

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11	21	22	10 A 1
NÚMERO				
459198				
FECHA DE PRESENTACION				
27 MAYO 1977				

5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
31 NUMERO		
P 26 23 960.1	28.5.76	República Fede- ral Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B05D 109D	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE POROS ABIERTOS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Walter Frank, Otto Bendszus, Rolf Küchenmeister, Bernd Feltzer.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de así llamados recubrimientos de poros abiertos sobre madera o materiales similares a madera (por ejemplo, láminas imitadoras de chapados) a base de resinas de poliésteres insaturados.

Bajo recubrimiento de poros abiertos se entiende un lacado de capa delgada, preferentemente mate, en el que la película de laca se adapta estrechamente a la estructura y vetado de la madera y, de esta manera, produce una impresión casi natural. Los lacados de poros abiertos se emplean principalmente para recubrir muebles. Los medios de recubrimiento usuales son lacas de microcelulosa. El recubrimiento se efectúa por lo general mediante máquinas de coladas, cilindros o mediante pulverización, en cada caso con espesores de película húmeda de hasta 120 μ . Como los recubrimientos a base de laca de nitrocelulosa, debido al secado físico de estas lacas, no es estable a los disolventes, existe también en el sector de los lacados de poros abiertos una necesidad hacia revestimientos químicamente reticulados más resistentes.

Debido al tiempo de secado largo, resultan las lacas a base de resina alquídica o poliuretano o las lacas endurecidas por ácido, menos adecuadas para el fin previsto, debido a la fabricación de muebles de compases cortos. Debido a sus breves tiempos de endurecimiento se recomiendan, por lo tanto, las lacas a base de resinas de poliésteres insaturados.

En principio se podrían emplear para los lacados de poros abiertos tanto las resinas de poliésteres insaturados secadoras al aire, como también conteniendo agentes bloqueadores (por ejemplo, ceras, parafinas). Si bien en el caso de las resinas de poliésteres secadoras al aire para lograr el efecto

matizador deseado se han de agregar agentes matizadores costosos, las resinas de poliéster que contienen agente bloqueador, que por la segregación del agente bloqueador dan, de todas maneras, lacados mate, no han logrado encontrar eco en la práctica.

La dificultad del empleo de las resinas de poliéster que contienen agente bloqueador, se encuentra en su flujo de poros insuficiente, es decir, una película de laca de capa delgada colada o pulverizada se para delante de los poros, sin humectarlos, una película de laca de capa delgada llena los poros totalmente. Hasta ahora no existía la posibilidad de eliminar esta desventaja.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que las resinas de poliéster que contienen agente bloqueador, que contienen cantidades extraordinariamente altas de monómero copolimerizable y agente de tixotropización, cumplen en forma excelente las exigencias de un buen flujo de poros.

Objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de recubrimientos de poros abiertos sobre madera o materiales similares a madera con agentes de revestimiento conteniendo agente bloqueador a base de resinas de poliéster insaturadas en espesores de capa de película húmeda inferiores a 120μ , que se caracterizan porque se emplean agentes de revestimiento de poliésteres, que se componen esencialmente de

- A) 22,3 - 47,97, preferentemente 29,3 - 42,97 % en peso de poliésteres α, β -etilénicamente insaturados,
- B) 50 - 70, preferentemente 55 - 65, % en peso de monómeros copolimerizables,
- C) 0,03 - 1 % en peso de agente bloqueador,

D) 2 - 6, preferentemente 2 - 4 % en peso de agente tixotropizante y, en caso dado,

E) hasta 0,7 % en peso de agente espesador, refiriéndose los porcentajes, en cada caso, a la suma de los componentes A - E.

