



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 228**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 11/10 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00122956 .6**

96 Fecha de presentación : **21.10.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1199337**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.04.2002**

54 Título: **Sistemas de barnices curables por radiación.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.05.2011

73 Titular/es: **EVONIK DEGUSSA GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es: **Frahn, Stephanie;**
Ettlinger, Manfred y
Meyer, Jürgen

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 359 228 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Sistemas de barnices curables por radiación.

La invención se refiere a sistemas de barnices curables por radiación, a un procedimiento para su producción, así como a su uso.

5 Sistemas de barnices curables por radiación se utilizan con el fin de revestir superficies de madera, metales y materiales sintéticos.

Es conocido añadir a un aglutinante un dióxido de silicio coloidal tratado con metacriloxipropiltrimetoxisilano (Larry N. Lewis et al., Journal of Applied Polymer Science, vol. 42, 1551-1556 (1991)).

10 Es conocido tratar ácido silícico preparado por vía pirógena con γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano y emplearlo en Epicoat (documento DE 36 15 790).

Es conocido hidrolizar tetraetoxisilano en medio ácido, mezclar este hidrolizado con 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y emplear esta mezcla como agente de revestimiento (documento WO 81/02579).

Los sistemas de barnices curables por radiación conocidos tienen en algunas formulaciones el inconveniente de que la dureza de la superficie es insuficiente.

15 Por consiguiente, existe la misión de desarrollar sistemas de barnices curables por radiación que no presenten estos inconvenientes.

Objeto de la invención son sistemas de barnices curables por radiación, que se caracterizan porque contienen al menos un ácido silícico silanizado, en donde como agente de silanización se utiliza un silano del grupo hexametildisilazano, 3-metacriloxipropiltrialcoxisilano y/o glicidiloxipropiltrialcoxisilano y el ácido silícico silanizado está modificado en la estructura.

20 En calidad de ácido silícico silanizado puede utilizarse un ácido silícico tal como se describe en el documento EP 0 808 880 A2.

El ácido silícico conforme al documento EP 0 808 880 A2 es un ácido silícico silanizado con las siguientes propiedades físico-químicas:

25	Superficie específica	m ² /g	80 – 400
	Tamaño de partículas primario	nm	7 – 40
	Densidad en estado apisonado	g/l	50 – 300
	pH		3 – 10
	Contenido en carbono	%	0,1 – 15
30	Índice DBP	%	< 200

35 Este ácido silícico silanizado se prepara rociando un ácido silícico en un recipiente de mezcla adecuado, bajo intensa agitación, eventualmente primero con agua o ácido diluido y, a continuación, con un reactivo modificador de la superficie o una mezcla a base de varios reactivos modificadores de la superficie, continuando la mezclado durante 15 a 30 minutos, atemperando a una temperatura de 100 a 400°C a lo largo de un espacio de tiempo de 1 a 6 h, desestructurando/compactando a continuación el ácido silícico silanizado mediante acción mecánica y continuando la molienda en un molino.

Como ácido silícico se puede emplear preferiblemente un ácido silícico preparado de modo pirógeno por la vía de la hidrólisis a la llama de SiCl₄. En calidad de reactivo modificador de la superficie puede emplearse, por ejemplo, hexametildisilazano.

40 El barniz curable por radiación de acuerdo con la invención se compone de un aglutinante reactivo que contiene dobles enlaces polimerizables en los radicales, en posición extrema o en posición β con respecto a un grupo reactivo, que curan o bien polimerizan bajo la influencia de la luz UV o electrones. Para reducir la viscosidad pueden utilizarse diluyentes reactivos poco polimerizables (monómeros).

45 Otros componentes pueden ser cargas, agentes mateantes y/o pigmentos. Según se requiera, pueden pasar a emplearse agentes humectantes, agentes de igualación y desgasificación, así como demás aditivos en sistemas curables por radiación.

En la tecnología UV se utilizan fotoiniciadores o bien fotosensibilizadores para iniciar la polimerización. En el caso del curado por radiación con electrones, la propia radiación rica en energía forma los radicales iniciadores para la reacción de polimerización.

5 Otro objeto de la invención es un procedimiento para producir los sistemas de barnices curables por radiación de acuerdo con la invención, el cual se caracteriza porque en el sistema de barnices se incorpora con agitación, en función de la reología del sistema, 1 a 20%, preferiblemente 2 a 10% de ácido silícico pirógeno silanizado.

