos por Faller Products Co., Inc.

10 Los componentes alcohol, parafina y polialcoholen-
glicol del vehículo se comportan como un disolvente o siste-
ma de disolventes de tipo parafina para los componentes re-
sionosos de tipo aglutinante del vehículo, y constituyen 45
a 77% del peso total del vehículo. La porción disolvente del
15 vehículo puede estar constituida enteramente por el componen-
te alcohol, o como se prefiere por razones de economía, pue-
de contener en peso referido al peso del vehículo hasta 55%
de parafina y/o hasta 40% de ciertas ceras de tipo polialco-
hilenglicol. Cuando los alcoholes constituyen el único com-
20 ponente semejante a parafina del vehículo, la cantidad no de-
be exceder el 75% del vehículo. Como se ha indicado arriba,
la inclusión de hasta 55%, y particularmente de 15 a 50% en
peso de parafina en el vehículo es particularmente preferi-
da. En lugar de, o además de la parafina, el vehículo puede
25 contener también hasta 40% de al menos un polialcoholenglicol
que tiene un peso molecular medio comprendido entre aproxima-
damente 1500 y aproximadamente 20000 en el que los grupos al-
cohileno tienen 2 a 3 átomos de carbono. Polialcoholenglicoles
preferidos son los polietilenglicoles que tienen los pesos
30 moleculares indicados y son asequibles comercialmente co-

1 mo los polietilenglicoles Carbowax (Unión Carbide Corp.) y
como polietilenglicoles (Dow Chemical Co. y Matador Chemical
Co.). Los polialcoholenglicoles son polímeros normalmente só-
5 lidos semejantes a ceras, que tienen puntos de reblandecimien-
to por fusión comprendidos entre aproximadamente 42 y apro-
ximadamente 64°C. Al contrario de los componentes alcohol y
parafina del vehículo, aquéllos no son volátiles a temperatu-
ras inferiores a la de recocido del vidrio. Si está presente,
10 el componente de polialcoholenglicol constituirá preferible-
mente desde aproximadamente 15 a aproximadamente 40% del ve-
hículo. Son particularmente preferidas mezclas de polietilen-
glicoles en las que la porción principal de la mezcla es un
polietilenglicol que tiene un peso molecular medio de aproxi-
madamente 2500 a aproximadamente 4500 y la porción secudaria
15 de la mezcla es un polietilenglicol que tiene un peso molecu-
lar medio de aproximadamente 10000 a 20000.

El vehículo, como se ha indicado, contiene también
7 a 55% de ciertos poliestirenos de peso molecular bajo y 0
a 20% de polímeros de acrilato específicos. El o los polies-
20 tirenos y el o los polímeros de acrilato constituyen 23 a 55%
del peso total del vehículo, y se comportan como un componen-
te aglutinante resinoso que es soluble en la porción disol-
vente semejante a cera del vehículo.

El componente de poliestireno del vehículo es como
25 mínimo un homopolímero de peso molecular bajo de estireno que
tiene un peso molecular comprendido entre aproximadamente 200
y aproximadamente 1200, y un punto de reblandecimiento menor
que 105°C. Se puede utilizar uno o más de uno de tales polies-
tirenos como aglutinante exclusivo, o bien se puede utilizar
30 el o los poliestirenos en combinación con hasta 20% en peso

1 del vehículo de ciertos polímeros de acrilato de alcohol inferior. Los poliestirenos preferidos tienen generalmente puntos de reblandecimiento comprendidos entre aproximadamente 5 y aproximadamente 75°C, y los poliestirenos más preferidos son resinas normalmente sólidas a la temperatura ambiente. Poliestirenos adecuados son comercialmente asequibles como las resinas de la serie Piccolastic A de Hercules Incorporated, y las resinas Piccolastic designadas como A25, A50 y A75 son particularmente preferidas.