Los agentes de revestimiento de poliésteres con altos contenidos en monómeros copolimerizables y agentes de tixotropización, ya son conocidos (publicación alemana DAS 1 217 611). Estos sirven, sin embargo, para la obtención de piezas moldeadas o de revestimiento relativamente grueso (ejemplo 1 c): espesores de capa seca 410μ). La posibilidad de un empleo de estas resinas de poliéster para la obtención de recubrimientos de poros abiertos sobre madera no se menciona. Es, por lo tanto, el mérito de la presente invención de haber seleccionado del sin número de agentes de revestimiento de poliésteres insaturados conocidos, este sistema para el recubrimiento de poros abiertos de madera y sustratos similares y que resulta óptimamente adecuado para la finalidad prevista. El procedimiento de la presente invención permite un recubrimiento impecable de las aristas y de los poros, obteniéndose unos recubrimientos de poros abiertos excelentes.

Poliésteres (A) α, β -etilénicamente insaturados adecuados son los productos de policondensación de como mínimo un ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado, por regla general con 4 ó 5 átomos de carbono, o sus derivados formadores de éster (por ejemplo, anhídridos), en caso dado en mezcla con hasta 200 moles-%, referido a los componentes ácido insaturados, de como mínimo un ácido dicarboxílico alifáticamente saturado con 4 - 10 átomos de carbono o un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático con 8 - 10 átomos de

carbono o sus derivados formadores de éster (por ejemplo, sus anhídridos) como mínimo con un compuesto polihidroxi, especialmente compuesto dihidroxi, con 2 - 20 átomos de carbono, estos es, poliésteres, tal y como se describen en J. Björkstén et al, "Polyesters and their Applications", Reinhold Publishing Corp., New York 1956.

Los índices de acidez de los poliésteres deberán encontrarse entre 1 y 60, preferentemente entre 20 y 50, los índices OH entre 10 y 60, preferentemente entre 20 y 50, y los pesos moleculares determinados como promedio numeral encontrarse entre 500 y 5000, preferentemente entre 1000 y 3000.

Como monómeros (B) copolimerizables son adecuados los compuestos insaturados usuales en la tecnología de los poliésteres, que contienen grupos vinilo o vinilideno α -sustituídos o grupos alilo β -sustituídos, preferentemente estireno; pero también, preferentemente en cantidades subordinadas en mezcla con estireno, estirenos clorados y alquilados en el núcleo o bien alquenilados en el núcleo, pudiendo los grupos alquilo o bien alquenilo contener 1 - 4 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, viniltolueno, divinilbenceno, estireno terc.butílico, cloroestirenos, asimismo los ésteres del ácido acrílico y ácido metacrílico (preferentemente los ésteres de vinilo, de alilo, de metalilo, de hexandiol-1,6, trimetilolpropano, pentaeritrita) con 1 - 6 átomos de carbono en el componente alcohol, sus amidas y nitrilos, así como ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 2 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetato de vinilo, adipato de divinilo, vinilpiridina, vinilnaftalina.

Agentes de bloqueo (C) adecuados son las ceras y,

preferentemente, las parafinas con un punto de fusión entre 40 y 100°C, preferentemente entre 40 y 60°C. Estos evitan la inhibición del endurecimiento por el oxígeno del aire.

5 Como agente de tixotropización (D) en el sentido de la invención son adecuados los aditivos usuales empleados en la tecnología de las lacas de resina de poliéster, por ejemplo, el ácido silícico inorgánico, tal como altamente disperso, o el aceite de ricino orgánico, tal como hidrogenado, finamente pulverizado, poliamidas, poliésteramidas, poliuretanos o 10 ciclohexilamidas de ácidos grasos superiores (publicaciones alemanas DAS 1 182 816, 1 106 015, 1 217 611, 1 669 137, 1 273 192). La incorporación de los agentes de tixotropización se efectúa según métodos conocidos en el poliéster, en la resina de poliéster o en el agente de revestimiento.

15 Como agente espesador (E) se pueden emplear los ésteres de la celulosa, tal como nitrocelulosa y los ésteres de los ácidos monocarboxílicos con 2 - 4 átomos de carbono; sin embargo, según aumenta su contenido se empeora apreciablemente la estabilidad a los disolventes de la película de laca 20 endurecida.

Se pueden emplear simultáneamente los disolventes inertes usuales en la tecnología de las lacas de resina de poliéster, tal como alcoholes, ésteres, aromatos, hidrocarburos halogenados, en cantidades hasta un 50 % en peso, referido 25 a la suma de los componentes A y B, siempre que se evaporen de la película de laca antes de su endurecimiento y no reduzcan esencialmente la tixotropía.

