

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

9 MAR 1978
CONCEDIDA
PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	12 A1
21	461.276	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	2-8-1977	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
76/23680	3-8-76	Francia
77/20311	1-7-77	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	E03C 17/32 ; C04B 41/00	

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN REVESTIMIENTO PARA SUPERFICIES DE VIDRIO Y DE MATERIAL CERAMICO"

71 SOLICITANTE (S)

1) SOCIETE FRANCAISE DUCC y
2) SOCIETE GENERALE POUR L'EMBALLAGE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1) 43 Rue Victor Renelle, 93240 STAINS, Francia y
2) 7 Rue Eugène Plachat, 75849 Paris Cedex 17, Francia

72 INVENTOR (ES)

André CAHN, Jacques SANSON, Henri VANSPEYBROECK, Robert DUMAS y Michel MOSSE

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P-66.483)

1

El presente invento se refiere a un procedimiento de preparación de un revestimiento a base de materiales filmógenos, destinado a ser aplicado sobre superficies de vidrio o de material cerámico, teniendo este revestimiento especialmente como finalidad evitar la dispersión de las astillas en el caso de rotura de la superficie, al mismo tiempo que se conserva el aspecto original de la superficie que se reviste.

5

10

El procedimiento del presente invento es particularmente ventajoso para formar un revestimiento sobre botellas destinadas a contener bebidas gaseosas, sobre recintos rectos en vacío tales como tubos fluorescentes, arpillas eléctricas, tubos catódicos estancos y aparatos que trabajan en vacío o a presión.

15

20

Ya es sabido producir revestimientos plásticos sobre objetos de vidrio aplicando revestimientos filmógenos que comprendan una o varias capas de materiales plásticos en forma de polvos o de soluciones. Particularmente la patente japonesa J 4 909 7036 de la sociedad TOYO PRINT describe un revestimiento de tres capas que comprende sucesivamente desde la parte interna hasta la parte externa del revestimiento una subcapa constituida por un silano, una segunda capa de un copolímero de butadieno-estireno, y una capa superficial constituida por un aducto de isocianato y de polibutadieno hidroxilado, reticulado por una mezcla de resina epoxídica y de resina de poliuretano, siendo aplicadas todas estas capas con ayuda de soluciones en disolventes orgánicos de dichos productos.

25

30

Otro procedimiento para realizar o producir revestimientos plásticos de dos capas está descrito en la patente

1 francesa nº 2.192.948 de la sociedad TAKEDA. Este procedi-
miento consiste en aplicar una subcapa que comprende polvos
de copolímero de etileno y de acetato de vinilo, de ácido
acrílico o metacrílico, y luego una capa superficial a ba-
5 se de poliuretano termoplástico con la ayuda de solución.

No obstante, ninguna de estas diferentes patentes
anteriormente citadas satisface el conjunto de los crite-
rios que se desearía conferir a los revestimientos obteni-
dos.

10 Así, por ejemplo, los revestimientos obtenidos por
el procedimiento del presente invento permiten volver a uti-
lizar las botellas después de lavado. Además, los revesti-
mientos obtenidos por el procedimiento del invento permiten
aligerar las botellas toda vez que el revestimiento de ma-
15 terial plástico aplicado aumenta la resistencia mecánica
de aquéllas. Además el revestimiento obtenido por el proce-
dimiento del invento asegura una buena retención de las as-
tillas cuando la superficie se rompe accidentalmente.

20 A este efecto, el presente invento tiene como obje-
to un procedimiento de preparación de un revestimiento pa-
ra superficies de vidrio y de material cerámico, caracteri-
zado porque se aplica una subcapa de una composición de re-
vestimiento, constituida por un producto hidroxilado esco-
gido entre poliésteres hidroxilados, poliéteres-polióles,
25 policaprolactonas-polióles, y aductos hidroxilados de poliés-
ter-diisocianato, y por un agente de reticulación; se reti-
cula por tratamiento térmico la subcapa; y porque se aplica
una capa superficial de una composición de revestimiento
constituida por un material filmógeno escogido entre poliés-
30 teres hidroxilados, resinas epoxídicas y resinas acrílicas

1 eventualmente modificadas y por un agente de reticulación,
y porque se reticula por tratamiento térmico la capa super-
ficial así obtenida.

5 El procedimiento según el presente invento consiste
en revestir superficies de vidrio, especialmente botellas,
con una subcapa de una resina polimera relativamente elás-
tica, que tiene preferentemente un alargamiento a la rotura
superior a 100%, estando destinada esta subcapa a retener
10 las astillas en caso de rotura de la botella y luego una ca-
pa superficial de una resina polimera cuya dureza superfi-
cial es elevada, que tiene preferentemente un alargamiento
a la rotura inferior a 10%, y es resistente a los álcalis.
Esta asociación de las dos capas de revestimiento preceden-
temente mencionadas permite obtener artículos de vidrio en
15 los que es reducida la dispersión de las astillas en el ca-
so de rotura accidental y que, además, tienen una dureza su-
perficial suficiente para resistir a la abrasión y al arran-
que durante manipulaciones y que, por esta razón, pueden vol-
ver a ser utilizados.