10 Los polímeros de acrilatos de alcohol inferior que pueden formar parte del vehículo de acuerdo con la invención tienen una viscosidad inherente comprendida entre 0,2 y 0,7 (medida en una solución de 0,25 gramos de polímero en 50 ml de cloroformo a 25°C). Polímeros de acrilatos de alcohol inferior que tienen las viscosidades inherentes indicadas incluyen los acrilatos de alcohol polímeros, y particularmente los metacrilatos, en los que el grupo alcohol contiene 1 a 6 átomos de carbono. Se prefieren los homopolímeros de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, y metacrilato de isobutilo, y copolímeros de cualesquiera de los acrilatos de alcohol arriba indicados entre sí. Son particularmente preferidos los polímeros de metacrilato de butilo normal e isobutilo. Tales polímeros son asequibles comercialmente como los productos Elvacite de E.I. duPont de Nemours & Co., y particularmente Elvacite 2008, 2013, 2041, 2044 y 2045; y Neocryl B750 (Polyvinyl Chemical Industries).

25 Las composiciones de revestimiento de esta invención contienen también de 50 a 80% de material de carga no vitrificable y constituido por partículas. Por material de
30

1 carga se entiende cualquier sólido o mezcla de sólidos inor-
gánicos u orgánicos que pueda estar finamente dividido, usual-
mente a un tamaño de partícula menor que aproximadamente 5 mi-
cras, sea insoluble en el vehículo y no sea vitrificable. Car-
5 gas típicas incluyen sílice, talco, yeso, carbonato cálcico,
alúmina, dióxido de titanio, dolomita, silicato de aluminio,
silicato cálcico, aluminosilicato sódico-potásico y análogos,
así como mezclas de cualesquiera de los productos indicados
o mezclas con pigmentos coloreados inorgánicos u orgánicos.
10 Pigmentos típicos incluyen cromato de plomo, óxido de hierro,
óxido de zinc, dióxido de titanio, los amarillos o rojos de
cadmio, las ftalocianinas de cobre, los Amarillos Diarylido,
los Tonalizadores Rubine tales como el Rojo Aztec, y análo-
gos. Preferiblemente, la carga contendrá desde aproximadamen-
15 te 1 a aproximadamente 25% de al menos un pigmento. Otros ma-
teriales tales como tintes pueden estar presentes en la car-
ga para proporcionar un efecto deseado. La cantidad de carga
en el revestimiento, como se ha indicado, puede estar compren-
dida entre 50 y 80%. Cantidades que queden por encima y por
20 debajo del intervalo arriba indicado dan composiciones que se
corren, se deterioran o no se estampan bien sobre el vidrio,
y así resultan inadecuadas para fines decorativos.

Las composiciones de revestimiento de la invención
son del tipo de fusión en caliente o termofluido, y se pueden
25 preparar convencionalmente por mezclado de los componentes del
vehículo entre sí a una temperatura superior al punto de fusión
de los componentes y dispersión del material de carga en aquél
mientras que el vehículo está fundido, utilizando, por ejemplo,
un dispersador Cowles, un mezclador Groen, un molino Morehouse,
30 o dispositivos de mezclado similares. Las composiciones de re

1 vestimiento se pueden preparar también mezclando previamente los ingredientes y haciendo pasar la mezcla previa por un molino de pinturas de tres rodillos.

