

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	477318	10	AI
		21	NUMERO		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			31 ENE. 1978		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 28 04 216.2		1 de febrero de 1.978		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
					C09D / C08L

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)
	Ing. Walter Frank, Ing. Otto Bendszus, Dr. Hans Joachim Freier y Dr. Hans-Joachim Traenckner.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ ACEBO.

La presente invención se refiere a emulsiones acuosas a base de poliésteres insaturados para la obtención de recubrimientos de capa delgada o bien de recubrimientos así llamados de poros abiertos sobre madera o materiales similares a madera (por ejemplo sobre láminas imitadoras de chapas de madera).

Bajo recubrimiento de poros abiertos se entiende un lacado de capa delgada (en la mayoría de los casos mate) en el que la película de laca cerrada se adapta estrechamente a la estructura de los poros y al veteado de la madera manteniéndose la propiedad natural de la superficie de la madera. Los recubrimientos de poros abiertos se emplean principalmente para el lacado de muebles. Los medios de recubrimiento más usuales son las lacas de nitrocelulosa cuyas películas de laca se secan solo físicamente por lo general sin embargo no poseen ninguna estabilidad a los disolventes. Esta desventaja se evita mediante agentes de recubrimiento a base de poliésteres insaturados.

Los recubrimientos de poros abiertos se pueden obtener de resinas de poliéster insaturadas con alto contenido en monómeros bajo un ajuste fuertemente tixotrópico de la laca (publicación alemana DOS 2.623.960). El estireno empleando en tales lacas casi exclusivamente como monómero copolimeriza en el endurecimiento de la película con los poliésteres insaturados de manera que, en comparación con el recubrimiento de lacas nitro se forman lacados reticulados, éste es insoluble, con altos valores de uso. Las pérdidas por evaporación en estireno monómero durante la elaboración, por ejemplo, en la máquina de colada y al comenzar el endurecimiento de la película, son aquí sin embargo inevitables. Su eliminación de

los aires de salida de las naves de fabricación y de las instalaciones de secado resulta demasiado costoso debido a las enormes cantidades de aire a poner en movimiento.

Un aspecto especial del recubrimiento con resinas de poliéster insaturadas es el conocido molesto olor durante largo tiempo de la película de laca endurecida que se basa en los monómeros residuales de intenso olor o bien en los productos secundarios del endurecimiento de la resina, especialmente en el recubrimiento de interiores de muebles. Además, los recubrimientos de resinas de poliéster insaturados endurecen en forma desigual sobre las maderas con materiales conteniendo sustancias inhibidoras del endurecimiento. Así, por ejemplo, las maderas exóticas, tales como palo de rosa, teca o macasar se han de dotar antes de recubrimiento con resina de poliéster de una imprimación aislante.

El cometido de la presente invención es, por lo tanto, poner a disposición agentes de recubrimiento a base de poliésteres insaturados para el recubrimiento de maderas en capa delgada o bien con poros abiertos, que no presentan las desventajas arriba mencionadas.

Por la patente alemana 2.221.335 se conocen poliésteres cuyo componente alcohol contiene agrupaciones éter α , γ -etilénicamente insaturadas. Estos poliésteres se aplican libres de monómero en mezcla con fotoiniciadores y, mediante irradiación ultravioleta, se endurecen en el transcurso de pocos segundos hasta estar totalmente libres de pegajosidad. Si los fotoiniciadores se sustituyen por catalizadores peróxido usuales se obtienen revestimientos con una apreciable pegajosidad que solo desaparece en el transcurso de varias horas.

Por la patente británica 1.076.319 se conoce el emplear poliésteres con unidades de polialquilenglicol condensadas en posición final, como emulsionantes para la obtención de emulsiones de agua-en-aceite, basadas en mezclas de poliésteres insaturados (conteniendo monómeros) y/o monómeros polimerizables y disolventes orgánicos inertes. Las emulsiones obtenidas pueden servir para la obtención de lubricantes, líquidos hidráulicos o de polímeros.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que las emulsiones acuosas libres de monómero, conteniendo agentes de bloqueo, de una mezcla de como mínimo dos poliésteres α , β -etilénicamente insaturados con grupos éter β , γ -etilénicamente insaturados, de los cuales uno de los poliésteres contienen condensados restos de polialquilenglicol con pesos moleculares de 250-2000, mientras el otro poliéster no contiene tales grupos, también sobre maderas exóticas conteniendo resinas se pueden endurecer en forma regular y en unos tiempos relativamente cortos, libres de pegajosidad, a revestimientos de capa delgada o bien de poros abiertos.

El objeto de la invención son por lo tanto emulsiones acuosas libres de monómeros compuestas de

A. 10-90, preferentemente 15-70% en peso de mezclas de poliésteres α , β -etilénicamente insaturados,

B. 9,95-83, preferentemente 29,95-78 % en peso de agua,

C. 0,05-2% en peso de agente de bloqueo y, en caso dado,

D. hasta un 5% en peso de agente espesador, refiriéndose los porcentajes en peso en cada caso a la suma de los componentes A, B, C y D, y conteniendo la mezcla de poliéster A

a) 50-95, preferentemente 70-90% en peso, referido a la suma

de a) y b), de como mínimo un poliéster α , β -etilénicamen-

te insaturado que por 100g de poliéster a) contiene condensados 0,2-0,8, preferentemente 0,3-0,7 moles de grupos éter β , γ -etilénicamente insaturados, pero ningún resto de polialquilenglicol con pesos moleculares de 250-2000, y

b) 5-50, preferentemente 10-30% en peso, referido a la suma de a) y b), de como mínimo un poliéster α , β -etilénicamente insaturado que, en un 25-90, preferentemente un 30-80% en peso, referido a b), se compone de restos polialquilenglicol condensados con un peso molecular de 250-2000, preferentemente 300-1000, y por 100 g de poliéster b) 0,04-0,5, preferentemente 0,1-0,4 moles de grupos éter β , γ -etilénicamente insaturados.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de recubrimientos de capa delgada o bien de poros abiertos según el cual la emulsión acuosa libre de monómeros de arriba se dota de un catalizador de endurecimiento y se aplica sobre madera o un sustrato similar a madera en un espesor de capa de película húmeda hasta 200 μm , preferentemente hasta 120 μm , se seca a temperaturas entre 20 y 150, preferentemente 40 y 100°C y a la misma temperatura o a temperatura más elevada, es decir, entre 20 y 180, preferentemente, 40 y 160°C, o mediante irradiación ultravioleta, hasta estar seca para su apilación.

"Libre de monómeros" significa según la presente invención: libre de monómeros, que pudieran ser copolimerizables con los poliésteres insaturados a) y b).

El procedimiento de la presente invención permite, debido a la falta de monómeros evaporantes, una fabricación más agradable de recubrimientos de capa delgada o bien de poros

abiertos sobre madera o materiales similares a madera. En presencia del aditivo de agente bloqueador no usual en los agentes de recubrimiento de poliéster de secado al aire corresponde el tiempo de endurecimiento a las exigencias de una fabricación de muebles de compás corto, y las películas de laca poseen excelentes calidades de superficie. El endurecimiento se efectúa, también sobre maderas exóticas, libres de problemas y los recubrimientos prácticamente libres de olor son excelentemente adecuados para el recubrimiento interior de muebles.

Poliésteres α , β -etilénicamente insaturados

a) preferentes 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 100 moles %, referido al componente ácido insaturado, de 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 (por ejemplo sus anhídridos) con como mínimo un compuesto hidróxi, preferentemente un compuesto polihidróxi con 2 hasta 8 átomos de carbono cuyos grupos OH no empleados para la policondensación están como mínimo parcialmente eterados con alcoholes β , γ -insaturados, esto es, poliésteres tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.024.654.

Los poliésteres b) α , β -etilénicamente insaturados contienen incorporados, además de los mencionados componentes de los poliésteres a) restos de polietilenglicol. Los restos de polietilenglicol se pueden condensar en forma conoci-

da a través de polietilenglicoles en la preparación de poliésteres o, como descrito en la patente británica 1.076.319, por adición de los correspondientes óxidos alquilénicos a los grupos OH o bien COOH de una etapa previa de poliéster. Sin embargo también son adecuados los restos de copolímeros de polialquilenglicol, por ejemplo, las cadenas de polímeros mixtas de óxido etilénico-óxido propilénico con contenidos en óxido propilénico inferiores a 10 moles-%. Polialquilenglicoles preferentes son aquellos en los cuales los átomos de oxígeno están separados por como mínimo dos átomos de carbono, especialmente 2-4 átomos de carbono. Polialquilenglicoles especialmente preferentes son los polietilenglicoles.

Los índices de acidez de los poliésteres deberán ascender a 1-40, preferentemente 2-30, y los índices OH a 10-120, preferentemente 30-100, y los pesos moleculares determinados como promedio numeral a 300 hasta 5000, preferentemente 500-2000.

Para evitar una polimerización prematura indeseada en los medios de revestimiento de la presente invención se recomienda agregar ya durante la preparación de los poliésteres insaturados un 0,001-0,1% en peso, referido al componente A, de inhibidores de la polimerización o de antioxidantes.

Agentes auxiliares preferentes de esta clase son, por ejemplo, los fenoles y los derivados del fenol, los fenoles preferentemente estéricamente impedidos, que en ambas posiciones o con respecto al grupo hidróxi fenólico contienen sustituyentes alquilo con 1-6 átomos de carbono, aminas, preferentemente arilaminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales cúpricas de ácidos orgánicos, compuestos de adición de haluros de cobre-(I) a fosfitos; compuestos de la clase mencio-

nada son por ejemplo 4,4'-bis-(2,6-di-terc.-butilfenol),
 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)-
 benceno, 4,4'-butiliden-bis-(6-terc.-butil-m-cresol), 3,5-di-
 terc.-butil-4-hidroxi-bencil-fosfonato de dietilo, N,N'-bis-
 5 (β -naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metil-heptil)-p-
 fenilendiamina, N.N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina,
 fenil- β -naftilamina, 4,4'-bis-(α, α -dimetiltilbencil)-
 difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidro-
 cinamoil)-hexahidro-s-triazina, hidroquinona, p-benzoquinona,
 10 toluidroquinona, p-terc.-butil-pirocatequina, cloranilo,
 naftoquinona, naftenato de cobre, octoato de cobre, Cu(I)Cl/
 trifenilfosfito, Cu(I)Cl/trimetilfosfito, Cu(I)Cl/triscloro-
 etilfosfito, p-nitrosodimetilanilina.

Otros estabilizadores adecuados se describen
 15 en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición,
 tomo XIV/1, páginas 433-452, 756, Georg-Thieme-Verlag, Stutt-
 gart, 1961. Muy bien adecuado es, por ejemplo, la p-benzoquino-
 na en una concentración de 0,01 hasta 0,05% en peso, referido
 al componente A.

20 Agentes de bloqueo adecuados C son las ceras y
 preferentemente las parafinas con un punto de fusión entre
 35 y 100, preferentemente 40-80°C. Se agregan a las emulsiones
 de la presente invención preferentemente en forma de disper-
 siones acuosas y evitan la inhibición de la polimerización por
 25 el oxígeno del aire.

Agentes de espesamiento D, especialmente ne-
 cesarios en las emulsiones de aceite-en-agua líquidas para pro-
 ducir las viscosidades de elaboración necesarias en los agen-
 tes de revestimiento de la presente invención se mencionan en
 30 Karsten, Lackrohstofftabellen 6, edición 1976, apartado 42.28

"Verdickungsmittel"; tienen preferencia los derivados de celulosa, por ejemplo, la celulosa metilica y los espesadores a base de uretano así como montmorillonitas especiales. Se pueden agregar tanto a la mezcla de poliéster o al agua antes del emulsionado, como también posteriormente a la emulsión terminada para el ulterior espesamiento.

La preparación de las emulsiones para los agentes de recubrimiento de la presente invención se puede efectuar mediante simple introducción y agitación del agua B en la mezcla de poliéster A, por ejemplo, mediante simple agitación o mediante disolvedores. Para desarrollar una emulsión de partículas más finas, es decir, para la mejor introducción de las fuerzas de cizallamiento, es ventajosa la adición proporcional de agua a temperaturas inferiores a 30°C. Se forman tanto emulsiones de agua-en-aceite, como también de aceite-en-agua.

El endurecimiento se puede realizar en forma conocida con ayuda de formadores de radicales iniciadores de la polimerización (véase, por ejemplo, Wagner/Sarx, Lackkunstharze, capítulo: "Ungesättigte Polyesterharze", 5ª edición, editorial Karl Hanser, Stuttgart, 1971). Con preferencia se emplean los peróxidos hidrosolubles, tales como peróxido de hidrógeno y peróxido de acetilacetona, hidroperóxido de metiletilcetona, peróxido de ciclohexanona o las emulsiones acuosas de los iniciadores no hidrosolubles. Aceleradores preferentes son, por ejemplo, las sales de metal pesado de los ácidos carboxílicos o los quelatos de estos metales, tales como los acetatos, naftenatos o acetilacetatos del cobalto, manganeso o vanadio. También se pueden agregar los aceleradores bien, en caso de ser hidrosolubles, en forma de sus soluciones acuosas

en caso contrario como emulsiones acuosas.

Cantidades usuales, es decir, un 0,5-5% en peso de peróxido, 0,01-0,2% en peso de metal secante, referido a la suma de los componentes A y B, garantizan por lo general un excelente endurecimiento.

Para proteger los sustratos sensibles a la luz, por ejemplo, las maderas claras, se les pueden agregar a las masas de revestimiento reducidas cantidades de los absorbentes de luz ultravioleta usuales, por ejemplo, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, o los derivados de ácido cinamónico y benzotriazina usualmente empleados.

Para lograr efectos especiales se le pueden agregar asimismo sustancias de aditivo y colorantes, agentes de conservación, de matización y de fluidificación, así como pigmentos, siempre que éstos no influencien esencialmente la estabilidad de la emulsión y la polimerización.

Los agentes de revestimiento de la presente invención son excelentemente adecuados para su elaboración en los trenes de lacado dotados de máquinas de colada tradicionales, por ejemplo, según el procedimiento de imprimación activa (véase publicación alemana DAS 1.025.302) y, debido a los tiempos de elaboración abiertos largos también para la colada en forma catalizante o secante.

Los medios de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar también mediante rodillos y pulverización según los métodos conocidos (Wagner /Sarx, Lackkunstharze, 5ª edición, Verlag Karl Hanser, 1971, páginas 140,141 y Weigel, Katalytische Lackhärtung und ihre Rohstoffe, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1962, páginas 192-202).

Los ejemplos a continuación explican la invención

y a base de una comparación con una resina de poliéster insaturada conteniendo estireno se muestra el endurecimiento superior de los agentes de revestimiento de la presente invención sobre maderas exóticas.

5 EJEMPLOS.-

En la emulsión según la presente invención se emplearon los poliésteres de la siguiente composición (en moles) y características.

		a ₁	a ₂	a ₃
10	Poliéster a)			
	Anhídrido de ácido maléico	1,0	1,0	0,7
	Acido adípico	-	-	0,3
	Propandiol-1,2	0,55	0,55	0,95
	Alcohol bencílico	-	0,5	-
	Trimetilolpropandialiléter	1,0	0,5	0,4
15	Indice de acidez	22	22	16
	Viscosidad [$\text{mPa}\cdot\text{s}$], medido al 70% en peso en estireno a 20°C	100	315	350
	Poliéster b)	b ₁	b ₂	b ₃
	Anhídrido de ácido maléico	1,0	1,0	1,0
20	Dietilenglicol	-	0,5	-
	Polietilenglicol (MG 400)	0,79	0,46	-
	Polietilenglicol (MG 1200)	-	-	0,8
	Trimetilolpropandialiléter	0,4	0,4	0,4
	Indice de acidez	27	19	18
25	Viscosidad [$\text{mPa}\cdot\text{s}$] medido al 70% en peso en estireno a 20°C	560	270	50

Composición y obtención de las emulsiones de la presente invención (en partes en peso)

Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Poliéster						
a 1	80	80	80	80		
a 2					80	
a 3						70
b 1	20	20			20	30
b 2			20			
b 3				20		
Agua	100	140	100	100	140	140
Agente espesador		5		5	6	3
Emulsión de agente de bloqueo	4	4	4	4	4	4

Para la obtención de la emulsión se introdujo el agua, con excepción de en el ejemplo 2, después de la adición del agente espesador en 3 porciones a 25°C con la mano y se agregó la emulsión de agente de bloqueo. Se obtuvieron emulsiones de agua-en-aceite.

El ejemplo 2 se emulsionó mediante un disolvedor con un 70% en peso de sólidos a 8000 rpm a temperaturas hasta un máximo de 45°C y se diluyó con el agua residual a 1000 rpm. Se obtuvo una emulsión de aceite-en-água. El agente espesador se agregó directamente antes de colar con la máquina coladora. Agente espesador: Borchigel L 75^R (Karsten, Lackrohstofftabellen, 6ª edición, página 554).

Emulsión de agente bloqueador: 10 partes en peso de parafina (p.f. 57-60°C), emulsionada en 90% en peso de solución acuosa al 6% en peso de alcohol polivinílico (alcohol polivinílico; índice de saponificación 140,

viscosidad: 25 $\overline{\text{mPa.s}}$ medido como solución acuosa al 4% a 20°C.)

5 80 g/m^2 de emulsión, catalizada con 3 partes en peso de H_2O_2 (al 35% en peso) y secada con 2 partes en peso de solución acuosa de acetato de cobalto (\cong 5% en peso de metal), referido a 100 partes en peso de emulsión se aplicaron o bien colaron sobre maderas de muestra imprimadas de encina. Como imprimación sirvió el siguiente fondo laminado: 70 partes
10 en peso de una solución al 25% en peso de nitrocelulosa soluble en alcohol (viscosidad media) en isopropanol/etilglicol (2 : 1 partes en peso) y 30 partes en peso de una solución al 40% en peso de una resina de ciclohexanona-formaldehído, punto de plastificación 75-90°C (DIN 53180) en isopropanol.

15 El secado de las películas de laca aplicadas se efectuó a 50°C y un movimiento del aire de 2 m/s en el tunel plano.

Secado

Ejemplo	1	2	3	4	5	6
20 Tiempo de secado, min.	20	23	24	32	25	22
Flujo de posos	bueno	muy bueno	bueno	satis facto rio	bueno	bueno
Resistencia a los arañazos	Todas las películas de laca resistentes a los arañazos					
25 Fluidez	muy buena	buena	muy buena	buena	buena	buena

30 La comparación a continuación demuestra el endurecimiento superior de los agentes de recubrimiento de la presente invención sobre madera conteniendo sustancias inhibitoras del endurecimiento. Como comparación se aplicó la laca de una resina de poliéster comercial de 0,7 moles de an-

hidrido de ácido maléico, 0,3 moles de anhídrido de ácido ftálico, 1,05 moles de propandiol-1,2, disuelto al 50% en peso en estireno, catalizado, secado y mezclado con agente de bloqueo.

5 Tabla de muestra: Teca, aplicación: 150 g/m²
Según la invención Comparación
ejemplo 2

Secado a 30°C

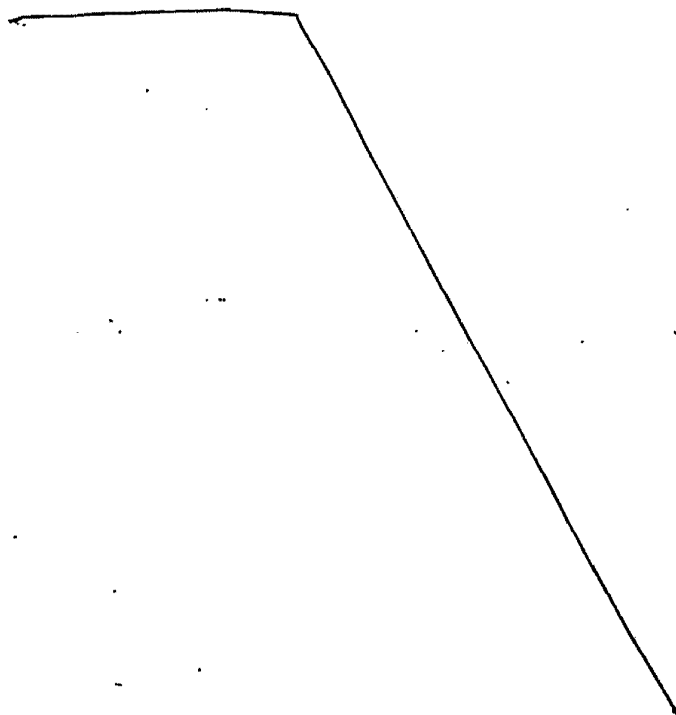
1 hora

después de
24 horas aún
líquido en
los poros de
la madera

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.

15



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de recubrimientos de poros abiertos, caracterizado porque se prepara una emulsión acuosa libre de monómeros de

5 A. 10-90% en peso de mezclas de poliésteres α , β -etilénicamente insaturados,

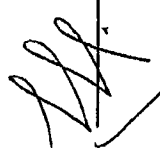
B. 9,95-83% en peso de agua,

C .0,05-2% en peso de aceites de bloque y, en caso dado,

10 D. Hasta un 5% en peso de agente espesador,
refiriéndose los porcentajes en peso en cada caso a la suma de los componentes A, B, C y D, y conteniendo la mezcla del poliéster A

15 a) 50 - 95% en peso, referido a la suma de a) y b), de como mínimo un poliéster α , β -etilénicamente insaturado, que por 100 g de poliéster a) contiene 0,2-0,8 moles de grupos éter β , γ -etilénicamente insaturados, pero ningún resto polialquilenglicol condensado, con pesos moleculares de 250-2000, y

20 b) 5-50% en peso, referido a la suma de a) y b), de como mínimo un poliéster α , β -etilénicamente insaturado, que, referido a b) se compone de restos de polialquilenglicol condensados con un peso molecular de 250-2000 y por 100 g de poliéster b) contiene 0,04-0,5 moles de grupos éter
25 etilénicamente insaturado, se mezclan con un catalizador de endurecimiento y en un espesor de capa de película húmeda se aplica hasta 200 μ m sobre madera o un sustrato similar a madera, se seca a temperaturas entre 20 y 150°C y se endurece a temperatura igual o superior, es decir, entre 20 y 180°C, o mediante radiación por ultravioleta, hasta



que sea apilable.

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

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

Madrid, 31 ENE 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
a. p. Firmado J. Suarez Diaz