Para evitar una polimerización prematura indeseada de los agentes de revestimiento a emplear según la presente 30 invención se recomienda agregar, ya durante la preparación

de los poliésteres insaturados, 0,001 - 0,1 partes en peso, referido a la suma de los componentes (A) y (B), de inhibidores de la polimerización o de antioxidantes.

Agentes auxiliares adecuados de esta clase son, por ejemplo, los fenoles y los derivados del fenol, preferentemente los fenoles estéricamente impedidos, que en ambas posiciones orto con respecto al grupo hidroxil fenólico, contengan sustituyentes alquilo con 1 - 6 átomos de carbono, aminas, preferentemente arilaminas secundarias y sus derivados, quino-
10 nas, sales cúpricas de ácidos orgánicos, compuestos de adición de haluros de cobre-(I) a fosfitos; compuestos de la clase mencionada son, por ejemplo, 4,4'-bis-(2,6-di-terc.butil-fenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-butilidén-bis-(6-terc.butil-m-cresol),
15 3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencil-fosfonato de dietilo, N,N'-bis-(β -naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, fenil- β -naftilamina, 4,4'-bis-(α,α -dimetilbencil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxihidrocina-
20 namoil)-hexahidro-s-triazina, hidroquinona, p-benzoquinona, toluhidroquinona, p-terc.butilpirocatequina, cloranilo, naftoquinona, naftenato de cobre, octoato de cobre, Cu(I)Cl/trifenilfosfito, Cu(I)Cl/trimetilfosfito, Cu(I)Cl/tris-cloroetilfosfito, Cu(I)Cl/tripropil-fosfito, p-nitrosodimetilanilina.
25 Otros estabilizadores adecuados se describen en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición, tomo XVI/1, páginas 433 - 452, 756, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961. Muy adecuado es, por ejemplo, la p-benzoquinona en una concentración de 0,01 hasta 0,05 % en peso, referido a la suma
30 de los componentes (A) y (B).

El endurecimiento de los agentes de revestimiento a emplear según la presente invención se efectúa por lo general por endurecimiento en frío en forma conocida con ayuda de radicales iniciadores de la polimerización (Wagner/Sarx, 5 Lackkunstharze, 5ª edición, capítulo Resinas de poliéster insaturadas), por ejemplo, por sistemas de iniciador/acelerador, tal como hidroperóxido/sales de metal pesado de ácido carbo- 10 xílicos o quelatos de estos metales, por ejemplo, hidroperóxido de metiletilcetona, hidroperóxido de ciclohexanona/octoato, naftenato o acilacetato de cobalto, manganeso, de vanadio.

Además se pueden emplear aceleradores adicionales, por ejemplo, compuestos dicarbonílicos, tal como acetoacetatos, N-alquilamidas de ácido acetoacético, acetilacetona, 2-acetil- 15 ciclopentanona, así como las fosfinas, arsinas y estibinas descritas como aceleradores en la publicación alemana DOS 1 769 952.

Se emplean las cantidades usuales, tales como 0,5 - 5 % en peso de peróxidos, 0,01 - 0,2 % en peso de metal pesado (del acelerador) y 0,1 - 5 % en peso de acelerador adicional, 20 referido a la suma de los componentes A y B.

Para la protección de sustratos sensibles a la luz, por ejemplo, maderas claras, se le pueden agregar a las masas de revestimiento reducidas cantidades de los absorbentes de rayos ultravioleta usuales, por ejemplo, 2-hidroxi-4-metoxi- 25 benzofenona, o los derivados de ácido cinamónico y benzotriazina generalmente empleados.

Se pueden agregar los aditivos y colorantes usuales para lograr efectos superficiales específicos, siempre que no reduzcan esencialmente la tixotropía.

Los revestimientos a emplear según la presente invención son excelentemente adecuados para la elaboración en trenes de lacado tradicionales, dotados de máquinas de colada, preferentemente según el procedimiento de imprimación activa (publicación alemana DAS 1 025 302), pero también por pulverización según métodos en sí conocidos, (Wagner/sarx, Lackkunstharze, 5ª edición, páginas 140, 141, y Weigel, Katalytische Lackhärtung und ihre Rohstoffe, páginas 192 - 202). Se aplican en espesores de capa de película húmeda hasta 120 μ , preferentemente 60 - 80 μ y se endurecen bien a temperaturas por debajo del punto de fusión del agente bloqueador o después de la separación del agente bloqueador a temperaturas más altas.

Los ejemplos a continuación explican la invención y demuestran la superior estabilidad a los disolventes de los recubrimientos de poros abiertos con los agentes de revestimiento a emplear según la presente invención.

Los porcentajes indicados a continuación son porcentaje en peso.

20 Ejemplos

El poliéster insaturado en que se basan los ejemplos se obtuvo en forma conocida por condensación por fusión de 1782 partes en peso de anhídrido de ácido maléico, 1156 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico y 2035 partes en peso de propandiol-1,2, se mezcló con 0,015 % de hidroquinona y se disolvió mediante adición de 2425 partes en peso de estireno. Esta solución, denominada a continuación resina de poliéster, tenía un índice de acidez de 30 y una viscosidad de 1300 mpas (cp).

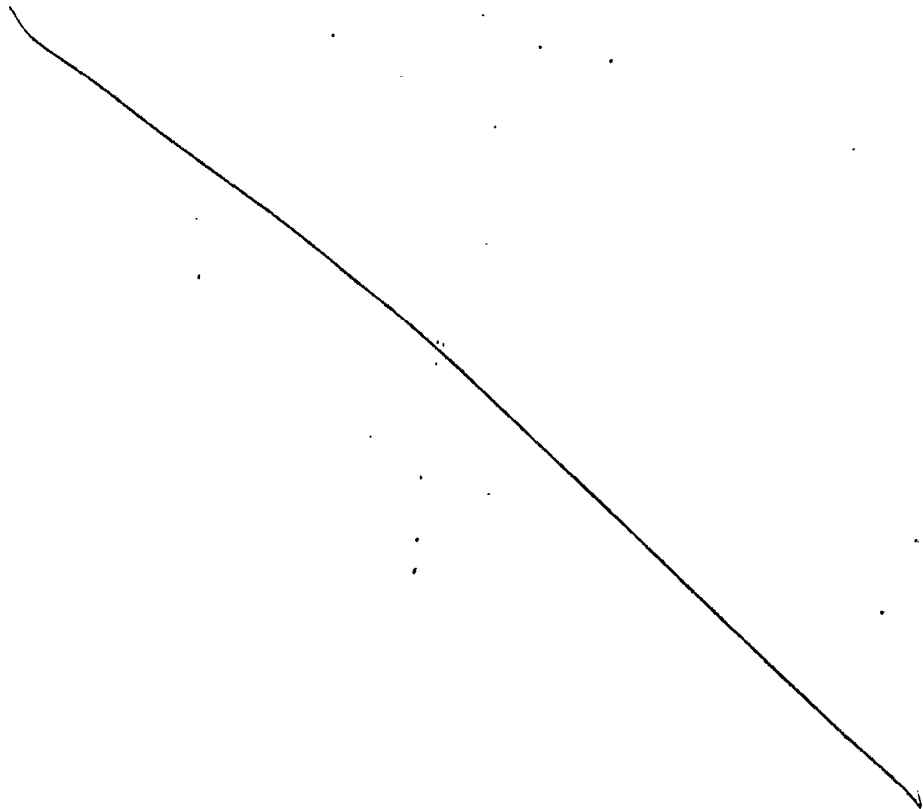
Mediante un solo frotado de la resina de poliéster con el agente de tixotropización y espesamiento en las proporciones indicadas a continuación en un tren de 3 cilindros, se preparó una pasta tixotrópica, que a continuación se lacó.

5	Ejemplo	1	2	3	4	5
	a. Proporciones cuantitativas de las pastas tixotrópicas en partes en peso.					
	Resina de poliéster	100	100	100	100	100
10	ácido silícico finamente disperso	4,5	4,0	3,5	-	-
	alquilamina-montmorillonita (Bentone 27, producto comercial de la firma National Lead)	-	-	-	3,5	-
15	aceite de ricino hidr. finamente pulverizado	-	-	-	-	5
	nitrocelulosa (viscosidad media) al 10 % en acetato de etilo	-	-	10	-	-
20	acetato de etilo	-	-	11	-	-
	b. Componentes para el lacado (partes en peso).					
	Estireno	70	50	60	60	70
	etanol	-	25	-	-	-
25	solución de Co-octoato (8 % de Co)	1	1	1	1	1
	solución al 10 % de parafina en estireno (p.f. de la parafina 57 - 60 °C)	2	2	2	2	2

30 100 g/m² de laca de los ejemplos 1 - 5 se aplicó mediante máquina de colada sobre tablas de muestra preparadas con imprimación activa de roble, (imprimación activa: 20 %

de solución de nitrocelulosa (viscosidad media) en acetato de etilo con un 10 % en peso de peróxido de ciclohexanona). El endurecimiento de la película de laca se efectuó a temperatura ambiente bajo corriente de aire en el transcurso de 30 minutos hasta ser apilable. Las películas de laca secas presentaban entonces un buen flujo de poros y después de un tiempo de endurecimiento ulterior de 20 horas a temperatura ambiente, no eran atacadas por disolventes, tales como alcoholes, ésteres, cetonas, aromatos.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de recubrimientos de poros abiertos sobre madera, o materiales similares a madera, con agentes de recubrimiento conteniendo agentes de bloqueo a base de resinas de poliéster insaturadas en espesores de capa de película húmeda inferiores a 120 u, caracterizado porque como mínimo un ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado, por regla general con 4 o 5 átomos de carbono, o sus derivados formadores de éster, tales como anhídridos, en caso dado en mezcla con hasta 200 moles-%, referido al componente ácido insaturado, como mínimo un ácido dicarboxílico alifático saturado con 4 - 10 átomos de carbono o un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático con 8 - 10 átomos de carbono, o sus derivados formadores de éster, tales como sus anhídridos, se calientan lentamente con como mínimo un compuesto polihidroxi, especialmente un compuesto dihidroxi, con 2 - 20 átomos de carbono, a unos 180°C, el agua de condensación disociada se retira de la mezcla de reacción, y la temperatura se mantiene hasta que el poliéster resultante tenga un índice de acidez entre 1 y 60, preferentemente entre 20 y 50, un índice OH entre 10 y 60, preferentemente entre 20 y 50, y un peso molecular, determinado como promedio numeral, entre 500 y 5000, preferentemente entre 1000 y 3000,

- a) 22,3 - 47,97% en peso del poliéster α, β -etilénicamente insaturado así obtenido se disuelve en
- b) 50 - 70% en peso de monómeros copolimerizables y se incorporan
- c) 0,03 - 1% en peso de agente de bloqueo,
- d) 2-6% en peso de agente de tixotropización, y , en caso dado,
- e) hasta un 0,7% en peso de agente espesador, bajo agitación,

~~18~~

amasamiento, o bien frotación, o bien se homogeniza en cualquier otra forma, refiriéndose los porcentajes en cada caso a la suma de los componentes a) - e), con la masa de resina de poliéster así obtenida se mezclan además un 0,5 - 5% en peso de formadores de radicales iniciadores de la polimerización, en caso 5 dado un 0,01 - 0,2% en peso de acelerador, en caso dado 0,1-5% en peso de acelerador adicional y, en caso dado 0,001 - 0,1% en peso de inhibidores de la polimerización, la masa resultante se aplica en espesores de capa de película húmeda hasta 120 u, pre- 10 ferentemente 60 - 80 u, sobre el objeto a recubrir y se endurece bien a temperaturas por debajo del punto de fusión del agente bloqueador o después de la separación del agente bloqueador.

2.- Procedimiento para la obtención de recubrimientos de poros abiertos, tal y como queda sustancialmente descrito en 15 la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 JUN 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. E. ()