5 Las composiciones de revestimiento de esta invención son particularmente adecuadas para aplicación decorativa al vidrio y substratos similares, y particularmente a recipientes de vidrio que han de recibir una capa de acabado con un polímero formador de película. La composición de revestimiento decorativa puede aplicarse a la superficie de
10 un objeto de vidrio convencionalmente, tal como a través de una plantilla de tamiz por medio de un proceso de aplicación por rodillo, a una temperatura superior al punto de fusión del vehículo. Si, como sucede habitualmente, la superficie del vidrio se mantiene a la temperatura ambiente o cerca de la
15 misma, la composición de revestimiento se solidificará inmediatamente y producirá un dibujo adherente y resistente al deterioro sobre el objeto. Se puede superponer una pluralidad de composiciones de revestimiento de cualquier color, dibujo o inscripción, unas sobre otras inmediatamente, como por sobreestampación. El objeto con la composición de revestimiento decorativo sobre el mismo puede recibir inmediatamente la
20 capa de acabado con un polímero formador de película o puede almacenarse, como tal, si se desea, para aplicación futura de la capa de acabado. Antes de la aplicación de la capa de acabado, el objeto decorado se calienta preferiblemente para eliminar los componentes del vehículo que son volátiles a temperatura inferior al punto de fusión de los polímeros formadores de película. Esto se realiza fácilmente por una
25 etapa de calentamiento en la que la temperatura del objeto se eleva y se mantiene a la temperatura de fusión del polí-

30

1 mero o por encima de ella pero por debajo de una temperatura
que ocasione una pérdida de la resistencia de recocido del
material de vidrio. Usualmente, la botella decorada se calen-
tará a una temperatura comprendida entre aproximadamente 135°
5 y 230°C durante un período de tiempo suficiente para permitir
la volatilización del componente de alcohol y cualquier para-
fina presente en el mismo, usualmente de 5 a 45 minutos. A
continuación del calentamiento del revestimiento, el objeto
puede someterse directamente a la capa de acabado, o bien
10 puede enfriarse y recibir luego la capa de acabado. En el
caso de botellas, pueden conseguirse capas de acabado consis-
tentes en películas delgadas y uniformes utilizando técnicas
de revestimiento básicas tales como el proceso de inmersión
en lecho fluidizado, un lecho fluidizado electrostático o
15 una pistola de pulverización electrostática. Para la inmer-
sión, la botella debe calentarse de tal modo que un período
de 2 a 3 segundos de contacto con las partículas fluidizadas
durante la inmersión dé como resultado la fusión por contac-
to y retención de suficiente polvo para formar una superficie
20 lisa de 101,6 micras de espesor de película, o más gruesa.
Para ambos procesos electrostáticos, el polímero en polvo se
carga negativamente y se deposita por atracción electrostáti-
ca sobre botellas moderadamente calientes que se hacen girar
lentamente. La fusión del polvo se realiza convencionalmente,
25 tal como por calentamiento infrarrojo ajustado, calentamiento
en un horno de aire caliente, o análogos, y el revestimiento
se fija en estado sólido por enfriamiento en aire y/o agua.

30 Polímeros formadores de película adecuados incluyen
las resinas termoplásticas de peso molecular alto tales como
las poliolefinas, en particular polietileno y polipropileno,

1 los poliésteres y particularmente el poli(tereftalato de etileno), las poliamidas, polímeros de cloruro de vinilo, copolímeros de etileno con ésteres acrílicos y/o ácidos acrílicos, y análogos. Son particularmente preferidos los polímeros iónicos basados en etileno y que contienen grupos carboxilo localizados a lo largo de la cadena del polímero, como por ejemplo, los copolímeros de etileno y una pequeña cantidad de metacrilato sódico y ácido metacrílico. Los polímeros iónicos son asequibles bajo la marca comercial Surlyn (duPont).

5
10 La invención se ilustra adicionalmente por referencia a los ejemplos siguientes, en los que todas las partes y porcentajes están expresados en peso a no ser que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

15 Se preparó un vehículo que tenía un punto de reblandecimiento por fusión de 48°C agitando a 95°C hasta alcanzar homogeneidad, 54 partes de una mezcla de alcoholes grasos que contenía 24,3% de un alcohol C₁₆, 68,6% de un alcohol C₁₈ y 7,1% de un alcohol C₂₀ (Adol 64), 23 partes de parafina (parafina 4415; punto de fusión 63°C), 5,8 partes de polímero de metacrilato de butilo normal que tenía una viscosidad inherente de 0,53 (Elvacite 2044), 5,8 partes de polímero de metacrilato de isobutilo que tenía una viscosidad inherente de 0,66 (Elvacite 2045) y 11,6 partes de un poliestireno desmucnuzable que tenía un peso molecular de 300-400, un punto de reblandecimiento de 75°C y una viscosidad en fusión de 100 cps a 150°C (Piccolastic A75).