10 Los sistemas de barnices de acuerdo con la invención pueden utilizarse para el revestimiento de planchas de materiales de madera, madera maciza, chapado de madera, parquet, papeles decorativos, láminas decorativas, materiales sintéticos termoplásticos y duroplásticos, vidrios minerales y polímeros, metales (por ejemplo aluminio, acero fino, planchas de acero fosfatadas, cromatizadas y zincadas, cobre), superficies barnizadas, tintas de imprenta y cuero.

Los sistemas de barnices curables por radiación de acuerdo con la invención presentan las siguientes ventajas:

Mejora de la dureza de la superficie, en particular de la resistencia al rayado, sin afectar a las propiedades de aplicación, así como de las propiedades ópticas de las películas de barniz reticuladas.

15 Conforme a la invención, en calidad de ácido silícico para la silanización pueden emplearse ácidos silícicos preparados por vía pirógena conforme a la

Tabla 1
Datos físico-químicos de AEROSIL

Método de ensayo	AEROSIL 90	AEROSIL 130	AEROSIL 150	AEROSIL 200	AEROSIL 300	AEROSIL 380	AEROSIL CK 50	AEROSIL TT 600
Comportamiento frente al agua	hidrófilo							
Aspecto	polvo blanco suelto							
Superficie según BET ¹⁾	m ² /g	130±25	150±15	200±25	300±30	380±30	50±15	200±50
Tamaño medio de las partículas primarias	nm	16	14	12	7	7	40	40
Densidad en estado apisonado valor aprox. ²⁾ género compactado	g/l	50	50	50	50	50	130	60
(Aditivo "VV") género W	g/l	120	120	120	120	120		
(Aditivo "VV" ^m) ¹²⁾	g/l		50/75	50/75	50/75			
	g/l			120	120			
Pérdida por secado (2 horas a 105°C) al abandonar la casa suministradora	%	<1,5	<0,5 ⁹⁾	<1,5	<1,5	<2,0	<1,5	<2,5
Pérdida por calcinación ⁴⁾⁷⁾ (2 horas a 1.000°C)	%	<1	<1	<1	<2	<2,5	<1	<2,5

(continuación)

Datos físico-químicos de AEROSIL

Método de ensayo	AEROSIL 90	AEROSIL 130	AEROSIL 150	AEROSIL 200	AEROSIL 300	AEROSIL 380	AEROSIL CK 50	AEROSIL TT 600
Comportamiento frente al agua	Hidrófilo							
Aspecto	polvo blanco suelto							
Valor del pH ⁵⁾	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,8-4,8	3,6-4,5
SiO ₂ ⁸⁾	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8
Al ₂ O ₃ ⁸⁾	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,08	<0,05
Fe ₂ O ₃ ⁸⁾	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01	<0,003
TiO ₃ ⁸⁾	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
HCl ⁸⁾¹⁰⁾	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Residuo del tamizado ⁶⁾ (según Mocker, 45 µm)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,2	<0,05
Tamaño del envase (neto) ¹¹⁾	kg	10	10	10	10	10	10	10

1) basado en norma DIN 66131

2) basado en norma DIN ISO 787XI, JIS K 5101/18 (no tamizado)

3) basado en norma DIN ISO 787III, ASTM D 280, JIS K 5101/21

4) basado en norma DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

5) basado en norma DIN ISO 787IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

6) basado en norma DIN ISO 787XVIII, JIS K 5101/20

7) referido a la sustancia secada durante 2 horas a 105°C

(continuación)

Datos físico-químicos de AEROSIL

Método de ensayo	AEROSIL 90	AEROSIL 130	AEROSIL 150	AEROSIL 200	AEROSIL 300	AEROSIL 380	AEROSIL CK 50	AEROSIL TT 600
Comportamiento frente al agua	Hidrófilo							
Aspecto	polvo blanco suelto							
8) referido a la sustancia calcinada durante 2 horas a 1000°C 9) embalaje especial que protege frente a la humedad 10) Contenido en HCl es componente de la pérdida por calcinación 11) El género V se suministra en sacos de 20 kg 12) El género VV es suministrado actualmente en exclusiva por la casa Rheinfelden								

Ejemplos

Ejemplo 1:

Se prepara un ácido silícico silanizado conforme al Ejemplo 1 del documento EP 0 808 880 A2.