20 Los materiales filmógenos que son convenientes pa-
ra la preparación de la composición de revestimiento de la
subcapa se escogen en las clases de resinas siguientes: re-
sinas de poliésteres hidroxilados saturados e insaturados,
poliéteres-poliolés, policaprolactonas-poliolés, o produc-
25 tos de adición (aductos) hidroxilados de poliéster-poliiso-
cianato. Estas resinas son ulteriormente reticuladas por
agentes de reticulación tales como poliisocianatos, anhídri-
dos polifuncionales o monómeros olefinicamente insaturados.

30 Seguidamente se describirán de manera más detallada
un cierto número de estos materiales filmógenos.

1 Resinas de poliésteres hidroxilados saturados e insaturados.

5 Resultan de la policondensación de poliácidos alifáticos o aromáticos y de polialcoholes difuncionales o trifuncionales.

 Como diácidos alifáticos saturados, pueden citarse los ácidos adípico, azelaico, sabácico y cloréndico.

10 Como diácidos alifáticos insaturados o sus anhídridos, pueden citarse anhídrido maleico así como los ácidos fumárico e itacónico.

15 Como diácidos aromáticos, pueden citarse los ácidos ortoftálico, isoftálico, tereftálico, los ésteres de estos ácidos con monoalcoholes alifáticos inferiores, y los derivados halogenados e hidrogenados de estos ácidos, tales como ácido hexacloroftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido hexacloro-endometilen-tetrahidroftálico, etc. o sus mezclas.

20 Los polioles pueden ser, entre otros, etilenglicol, propilenglicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolhexano, pentaeritrita, 1,1-isopropiliden-bis (para-fenileno-oxi)-dietanol o dipropanol, etc.

25 Igualmente puede utilizarse como poliol un policaprolacton-poliol que tenga un peso molecular preferentemente de alrededor de 500 a 2000, y mezclas con los polioles precedentes.

 El índice de hidroxilo de estos poliésteres está comprendido en general entre 10 y 200 y preferentemente entre 500 y 100.

30 En el caso en que se utilicen resinas de poliésteres saturados en forma de un aducto con un diisocianato, se

1 utilizan policaprolactona-dioles (que tienen preferentemen-
te un peso molecular de 500 a 2000) cuya cadena está alarga-
da por diisocianatos.

5 La reticulación de los poliésteres hidroxilados sa-
turados o de los aductos hidroxilados anteriores se realiza
preferentemente con ayuda de poliisocianatos eventualmente
enmascarados, por ejemplo trifuncionales, alifáticos o ci-
cloalifáticos, en particular un poliisocianato a base de
10 isofocon-diisocianato, biurets de diisocianatos (por ejem-
plo biurets obtenidos a partir de 1,6-hexametilen-diisocia-
nato, etilen-diisocianato, trimetil-hexametilen-diisociana-
to, o bis-4-isocianato-ciclohexil-metano) o triisocianatos
obtenidos por reacción de diisocianatos con trioles, tales
como trimetilolpropano, trimetilhexano y glicerina.

15 La utilización de poliisocianatos enmascarados per-
mite preparar previamente las composiciones de revestimien-
to, y endurecer la capa aplicada por tratamiento térmico
en el momento deseado.

20 Los materiales filmógenos que son convenientes pa-
ra la preparación de la composición de revestimiento de la
capa superficial se escogen entre las clases de resinas si-
guientes:

I.- Resinas de poliésteres hidroxilados saturados
e insaturados

25 Resultan de la policondensación de poliácidos ali-
fáticos o aromáticos y de polialcoholes difuncionales o tri-
funcionales.

Como diácidos alifáticos saturados, pueden citarse
los ácidos adípico, azelaico, sabácico, y cloréndico.

30 Como diácidos alifáticos insaturados o sus anhídri-
23077

1 dos, se pueden citar anhídrido maleico y los ácidos fumárico e itacónico.

5 Como diácidos aromáticos, pueden citarse los ácidos orto-ftálico, iso-ftálico, tere-ftálico, los ésteres de estos ácidos con monoalcoholes alifáticos inferiores y los derivados halogenados e hidrogenados de estos ácidos tales como ácido hexacloro-ftálico, ácido tetrahidro-ftálico, ácido endo metilen-tetrahidro-ftálico, anhídrido hexacloro-endo metilen-tetrahidro-ftálico, etc. o sus mezclas.

10 Los polioles, pueden ser entre otros, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetiloheptano, pentaeritrita, 1,1-isopropilideno-bis-(para-fenilen-oxi)-dietanol o dipropanol, etc.

15 El peso molecular de las resinas está comprendido entre 500 y 6000, preferentemente entre 1200 y 2500.

El índice de hidroxilo está comprendido en general entre 30 y 200, preferentemente entre 50 y 100.

Estos poliésteres pueden ser reticulados por:

1.- poliisocianatos bloqueados o enmascarados.

20 Los poliisocianatos pueden ser del tipo isoforondisocianato, trimetilhexameten-disocianato, bis(4-isocianato-ciclohexil)-metano. Estos poliisocianatos son enmascarados transformándolos en aductos con ayuda de un poliol, de una oxima, de caprolactama o de un compuesto fenólico. Como polioles pueden citarse etilenglicol, butanodiol-1,4, neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetilolheptano, trimetilolpentanodiol y bis(4-hidroxi-ciclohexil)propano.

2.- Melaminas

30 Están adaptadas particularmente las polimetoximetil-melaminas.

3.- Anhidridos

Los anhidridos polifuncionales y sus ácidos correspondientes pueden ser utilizados para la reticulación de estos poliésteres.

II.- Resinas epoxídicas

Las resinas epoxídicas generalmente utilizadas son resinas a base de epiclorhidrina y de bisfenol A de peso molecular comprendido entre 1000 y 2000 aproximadamente, situándose entre 1300 y 1500 los pesos moleculares más adaptados.

Estas resinas pueden ser reticuladas por aminas, amidas tales como diciandiamida, imidazolinas tales como 2-fenil-imidazolina, imidazoles, polianhidridos, poliisocianatos enmascarados idénticos a los descritos en I, 1, y poliésteres carboxilados.

III.- Resinas acrílicas

Estas se encuentran constituidas principalmente por copolímeros de acrilatos o de metacrilatos de metilo, de butilo, de isobutilo, de 2-etilexilo, y de laurilo, eventualmente modificados por ácidos tales como ácido acrílico y ácido metacrílico, por monómeros hidroxilados tales como acrilatos o metacrilatos de hidroxietilo y de hidroxipropilo, por monómeros epoxidados tales como metacrilato de glicidilo o también por estireno.

Estos copolímeros pueden ser reticulados por melaminas tales como polimetoximetilmelaminas, polianhidridos, isocianatos enmascarados, resinas epoxídicas.

La puesta en práctica del procedimiento del invento se realiza de la manera siguiente:

La subcapa es aplicada en caliente o en frío sobre

1 objetos de vidrio, por ejemplo botellas, previamente calen-
tadas o no, a partir de una solución orgánica de la composi-
ción de revestimiento obtenida por mezclado previo de todos
5 los componentes antes de la aplicación, o por pulverización
simultánea de soluciones de los diversos constituyentes to-
mados por separado. El revestimiento es aplicado por cual-
quier medio clásico y combinando ventajosamente las aplica-
ciones a pistola electrostáticas y neumáticas, estando com-
10 prendidos espesores satisfactorios de la subcapa, después de
secado, entre 20 y 80 μ . En el caso del revestimiento de bo-
tellas, se ha observado que se podía evitar la deposición de
producto sobre el anillo y los mandriles de suspensión com-
binando la acción de una cortina de aire, y de un contrae-
15 lectrodo cargado con un mismo potencial que los pulverizado-
res electrostáticos. El empleo de una pistola neumática de
chorro plano en combinación con los elementos antedichos per-
mite mejorar la presentación del revestimiento;

- esta subcapa es sometida seguidamente a un trata-
miento térmico con el fin de eliminar el disolvente, de con-
20 ferirle sus propiedades filmógenas, y de alcanzar una tempe-
ratura suficiente para la aplicación de la capa superficial.
Este tratamiento térmico puede ser realizado por cualquier
medio convencional. Es particularmente ventajoso en el mar-
co del invento realizarlo inmediatamente después de aplica-
25 ción de la subcapa utilizando radiaciones de infrarrojos de
longitud de onda especialmente adaptada para el calentamien-
to del vidrio tal como se describe en la solicitud de paten-
te francesa nº 75 19 953.

Tal tipo de calentamiento permite obtener rápida-
30 mente, y de manera compatible con una producción de caden-

1 cia elevada, la temperatura necesaria para la reticulación
de esta subcapa y la reserva térmica útil para la aplica-
ción y la reticulación de la capa superficial;

5 - la capa superficial es aplicada preferentemente
en forma de polvo fino por inmersión en baño fluidificado,
electrostática o no o por aplicación electrostática con pis-
tola. En este último caso, la protección de los anillos es
asegurada mediante una cortina de aire y por empleo de una
10 boquilla de chorro plano sobre la parte alta de las bote-
llas. Esta capa superficial es reticulada seguidamente por
un tratamiento térmico apropiado que puede ser realizado me-
diante cualquier procedimiento clásico: calentamiento por
convector de aire caliente, por infrarrojos, con gas o por
medios eléctricos, o por microondas. A continuación los ob-
15 jetos de vidrio son enfriados de manera natural o acelera-
da por medio de aire o de un líquido por pulverización o
inmersión.

Otras características y ventajas del invento se de-
ducirán en el curso de la descripción que va a seguir de
20 ejemplos de realización del procedimiento del invento, da-
dos únicamente a título ilustrativo.

EJEMPLO 1

25 a) se prepara en primer término una solución de re-
sina de poliéster saturado, destinada a formar la subcapa
a partir de los constituyentes siguientes (en partes en pe-
so):

Neopentilglicol	21,8 partes
Trimetilolpropano	12,3 partes
Acido azelaico	47,7 partes

30 La mezcla antedicha es calentada, bajo atmósfera

1 de gas inerte, en un matraz a 230°C hasta la obtención de un índice de acidez inferior a 5 y luego, tras reacción, la mezcla es diluida en metil-isobutil-cetona a razón de 80 partes de mezcla por 20 partes de disolvente. La viscosidad Brookfield de la solución así obtenida es de aproximadamente 5 10 poises a 25°C. El índice de hidroxilo de la resina seca es de aproximadamente 4%.

b) se toman entonces 100 partes de esta última solución, a la que se añaden 65 partes de una solución al 75% en acetato de etilglicol de biuret de 1,6-hexametilen-diisocianato (vendido por la Sociedad BAYER con el nombre de Desmodur N 75), 0,05 partes de dilaurato de dibutilestano (DLDBE), 2 partes de un antioxidante de la clase de los alcoholfenoles tal como el producto disponible bajo la marca Ionol CP a partir de la Sociedad SHELL o Irganox 1076 a partir de la Sociedad CIBA GEIGY y 40 partes de metil-isobutil-cetona destinadas a permitir la aplicación de la resina sobre botellas mediante los dispositivos seguidamente descritos.

c) la mezcla precedentemente preparada es introducida en un recipiente puesto a presión con aire, y luego es aplicada sobre los objetos a revestir por medio de dos pistolas electrostáticas tales como son vendidas con el nombre de Megastatron por la Sociedad TUNZINI-SAMES, y por medio de una pistola neumática. Las pistolas electrostáticas están destinadas a revestir el cuerpo y el fondo de la botella mientras que la pistola neumática es utilizada para revestir el cuello de ésta. Además, un electrodo filamentario de cobre cargado bajo una tensión negativa (-40 a -60 KV) es colocado por encima de las pistolas electrostáticas, entre los planos verticales que contienen la botella y las pistolas. Se utiliza igualmente una cortina de aire con el fin

1 de evitar la aplicación de resina filmógena sobre los anillos y los soportes de botellas. Se aplica una capa cuyo es pesor está comprendido entre 30 y 60 u aproximadamente, pre ferentemente de alrededor de 40 μ .

5 d) después de un secado previo de aproximadamente 20 segundos, las botellas son introducidas en un horno provisto de dispositivos emisores de infrarrojos. La duración del tratamiento térmico depende de la velocidad de desplazamiento de las botellas en el horno, pero es ajustada para ob tener una temperatura de aproximadamente 220°C sobre la superficie exterior de las botellas a la salida del calentamiento previo.

10 La subcapa reticulada tiene un alargamiento a la rotura superior a 100%.

15 e) algunos segundos después de la salida del horno de calentamiento previo, se aplica a una capa superficial de un material filmógeno en forma de polvo fino que tiene la composición siguiente:

20 Isocianato enmascarado (isoforon-diisocianato + dietilenglicol + caprolactama) 25 partes en peso

25 Resina de poliéster saturado en polvo (31% de ácido tereftálico + 60% de 1,1-isopropiliden-bis(para-fenilenoxi-)di-etanol + 9% de neopentilglicol) que tiene las siguientes características: 75 partes en peso

Índice de acidez 1,6

Índice de hidroxilo 62

Peso molecular 2000

30 Agente de tensión tipo acrílico destinado a mejorar la nivelación de la resina (modaflow de MONSANTO) 1 parte en peso

1

Isocarboxilato de estaño (acelerador) 0,2 partes
en peso

5

El polvo es preparado por mezclado y dispersión de los productos antedichos en una extrusora del tipo Komalaxeur PR 46 fabricada por la Sociedad BUSS, a una temperatura de 100°C, y seguidamente la mezcla es enfriada y reducida a la forma de polvo hasta una granulometría comprendida entre 5 y 80 μ .

10

Este polvo es aplicado por vía electrostática, por ejemplo por medio de varias pistolas Megastajet disponible de la Sociedad SAMES, dispuestas en número suficiente para obtener una capa de espesor regular comprendido entre 30 y 60 μ y preferiblemente igual a aproximadamente 40 μ .

15

Las botellas así revestidas son introducidas en un horno con el fin de obtener la reticulación del polvo. El tratamiento térmico es realizado para permitir el desbloqueo o desenmascarado del isoforon-diisocianato, con el fin de permitir la reacción de este último con el poliéster saturado. La temperatura necesaria para este fin está comprendida entre 180 y 200°C y es mantenida durante alrededor de 6 minutos.

20

Luego se dejan enfriar las botellas de un modo natural hasta que su temperatura permita manipularlas.

25

La capa superficial obtenida presenta un alargamiento a la rotura inferior a 10%.

Las botellas así preparadas tienen un aspecto transparente, brillante y conservan su tinte o matiz de origen. Su tacto es liso y duro.

30

Con el fin de apreciar las propiedades de las botellas revestidas por el procedimiento del invento, se las so-

1 mete a los ensayos seguidamente descritos.

Aptitud para la retención de las astillas

5 Botellas del tipo Contour (COCA COLA) de 1030 cm³ que pesan 660 g provistas del revestimiento antes descrito, son llenadas con agua carbonatada (1020 cm³) con 3,8 volúmenes de CO₂. La presión en el interior de la botella es de 4 bares a 20°C. Las botellas son suspendidas en posición horizontal a una altura de 1,20 m por encima de una placa de acero situada en el centro de un receptáculo de 1 m de diámetro, destinada a recuperar las astillas y el receptáculo
10 comprende en su parte periférica un canal anular de 17,5 cm de anchura y 10 cm de altura.

15 Las botellas son soltadas y se rompen sobre la placa de acero. Se determina entonces la proporción entre el peso de las astillas contenidas en el interior del receptáculo de diámetro 1 m y el peso total de la botella antes del estallido.

Se miden comparativamente las botellas testigos no revestidas.

20 Los valores encontrados resultan del promedio de la caída de 10 botellas, y son indicados en la Tabla nº I siguiente

TABLA I

	$\frac{\text{Peso en el receptáculo}}{\text{peso inicial}} \times 100$	Desviación típica
Promedio		
25 Botellas 660 g testigo	70	4
30 Botellas 660 g revestidas	93	4

1 Se comprueba por lo tanto la gran eficacia del revestimiento en lo que concierne a la retención de las astillas con relación a botellas no revestidas.

5 Aptitud para la recirculación para utilizaciones múltiples

10 Se sumergen botellas en una solución de hidróxido de sodio al 5% durante 30 minutos a 65°C y luego se enjuagan con agua fría, se llenan y se colocan en un recipiente cilíndrico dispuesto horizontalmente y hecho girar alrededor de su eje sobre dos cilindros accionados, durante 5 minutos. A continuación las botellas son examinadas: no se observa ningún arranque después de 10 ciclos consecutivos en lo que concierne al aspecto del revestimiento.

15 EJEMPLO 2

20 Se preparan composiciones de revestimiento destinadas a recubrir botellas del tipo Handy 34,5 BSII (contenido 345 cm³; peso 186 g) que se depositan o aplican en las mismas condiciones de espesor que en el Ejemplo 1. La composición de la subcapa es la misma que la del Ejemplo 1, con la excepción del DLDBE que se elimina, teniendo la capa superficial una composición análoga a la del Ejemplo 1, y siendo aplicadas las dos capas de la misma manera que en el Ejemplo 1. El secado en horno de la subcapa se efectúa en un horno con convector de aire regulado a 180°C en el cual las botellas son mantenidas durante 15 minutos y el secado en horno de la capa superficial se efectúa durante 20 minutos en el mismo horno regulado a 180°C.

25 Una serie de 10 botellas así revestidas es sometida al ensayo de retención de las astillas (capacidad de llenado 330 cm³) en las condiciones descritas en el Ejemplo 1. Los

1 resultados obtenidos se indican en la Tabla II.

TABLA II

	<u>Peso en el receptáculo</u> x 100	Desviación típica
	peso inicial	
5	promedio	
Botellas vírgenes	47	20
Botellas revestidas	96	5

10 La aptitud para la recirculación es medida en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1; se comprueba que el comportamiento es idéntico, no presentando las botellas ningún arranque ni ningún despegue del revestimiento después de 7 ciclos de uso excesivo.

EJEMPLO 3

15 Se prepara una solución de resina de poliéster saturado, destinada para el recubrimiento de la subcapa, a partir de dos constituyentes siguientes (partes en peso):

20	Neopentilglicol	34,3 partes
	Trimetilolpropano	19,3 "
	Acido isoftálico	16,3 "
	Acido adípico	43,8 "

25 La mezcla antedicha es calentada a 230°C, bajo atmósfera de gas inerte, en un matraz hasta la obtención de un índice de acidez inferior a 5. Después de reacción, la mezcla es diluida a razón de 80 partes de materia seca por 20 partes de acetato de etilglicol. El índice de hidroxilo es del orden de 4,5%.

30 Seguidamente, a partir de esta solución se realiza un mezclado idéntico al que es descrito en el párrafo b) del Ejemplo 1, excepto que no se utiliza DLDBE. Seguidamente bo-

1 tellas del tipo Handy 34,5 BSH son revestidas con la ayuda
de la composición de revestimiento para la capa superficial
análoga a la del Ejemplo 1, y son tratadas térmicamente en
condiciones idénticas a las del Ejemplo 2. La subcapa pre-
5 senta igualmente un alargamiento a la rotura superior a 100%
después de reticulación.

Se mide sobre 10 botellas la aptitud para la reten-
ción de las astillas en las condiciones de los Ejemplos pre-
cedentes. Los resultados obtenidos están indicados en la Ta-
10 bla III.

TABLA III

	<u>Peso en el recetáculo</u> x 100	Desviación típica
	peso inicial	
	promedio	
15 Botellas vírge- nes	47	20
Botellas reves- tidas	65	15

EJEMPLO 4

20 Se prepara una solución de resina de poliéster sa-
turado destinada a la subcapa, a partir de los constituyen-
tes siguientes (partes en peso):

	Neopentilglicol	22,1 partes
	Trimetilolpropano	12,4 "
25	Acido isoftálico	10,5 "
	Acido azelaico	36,3 "

La mezcla, tratada en las mismas condiciones que en
el Ejemplo 3 conduce a una resina seca que tiene un índice
de hidroxilo de aproximadamente 4% y una viscosidad Brook-
field de 20 poises aproximadamente a 20°C cuando es diluida
30

1 en acetato de etilglicol a razón de 30 partes de resina por
20 partes de disolvente.

Se realiza seguidamente a partir de esta solución un mezclado idéntico al que se describe en el párrafo b) del
5 Ejemplo 1, excepto que no se utiliza DLDBE y se aplican las dos capas en el Ejemplo 1. La subcapa así preparada presenta un alargamiento a la rotura superior a 100%.

La medida de la aptitud para la retención de las astillas conduce a un valor medio de 83 (desviación típica
10 12) para las botellas revestidas.

EJEMPLO 5

Se prepara un aducto de poliéster-poliisocianato hidroxilado de la manera siguiente. Se introducen en un reactor:

15 371 partes de policaprolactona-diol que tiene un peso molecular de 530 y un punto de fusión de 30-40°C (PCP 200 de Union Carbide).

60 partes de polietilenglicol de peso molecular igual a alrededor de 5000.

20 4,5 partes de trimetilolpropano.

La mezcla es calentada a 65°C hasta la obtención de una masa homogénea y luego se enfría a 25°C. Se añaden luego 165 partes de isoforon-diisocianato y 0,4 partes de
25 DLDBE. La temperatura es mantenida a 85°C hasta que la viscosidad Gardner-Holdt de la mezcla de 50% de resina y de 50% de acetato de isobutilo llegue a un valor comprendido entre U y V. Luego se añaden 150 partes de acetato de etilglicol, se calienta durante 4 horas suplementarias a esta misma temperatura, y luego se diluye con 250 partes de metiletilcetona. La solución de resina obtenida (extracto seco 60%) es

1 diluida hasta un extracto seco de 40% por adición de metil-
lisobutilcetona.

5 A 100 partes de esta solución se añaden 15 partes
en peso de Desmodur N 75. Esta mezcla es aplicada sobre bo-
tellas del tipo Handy BSH 34,5 y sobre botellas del tipo Con-
tour de 660 g o de 920 g, siendo el espesor de la subcapa
aplicada idéntico al del Ejemplo 1, y teniendo esta subca-
pa un alargamiento a la rotura superior a 100%. Se aplica
10 luego una capa superficial análoga a la del Ejemplo 1, y el
secado en horno de las dos capas es efectuado tal como se
indica en el Ejemplo 2.

15 Luego las botellas son sometidas a ensayos de re-
tención de las astillas, de recirculación y de refuerzo de
las propiedades mecánicas, de modo comparativo a botellas
testigo no revestidas. Estos resultados están dados en la
Tabla IV siguiente.

TABLA IV

	Botellas revestidas		Botellas testigo	
	Promedio	Desviación típica	Promedio	Desviación típica
20 Ensayo de retención de las astillas				
Handy 34,5	78	18	70	12
Contour 660 g	93,8	6,3	76	6
Presión de estallido				
25 Contour 660 g	23,5	3,1	18,3	1,2
(x) Contour 920 g	25,9	3,0	17,8	1,9

(x) La presión de estallido es medida en el aparato A.G.R.
"Increment pressure tester" en daN/cm^2 .

30 Las botellas son sometidas a un ensayo de uso exce-
sivo en un aparato Line Simulator AGR después de inmersión

1 en solución sódica en las condiciones siguientes:

5 Las botellas son sumergidas durante 30 minutos en una solución de hidróxido de sodio al 5% llevada a 70°C y luego son enjuagadas durante algunos minutos con agua corriente y son llenadas con agua a 4°C. A continuación son depositadas sobre el Line Simulator AGR durante 5 minutos con aspersión de agua. Se vuelve a comenzar el ensayo 10 veces a intervalos de 24 horas. No se observa ningún arranque importante en las botellas sino solamente las marcas de las guías del simulador.

10 EJEMPLO COMPARATIVO 6

15 Se revisten botellas del tipo Handy BSH 34,5 con la composición de la subcapa descrita en el Ejemplo 5, pero no se realiza ningún revestimiento con la capa superficial. El secado en horno se efectúa mediante irradiación con infrarrojos tal como se describe en el Ejemplo 1, párrafo d).

20 Se observa una buena aptitud para la retención de las astillas (promedio 91 para 10 botellas), pero el revestimiento no resiste los ciclos de lavado sódico y de uso exclusivo que se describen en el Ejemplo precedente.

EJEMPLO COMPARATIVO 7

25 Se revisten botellas del tipo Handy BSH 34,5 con la composición de la capa superficial que se describe en el Ejemplo 1, párrafo e), siendo recubierta las botellas previamente con una solución de γ -amino-propiltrimetoxi-xilano (A 187 de Union Carbide) o de N-(trimetoxi-sililpropil)-etilen-diamina (QZ 85009 de DOW CORNING) tal como se describe en la solicitud de patente francesa 74 41 779, y luego calentadas previamente a 180°C durante 15 minutos.

30 Después de la aplicación del polvo, las botellas

1 son sometidas a un tratamiento de secado en horno posterior durante 30 minutos a 180°C en el mismo horno de convección de aire.

5 Las botellas así revestidas presentan un gran aumento notable de la presión media de estallido así como una buena aptitud para la recirculación, pero una mediocre aptitud para la retención de las astillas (valor promedio 52, desviación típica 18 contra 40 para las testigo).

10 Los diferentes resultados obtenidos en los Ejemplos 1 a 7 muestran que únicamente las botellas revestidas con las dos capas obtenidas por el procedimiento del invento poseen simultáneamente propiedades de retención de las astillas, de aptitud para la recirculación para una nueva utilización ulterior y de refuerzo de la resistencia a la presión de estallido, las cuales propiedades condicionan las posibilidades de explotación industrial del procedimiento. Además, este revestimiento presenta una buena resistencia a los álcalis.

EJEMPLO 8

20 a) Se prepara en primer término una solución de resina de poliéster saturado, destinada a formar la subcapa a partir de los constituyentes siguientes (en partes en peso):

25	Policaprolactona-diol que tiene un peso molecular de 530 y un punto de fusión de 30-40°C	73 partes
	Trimetilolpropano	8 "
	Acido azelaico	23 "

30 La mezcla antedicha es calentada, bajo atmósferas de gas inerte, en un matraz a 180°C hasta la obtención de un índice de acidez inferior a 5, y luego, tras reacción, la

1 mezcla es diluida en metil-isobutil-cetona a razón de 80 par-
tes de mezcla por 20 partes de disolvente. La viscosidad
Brookfield de la solución así obtenida es de aproximadamen-
te 2 poises a 25°C. El índice de hidroxilo de la resina seca
5 es de aproximadamente 3%.

b) Se toman entonces 100 partes de esta última so-
lución a la que se añaden 63 partes de una solución al 70%
en acetato de etilglicol de un poliisocianato a base de iso-
foron-diisocianato (vendido por la Sociedad VEBA CHEMIE con
10 el nombre de Durcisseur T 1890), 0,3 partes de dilaurato de
dibutilestano (DLDBE), 2 partes de un antioxidante de la cla-
se de los alcohilfenoles tal como el producto disponible con
la marca Ionol CP a partir de la Sociedad SHELL o Irganox
1076 a partir de la Sociedad CIBA GEIGY y 20 partes de me-
15 til-isobutil-cetona, destinadas a permitir la aplicación de
la resina sobre botellas por medio de los dispositivos segui-
damente descritos.

c) La mezcla precedentemente preparada es introdu-
cida en un depósito puesto a presión con aire, y luego es
20 aplicada sobre los objetos a revestir por medio de 2 pisto-
las electrostáticas tales como las que son vendidas con el
nombre de Megastatron por la Sociedad TUNZINI-SAMES y por
medio de una pistola neumática. Las pistolas electrostáticas
están destinadas a revestir el cuerpo y el fondo de la bo-
25 tella, mientras que la pistola neumática es utilizada para
revestir el cuello de dicha botella. Además, un electrodo
filamentario de cobre cargado bajo una tensión negativa
(-40 a -60 KV) es colocado por encima de las pistolas elec-
trostáticas, entre los planos verticales que contienen la
30 botella y las pistolas. Es utilizada igualmente una cortina

1 de aire con el fin de evitar la deposición de resina filmógena sobre los anillos y los soportes de botellas. Se deposita una capa cuyo peso está comprendido entre aproximadamente 4 y 10 g sobre una botella del tipo Contour de 660 g y 7 dm² de superficie exterior, y preferiblemente de alrededor de 6 g.

5
10 d) Después de un secado previo de alrededor de 20 segundos, las botellas son introducidas en un horno provisto de dispositivos emisores de infrarrojos. La duración del tratamiento térmico depende de la velocidad de desplazamiento de las botellas en el horno, pero es ajustada de manera que se obtenga una temperatura de aproximadamente 200°C sobre la superficie exterior de las botellas a la salida del calentamiento previo.

15 La subcapa reticulada tiene un alargamiento a la rotura superior a 100%.

20 e) Algunos segundos después de la salida del horno de calentamiento previo, se aplica una capa superficial de un material filmógeno en forma de un polvo fino que tiene la composición siguiente:

Resina epoxídica que tiene un peso molecular de 1400, un índice de epóxido comprendido entre 840 y 940 y un punto de fusión de 94°C	100 partes
2-fenil-imidazolina	6,5 "
Agente de tensión del tipo de aceite de silicona	0,3 "

25
30 El polvo es preparado por mezclado y dispersión de los productos antedichos en una extrusora del tipo Komalaxeur PR 100 fabricada por la Sociedad BUSS, a una temperatura de 100°C, y luego la mezcla es enfriada y reducida a

1 tamaño de polvo hasta una granulometría comprendida entre 5 y 80 μ .

5 Este polvo es aplicado por vía electrostática, por ejemplo, por medio de varias pistolas Megastajet disponibles de la Sociedad SAMES, dispuestas en número suficiente para obtener una capa cuyo peso está comprendido entre 4 y 10 g aproximadamente, sobre una botella del tipo Contour de 660 g y 7 dm² de superficie exterior y preferentemente de 6 g aproximadamente.

10 Las botellas así revestidas son introducidas en un horno con el fin de obtener la reticulación del polvo.

La temperatura necesaria para la polimerización está comprendida entre 130 y 240°C y es mantenida durante un tiempo de 13 minutos a 30 segundos aproximadamente.

15 Luego se dejan enfriar las botellas de un modo natural hasta que su temperatura permita manipularlas.

La capa superficial obtenida presenta un alargamiento a la rotura inferior a 10%.

20 Las botellas así preparadas tienen un aspecto transparente, brillante y que conserva su tinte de origen. Su tacto es liso y duro.

Con el fin de apreciar las propiedades de las botellas revestidas por el procedimiento del invento, se las somete a los ensayos anteriormente descritos.

25 Aptitud para la retención de las astillas

30 Botellas del tipo Contour (COCA COLA) de 1030 cm³ que pesan 660 g, provistas del revestimiento antes descrito, son llenadas con agua carbonatada (1020 cm³) con 3,8 volúmenes de CO₂. La presión en el interior de la botella es de 4 bares a 20°C. Las botellas son suspendidas en posición hori-

1 zontal a una altura de 1,20 m por encima de una placa de
 5 acero situada en el centro de un receptáculo de 1 m de diá-
 metro, destinado a recuperar las astillas, y el receptáculo
 comprende sobre su parte periférica un canal anular de 17,5
 cm de anchura y 10 cm de altura.

Las botellas son soltadas y se rompen sobre la pla-
 ca de acero. Se determina entonces la proporción entre el pe-
 so de las astillas contenidas en el interior del receptácu-
 lo de diámetro y 1 m y el peso total de la botella antes de
 10 estallido.

Se miden comparativamente las botellas testigo no
 revestidas.

Los valores encontrados resultan del promedio de la
 caída de 10 botellas, y están indicados en la Tabla V si-
 guiente
 15

TABLA V

	<u>Peso en el receptáculo</u> x 100	Desviación típica
	peso inicial	
	Promedio	
20 Botellas 660 g testigo	70	4
Botellas 660 g revestidas	95	3

25 Se comprueba por lo tanto la gran eficacia del re-
 vestimiento en lo que concierne a la retención de las asti-
 llas, con relación a botellas no revestidas.

Aptitud para la recirculación para utilizaciones
 múltiples

30 Las botellas son sometidas a un ensayo de uso exce-

1 sivo sobre un aparato Line Simulator AGR después de inmersión en solución sódica en las condiciones siguientes:

5 Las botellas son sumergidas durante 1 hora en una solución que contiene 3,5% de hidróxido de sodio, 1% de fosfato trisódico y 1% de gluconato de sodio, y que ha sido llevada a 70°C, luego son enjuagadas durante algunos minutos con agua corriente y llenadas de agua a 4°C. A continuación son depositadas sobre el Line Simulator AGR durante 5 minutos bajo aspersion de agua de la manera siguiente: las botellas son colocadas sobre el transportador lubricado que se desplaza a la velocidad de 30 m/minuto y son detenidas por un tope, mientras que el transportador continua desplazándose. Las 18 primeras botellas a partir del tope son las botellas de ensayo y son seguidas por 16 botellas clásicas con el fin de simular las condiciones habituales de tratamiento. El ensayo es comenzado de nuevo 15 veces a intervalos de 24 horas. No se observa ningún arranque importante en las botellas, sino solamente las marcas de las guías del simulador

20

25

30

23077

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan 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:

10

1ª.- Procedimiento de preparación de un revestimiento para superficies de vidrio y de material cerámico, caracterizado porque se aplica una subcapa de una composición de revestimiento constituida por un producto hidroxilado escogido entre poliésteres hidroxilados, poliéteres-poliolés, policaprolactonas-poliolés y aductos hidroxilados de poliéster-diisocianato y un agente de reticulación, se reticula por tratamiento térmico la subcapa, y se aplica una capa superficial de una composición de revestimiento constituida por un material filmógeno escogido entre poliésteres hidroxilados, resinas epoxídicas y resinas acrílicas eventualmente modificadas y por un agente de reticulación, y se reticula por tratamiento térmico la capa superficial así obtenida.

15

20


25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto hidroxilado reticulado constitutivo de la subcapa presenta un alargamiento a la rotura de al menos 100%, y el material filmógeno reticulado de la capa superficial presenta un alargamiento a la rotura inferior a 10%.

30

23077

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó



1 2^a caracterizado porque el agente de reticulación es escogido
entre poliisocianatos eventualmente enmascarados, polian-
hidrido, melaminas, aminas, amidas, imidazolinas, imidazoles,
epóxidos, monómeros olefinicamente insaturados y poliésteres
5 carboxilados.

4^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones
precedentes, caracterizado porque las composiciones de revestimiento
de la capa superficial y de la sub
10 capa son aplicadas en forma de soluciones en disolventes orgánicos
o en forma de polvo seco.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado
porque la composición de revestimiento de la sub
15 capa es aplicada en forma de soluciones en disolventes orgánicos
y la composición de revestimiento de la capa superficial es aplicada
en forma de polvo seco.

6^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones
precedentes, caracterizado porque la capa superficial y la subcapa
son aplicadas en un espesor de 20 a
20 80 μ y preferentemente de 30 a 60 μ .

7^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones
precedentes, caracterizado porque la subcapa está constituida por
un poliéster obtenido a partir de neopentilglicol, trimetilol-propano
y ácido azelaico, reticulado por biuret de 1,6-hexametilen-diisocianato.

8^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a
a 5^a, caracterizado porque la subcapa está constituida por un
25 poliéster obtenido a partir de neopentilglicol, trimetilolpropano,
ácido isoftálico y ácido adípico, reticulado por biuret de 1,6-hexametilen-diisocianato.

9^a.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-

1 vindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la subcapa está constituida por un poliéster obtenido a partir de neopentilglicol, trimetilolpropano, ácido isoftálico y ácido azelaico, reticulado por biuret de 1,6-hexametilen-diisocianato.

5 10ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la subcapa está constituida por un aducto de poliéster-poliisocianato hidroxilado obtenido a partir de policaprolactona, polietilenglicol, trimetilolpropano e isofron-diisocianato, reticulado por biuret de 1,6-hexametilen-diisocianato.

10 11ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la subcapa está constituida por un poliéster hidroxilado obtenido a partir de policaprolactona-diol, trimetilolpropano y ácido azelaico, reticulado por un poliisocianato a base de isoforon-diisocianato.

15 12ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa superficial está constituida por una resina de poliéster saturado a base de ácido tereftálico, 1,1-isopropilen-bis-(para-fenilen-oxi)-dietanol y neopentilglicol, reticulado por un isocianato enmascarado a base de isoforon-diisocianato, dietilenglicol y caprolactama.

20 25 13ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la capa superficial está constituida por una resina epoxídica obtenida a partir de bisfenol A y epiclorhidrina, que tiene un peso molecular de 1000 a 2000, y reticulada por 2-fenil-imidazolina.

30 14ª.- Procedimiento de preparación de un revestimiento

1 para superficies de vidrio y de material cerámico.

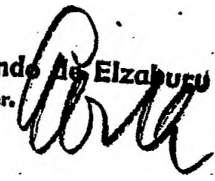
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 19. ACE. 1957

P.A.

Fernando de Elzaburu
Per Poder.



10

15

20

25

30
23077

VAL.-