25
30 Se mezclaron veinte partes (20) del vehículo arriba indicado con 25 partes de silicato de aluminio, potasio y sodio (Minex nº 7) y 4 partes de dióxido de titanio a 110°C pa-

1 ra dar un color blanco identificado de aquí en adelante como Color A.

5 Se mezclaron veinte partes (20) del vehículo arriba indicado con 21 partes de Minex N° 7, 2 partes de tonalizador Rojo Aztec y 0,75 partes de dióxido de titanio a 110°C para dar un color rojo identificado de aquí en adelante como Color B.

10 El color blanco A se calentó a 88°C y se aplicó como revestimiento decorativo sobre el cuello y sobre el cuerpo de una botella de vidrio de tipo no reutilizable de 1,42 litros de capacidad, por estampación con plantilla metálica. La decoración blanca sobre el cuello y el cuerpo de la botella se sometió a sobreestampación en parte con el color rojo B aplicado a 75°C por estampación con plantilla metálica conforme a un dibujo diferente. La decoración multicolor en dibujos rojo y blanco era clara y neta, y estaba sustancialmente exenta de irregularidades y huellas de la plantilla.

20 La botella decorada en colores múltiples se calentó luego a 260°C durante 20 minutos, se enfrió y después de ello recibió una capa de acabado, como sigue, con una película de un copolímero iónico de alto peso molecular de etileno que contenía una pequeña cantidad de metacrilato sódico y ácido metacrílico y que tenía un índice de fluidez por fusión (ASTM D 1238-62T) de aproximadamente 20 dg/min (Surllyn AD 5001). La capa de acabado se aplicó por precalentamiento de la botella decorada a 205°C e inmersión de la botella precalentada en un lecho fluidizado de partículas de 10 a 80 micras del copolímero iónico, a continuación de lo cual se fundió el revestimiento a 205°C. La botella revestida se enfrió luego primeramente al aire y después en agua. La capa de acabado era una

25

30

1 película transparente que cubría la totalidad de la superfi-
cie de la botella constituyendo la última mano de la botella.
La decoración era completamente visible a través de la capa
de acabado y era tan clara y neta como una decoración sobre
5 la cual no se había aplicado capa de acabado. Después del al-
macenamiento de la botella durante 3 semanas, no había evi-
dencia alguna de corrimiento del color hacia el exterior a
través de la capa de acabado o deterioro de la decoración o
de la capa de acabado. Cuando se realizaron cortes con cuchi-
10 lla paralelos, separados 2,5 cm unos de otros, en la super-
ficie de la botella que había recibido la capa de acabado, una
película de Surllyn que tenía la decoración adherida a su ca-
ra interior se desprendió fácilmente de la superficie de la
botella a mano. La capa decorativa multicolor blanca y roja
15 depositada sobre la película arrojó por análisis 85% de car-
ga-pigmento, 7,5% de polímeros de metacrilato de butilo y 7,5%
de poliestireno.

Ejemplos 2 a 5

20 Se prepararon diversas composiciones de colores ro-
jo y blanco de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 ex-
cepto que el tipo y la cantidad de los componentes del vehí-
culo y la proporción vehículo-carga se variaron como se mues-
tra en la tabla siguiente. La decoración existente sobre la
botella revestida de plástico era completamente visible a tra-
25 vés de la capa de acabado y era tan clara y neta como una de-
coración que no había recibido capa de acabado.