5 Aerosil 200 se mezcla con 4,3 partes de agua y 18,5 partes de HMDS (hexametildisilazano) y se atempera a 140°C. El ácido silícico silanizado se compacta a continuación hasta aproximadamente 250 g/l en un molino de bolas vertical que trabaja de forma continua. Después, el ácido silícico se continúa moliendo por medio de un molino de chorro de aire.

El ácido silícico obtenido tiene las siguientes propiedades:

10

Ejemplo	BET m ² /g	Densidad en estado apisonado	pH	Contenido en C	Pérdida por secado %	Pérdida por calcificación %	Índice DBP %
VT 1128/1	145	188	7,3	2,7	2,4	0,3	90

Ejemplo 2:

15 AEROSIL 200 se mezcla con 4 partes de agua y 18 partes de 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano y se atempera a 140°C bajo gas protector. El ácido silícico silanizado se compacta a continuación hasta aproximadamente 250 g/l en un molino de bolas vertical que trabaja de forma continua.

El ácido silícico obtenido tiene las siguientes propiedades:

BET [m ² /g]	138
Densidad en estado apisonado [g/l]	242
Valor del pH	4,6
Contenido en C	5,7
Pérdida por secado [%]	0,6
Pérdida por calcificación [%]	8,9
Índice DBP [%]	122

Ensayos con ácido silícico conforme al Ejemplo 2 en aglutinantes que curan por UV:

20 Ensayo 1:

25 En un tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (aglutinante 1) se incorpora con agitación con un disolventor 10% de ácido silícico conforme al Ejemplo 2 y, a continuación, se pre-dispersa durante 5 min a 3000 rpm (disco Ø 45 mm). La mezcla se dispersa en un molino de perlas de laboratorio durante 20 min a 2500 rpm y a un rendimiento de la bomba de 40%. En calidad de perlas se utilizan perlas de vidrio de 1 mm. El grado de dispersión se verifica con un grindómetro, 25 µm, según la norma DIN ISO 1524. Debe ser menor que 10 µm.

En el barniz se incorpora con agitación 3% de fotoiniciador. La aplicación se efectúa con ayuda de una rasqueta espiral (aplicación 36 µm) sobre chapas barnizadas en negro. El curado tiene

lugar con una instalación de UV (admisión de energía eléctrica de la lámpara UV (lámpara de vapor de mercurio) 7,5-10 mA, velocidad de la banda 10 m/min, intensidad de irradiación 1 W/cm).

Ensayo 2:

5 En el epoxiacrilato A (aglutinante 2) se incorpora con agitación con un disolventor 10% de ácido silícico conforme al Ejemplo 2 y, a continuación, se pre-dispersa durante 5 min a 3000 rpm (disco Ø 45 mm). La mezcla se dispersa en un molino de perlas de laboratorio durante 15 min a 2500 rpm y a un rendimiento de la bomba de 40%. En calidad de perlas se utilizan perlas de vidrio de 1 mm. El grado de dispersión se verifica con un grindómetro, 25 µm, según la norma DIN ISO 1524. Debe ser menor que 10 µm.

10 En el barniz se incorpora con agitación 3% de fotoiniciador. La aplicación se efectúa con ayuda de una rasqueta espiral (aplicación 36 µm) sobre chapas barnizadas en negro. El curado tiene lugar con una instalación de UV (admisión de energía eléctrica de la lámpara UV (lámpara de vapor de mercurio) 7,5-10 mA, velocidad de la banda 10 m/min, intensidad de irradiación 1 W/cm).

Ensayo 3:

15 En el epoxiacrilato B (aglutinante 3) se incorpora con agitación con un disolventor 16% de ácido silícico conforme al Ejemplo 2 y, a continuación, se pre-dispersa durante 5 min a 3000 rpm (disco Ø 45 mm). La mezcla se dispersa en un molino de perlas de laboratorio durante 15 min a 2500 rpm y a un rendimiento de la bomba de 40%. En calidad de perlas se utilizan perlas de vidrio de 1 mm. El grado de dispersión se verifica con un grindómetro, 25 µm, según la norma DIN ISO 1524. Debe ser menor que 10 µm.

20 En el barniz se incorpora con agitación 3% de fotoiniciador. La aplicación se efectúa con ayuda de una rasqueta espiral (aplicación 36 µm) sobre chapas barnizadas en negro. El curado tiene lugar con una instalación de UV (admisión de energía eléctrica de la lámpara UV (lámpara de vapor de mercurio) 7,5-10 mA, velocidad de la banda 10 m/min, intensidad de irradiación 1 W/cm).

25 Tabla 1

Valores del grindómetro, viscosidad según Brookfield:

	Valor del grindómetro [µm]	Viscosidad [mPa.s]		SV 6/60
		6 rpm	60 rpm	
Aglutinante 1	-	160	158	1,0
Aglutinante 1 + ácido silícico conforme al Ejemplo 2	<10	451	389	1,1
Aglutinante 2	-	481	468	1,0
Aglutinante 2 + ácido silícico conforme al Ejemplo 2	< 10	1.000	950	1,1
Aglutinante 3	-	521	494	1,1
Aglutinante 3 + ácido silícico conforme al Ejemplo 2	< 10	902	842	1,1

Ensayos de rayado:

Con ayuda de una máquina de ensayo de estabilidad al restregado y al lavado (razón social Erichsen) las chapas son restregadas con una suspensión de cuarzo/agua (100 g de agua + 1 g de Marlon A 350, al 0,25% + 5 g de Sikron F500) con 100 carreras. El brillo se determina antes y 10 min después del restregado con un reflectómetro (ángulo de irradiación 20°).

5 Tabla 2

Valores del reflectómetro, antes y después del rayado:

	Valor del reflectómetro a 20°		Brillo residual [%]
	antes	después	
Aglutinante 1	82,0	50,0	61,0
Aglutinante 1 + ácido silícico conforme al Ejemplo 2	80,5	65,2	81,0
Aglutinante 2	89,6	46,5	51,9
Aglutinante 2 + ácido silícico conforme al Ejemplo 2	87,8	67,4	76,8
Aglutinante 3	88,9	62,0	69,7
Aglutinante 3 + ácido silícico conforme al Ejemplo 2	87,3	71,4	81,8

Ejemplo 3:

- 1.0 AEROSIL 200 se mezcla con 4 partes de agua y 18 partes de 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano (por ejemplo DYNASILAN MEMO) y se atempera a 140°C bajo gas protector.

El ácido silícico obtenido tiene las siguientes propiedades:

BET [m ² /g]	138
Densidad en estado apisonado [g/l]	52
Valor del pH	4,6
Contenido en C	5,7
Pérdida por secado [%]	0,8
Pérdida por calcinación [%]	9,7
Índice DBP [%]	228

Ejemplo 4:

- 1.5 AEROSIL 200 se mezcla con 3 partes de agua y 16 partes de 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano (por ejemplo DYNASILAN GLYMO) y se atempera a 140°C bajo gas protector.

El ácido silícico obtenido tiene las siguientes propiedades:

BET [m ² /g]	165
Densidad en estado apisonado [g/l]	53
Valor del pH	4,9
Contenido en C	5,5
Pérdida por secado [%]	1,5
Pérdida por calcinación [%]	8,7
Índice DBP [%]	242

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Sistemas de barnices curables por radiación (por medio de UV o chorros de electrones), caracterizados porque contienen al menos un ácido silícico silanizado, en donde como agente de silanización se utiliza un silano del grupo de hexametildisilazano, 3-metacriloxipropiltrialcoxisilano y/o glicidiloxipropiltrialcoxisilano y el ácido silícico silanizado está modificado en la estructura, es decir está desestructurado/compactado mediante acción mecánica, y se continúa moliendo en un molino.
- 10 2.- Procedimiento para la producción de los sistemas de barnices curables por radiación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el sistema de barnices se incorpora con agitación, en función de la reología del sistema, 1-20% de ácido silícico pirógeno silanizado.
- 15 3.- Uso de los sistemas de barnices curables por radiación de acuerdo con la reivindicación 1 para el revestimiento de planchas de materiales de madera, madera maciza, chapado de madera, parqué, papeles decorativos, láminas decorativas, materiales sintéticos termoplásticos y duroplásticos, vidrios minerales y polímeros, metales (por ejemplo aluminio, acero fino, planchas de acero fosfatadas, cromatizadas y zincadas, cobre), superficies barnizadas, tintas de imprenta y cuero.