30 Cuando las botellas decoradas revestidas de plás-
tico de estos ejemplos se llenaron con agua carbónica y se
dejaron caer sobre sus costados a una distancia de 1,22 me-
tros sobre un suelo de hormigón, las botellas de vidrio inte-

1 riores se rompieron en muchos fragmentos que se dispersaron
 en un área que tenía un diámetro no mayor de 0,91 metros.
 Cuando se preparó una botella testigo revestida de plástico
 y se ensayó de la misma manera excepto que se omitió el revestimiento decorativo,
 5 la botella de vidrio se rompió en muchos fragmentos que se dispersaron en el mismo área. La comparación de los resultados del ensayo de caída indica que la decoración no afectaba desfavorablemente a la resistencia de la película de la capa de acabado de plástico.

10

TABLA

<u>Ejemplo N.º</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Vehículo (partes):				
Adol 62 ⁽¹⁾	74	52	-	-
CO1897F ⁽²⁾	-	-	-	6
15 CO1618 ⁽³⁾	-	-	16,7	-
Parafina 4415	-	22	-	-
Parafina 1413 ⁽⁴⁾	-	-	50	-
Carbowax 4000 ⁽⁵⁾	-	-	-	33
Carbowax 20M ⁽⁶⁾	-	-	-	6
20 Elvacite 2044	2	9,3	8,3	-
Elvacite 2045	2	9,3	8,3	-
Piccolastic A75	22	-	-	51
Piccolastic A5 ⁽⁷⁾	-	7,4	16,7	-
Piccolastic A25 ⁽⁸⁾	-	-	-	4
25 Punto de reblandecimiento del vehículo (°C)	56,5	52	47,5	42
Color blanco A(partes):				
Vehículo	10	10	10	5
Minex 7	25,8	21,5	30,2	5,6
30 TiO ₂	4,2	3,5	4,8	0,9

1	<u>Ejemplo N°</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
5	Viscosidad en fusión de los Colores A, a 93,5°C, comprendida entre 36000 y 46000 cps.				
	Color Rojo B (partes):				
	Vehículo	10	10	10	5
	Minex 7	17,7	15,9	22,1	5,3
	TiO ₂	0,6	0,6	0,8	0,2
10	Rojo Aztec	1,7	1,5	2,1	0,5
	Viscosidad en fusión de los colores B, a 93,5°C, comprendida entre 20000 y 30000 cps.				
15	Composición de la capa decorativa (%) ⁽⁹⁾				
	Carga-pigmento	91	89	90	56
	Polímero de metacrilato de butilo	1	8	5	-
20	Poliestireno	8	3	5	30
	Polietilenglicoles	-	-	-	14

Notas al pie de la Tabla

- 25 (1) Adol 62 es una mezcla de alcoholes grasos que contiene 1% C₁₄, 4% C₁₆, 93% C₁₈ y 2% C₂₀, todos ellos en forma de alcoholes.
- (2) CO1897F es una mezcla de alcoholes grasos que contiene 2,5% de alcoholes C₁₆ y 97,5% de alcoholes C₁₈.
- 30 (3) CO1618 es una mezcla de alcoholes grasos que contiene 1,5% C₁₂, 4% C₁₄, 29,5% C₁₆ y 65% C₁₈, todos ellos en forma de alcoholes.
- (4) La parafina 1413 es una parafina que tiene un punto de fusión de 55°C.

- 1 (5) Carbowax 4000 es un polietilenglicol que tiene un peso
molecular de aproximadamente 3000 a aproximadamente 3700
y una viscosidad de 80-95 centistokes a 99°C.
- 5 (6) Carbowax 20M es un polietilenglicol que tiene un peso mo-
lecular aproximado de 15000 y una viscosidad de 96000 cps
a 99°C.
- (7) Piccolastic A5 es un poliestireno líquido que tiene un
peso molecular de 300-400, un punto de reblandecimiento
de 5°C y una viscosidad en fusión de 100 cps a 70°C
- 10 (8) Piccolastic A25 es un poliestireno líquido viscoso que
tiene un peso molecular de 300-400, un punto de reblan-
decimiento de 25°C y una viscosidad en fusión de 100 cps
a 80°C.
- 15 (9) La determinación se realizó sobre una muestra de color
blanco después de calentar a 205°C durante 30 minutos.

20 - REIVINDICACIONES -

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan
para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Inven-
ción en España, por VEINTE años, son los que se recogen en
las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para formar material de vidrio
decorado provisto de una capa de acabado con un polímero ten-

1 moplástico formador de película, que comprende las operacio-
nes de aplicar a por lo menos una parte de la superficie ex-
terior del material de vidrio al menos una capa de una com-
posición de revestimiento decorativo constituida esencial-
5 mente, en peso, por (a) 20 a 50% de un vehículo esencialmen-
te insoluble en agua que tiene un intervalo de punto de re-
blandecimiento por fusión comprendido entre aproximadamente
45° y aproximadamente 65°C, y (b) 80 a 50% de un material
de carga no vitrificable y constituido por partículas dis-
10 persado íntimamente en dicho vehículo, estando constituido
esencialmente dicho vehículo, en peso, por 5 a 75% de al me-
nos un alcohol monovalente alifático saturado y normalmente
sólido que tiene 14 a 32 átomos de carbono, 0 a 55% de para-
fina, 0 a 40% de uno o más polialcoholenglicoles que tienen
15 un peso molecular medio comprendido entre aproximadamente
1500 y 20000 en los que los grupos alcoholeno tienen 2 a 3
átomos de carbono, 7 a 55% de al menos un poliestireno que
tiene un peso molecular medio comprendido entre aproximada-
mente 200 y aproximadamente 1200 y un punto de reblandeci-
20 miento inferior a 105°C, y 0 a 20% de uno o más polímeros de
acrilato de alcohol inferior que tienen una viscosidad inhe-
rente comprendida entre aproximadamente 0,2 y aproximadamen-
te 0,7, siendo la suma de dichos componentes de alcohol, pa-
rafina y polialcoholenglicol 45 a 77% del vehículo y siendo
25 la suma de dichos componentes de poliestireno y polímero de
acrilato 23 a 55% del vehículo, calentar el material de vi-
drio decorado hasta una temperatura por lo menos tan alta
como el punto de fusión del polímero, pero por debajo de la
temperatura de recocido del material de vidrio durante un
30 tiempo suficiente para eliminar cualesquiera componentes vo-

1 látiles a la composición de revestimiento, y aplicar después al menos un revestimiento de acabado continuo del polímero termoplástico formador de película al material de vidrio decorado.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho alcohol es una mezcla de alcoholes grasos que contiene alcoholes C₁₆ a C₂₀.

10 3ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque dicho polímero de acrilato de alcohol inferior es una mezcla de partes iguales de poli(metacrilato de n-butilo) y poli(metacrilato de isobutilo).

15 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque dicho material de carga contiene desde aproximadamente 5 a aproximadamente 25% basado en el peso del material de carga, de al menos un pigmento.

20 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque dicho poliestireno tiene un peso molecular de aproximadamente 300 a aproximadamente 400 y un punto de reblandecimiento comprendido entre aproximadamente 5º y aproximadamente 75ºC.

25 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque dicho vehículo contiene 15 a 50% de parafina.

30 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque dicho poliestireno tiene un peso molecular de aproximadamente 300 a aproximadamente 400 y un punto de reblandecimiento comprendido entre aproximadamente 5º y aproximadamente 75ºC, y el

1 vehículo contiene 15 a 40% de dicho polialcoholenglicol.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado además porque dicho polialcoholenglicol es polietilenglicol.

5 9ª.- Un procedimiento para formar material de vidrio decorado provisto de una capa de acabado con un polímero termoplástico formador de película.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

26. AGO. 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder

