

9 56984



256 984

PATENTE DE INVENCION

Ref: MB/B/116.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de pinturas en emulsión"
"tixotrópica".

====

Solicitante: LEWIS BERGER & SONS LIMITED, entidad inglesa, domiciliada
en: Berger House, Berkeley Square, LONDRES, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a perfeccionamientos en, o relativos a las composiciones de emulsiones tixotrópicas, y a composiciones de emulsiones de pinturas, de ellas obtenidas.

5. Los vehículos tixotrópicos para pinturas, cons-



- tituidos por ejemplo por resinas alquídicas modificadas con aceites, y que contienen una proporción de resina poliamídica combinada y están disueltos en disolventes alifáticos, se encuentran en el mercado y se han utilizado
5. en la industria de pinturas, durante algún tiempo. Las ventajas de las pinturas tixotrópicas con respecto a las pinturas que tienen propiedades de circulación corrientes, son que resultan menos expuestas a gotear de las brochas y el que puede aplicarse una capa más espesa sin peligro
10. de escurrir. La suspensión de pigmentos, ofrece también propiedades superiores. La tixotropía extrema, puede representarse por una estructura en forma de gel que, por definición, se transforma rápidamente en un líquido de circulación o movimiento libre, sometido a agitación enérgica, o
15. expuesto a los esfuerzos de grado elevado inherentes a la aplicación por brocha o rodillo. Un gel tixotrópico, permite que el usuario recoja con la brocha una cantidad de pintura muy superior a la que puede recogerse en el caso de una pintura no tixotrópica, con el consiguiente
20. ahorro de tiempo de aplicación. Además, el vuelco o caída accidental del bote o recipiente, no dá por resultado la pérdida casi completa del contenido, como ocurriría normalmente. Una buena pintura tixotrópica, debe reducirse a la viscosidad normal durante la aplicación y ha de permitir
25. que las huellas de la brocha desaparezcan al terminar la fuerza de cortadura, pero, además, ha de poseer un tiempo de recuperación suficientemente rápido para evitar el escurrido o goteo al aplicarse una película espesa.
30. Con anterioridad las emulsiones o pinturas en emulsión, de propiedades tixotrópicas, adecuadas, no se han



- preparado en cantidades comerciales. Se sabe sin embargo que la introducción de hasta el 6% ponderal de un silicato de metal alcalino, soluble en agua, de la fórmula $(M_2O)_n SiO_2$, (en la que M representa un metal alcalino y n está comprendida entre 3 y 4) dan lugar a la tixotropia en pinturas de emulsión de acetato de polivinilo. Este método especial tiene el inconveniente de introducir en la pintura, sales metálicas permanentemente solubles en agua con la consiguiente posibilidad de eflorescencias y resistencia reducida al agua. Las pinturas preparadas sobre esta base, tienden también a adolecer del efecto denominado con el nombre de sineresis, o sea separación de líquido en la superficie, debido a la contracción del gel.
- 5.
- 10.

- Otro método en el que se emplean combinaciones de cationes polivalentes, tales como Ca^{++} con polianiones de copolímeros complejos, tales como productos de condensación de formaldehído-ácido naftaleno sulfónico, se sabe que proporciona pinturas tixotrópicas que adolecen también de ciertos inconvenientes. Las pinturas obtenidas por este método, son sensibles a la temperatura y los tiempos de recuperación o reconstitución del gel se considera que son excesivamente prolongados.
- 15.
- 20.

- Se ha comprobado que las pinturas de emulsiones tixotrópicas pueden obtenerse por la adición de quelatos de titanio solubles en agua. El empleo de estos materiales, a diferencia de los silicatos de metal alcalino, no se limita al tratamiento de pinturas de emulsión basadas en polímeros o copolímeros de acetato de vinilo. Se ha comprobado que pueden obtenerse geles tixotrópicos cuando los quelatos de titanio se añaden a una gran variedad de
- 25.
- 30.

256 984



emulsiones y pinturas de emulsión y estas pinturas ofrecen por lo menos dos ventajas importantes sobre las pinturas de emulsiones tixotrópicas primitivas; primero, es mucho menos acusada la presencia de sineresis, y en segundo

5. lugar, las películas acusan una resistencia mejor al agua y al frotamiento, con respecto a las películas de pinturas que no contengan el aditivo de titanio.

- De acuerdo con este invento, se proporciona una emulsión tixotrópica que comprende una emulsión acuosa de
10. un polímero o copolímero formador de película que contiene un coloide orgánico natural o sintético, soluble en agua y dotado de hidroxilo, tal como derivados de almidón o celulosa o alcohol polivinílico, junto con 0,25 á 5% en peso de la emulsión de un quelato de titanio. Otros coloides
15. protectores que se utilizan comúnmente en la fabricación de emulsiones o de composiciones de pinturas en emulsión, pueden estar presentes en las composiciones de este invento, además del alcohol polivinílico o de los derivados citados de celulosa o almidón. Entre los coloides más útiles, que
20. dán lugar a la tixotropia en presencia de los quelatos de titanio, pueden citarse la celulosa hidroetífica, la celulosa de sodio-carboximetilo, una solución amoniacaal de celulosa aluminio-carboximetilo, el almidón de sodio-carboximetilo, el alcohol polivinílico y los alginatos.
25. Los polímeros formadores de películas o los copolímeros pueden por ejemplo basarse en ésteres vinílicos o en ésteres de ácido acrílico y metacrílico, o en estireno, acrilonitrilo o butadieno o en los distintos copolímeros en los que estos monómeros pueden combinarse, con o sin otros
30. materiales no-saturados, en pequeñas proporciones. Si se



desea, pueden hallarse presentes plastificadores adicionales.

Las pinturas de emulsiones tixotrópicas dotadas de las propiedades reológicas deseadas, pueden obtenerse de emulsiones tixotrópicas de este invento, dispersando pigmentos o extensores blancos o coloreados en ella, del modo corriente.

Este invento comprende un procedimiento para la preparación de pinturas de emulsiones tixotrópicas que implica el incorporar a una emulsión para pintura una proporción de 0,5 a 3% en peso de la misma, de un quelato de titanio y, si la mencionada pintura no contiene coloide protector o contiene un coloide distinto de un coloide orgánico natural o sintético, soluble en agua y dotado de hidroxilo, el incorporar a la emulsión un coloide orgánico que contenga hidroxilo, de la naturaleza indicada.

Los quelatos de titanio susceptibles de emplearse, son de tres tipos principales:

1 - Esteres de aminoalcoholes preparados por la reacción de isopropilo, n-butilo y otros ortoésteres de bajo peso molecular, de ácido titánico, con aminoalcoholes tales como dietilamina, tri-isopropanolamina, trietanolamina, metil-dietanolamina, β -amino-etil-etanolamina, 2-amino-2-etil-1,3-propano-diol, en el que 2 moles del aminoalcohol se utilizan para cada mol del éster orto-titanato. Los productos de reacción no precisan aislarse, o sea, cada mol del quelato puede permanecer disuelta en las dos moles del alcohol liberado. Aunque el alcohol producido puede separarse por destilación, los productos resultantes son difíciles de manejar por poseer una viscosidad elevada. Estos ésteres



contienen dos grupos alcoxí y otros dos amino-alkoxi por átomo de titanio. Los ésteres que contienen 3 ó 4 grupos amino-alkoxi por átomo de titanio, son susceptibles de empleo, pero dichos ésteres son también muy viscosos y difíciles de manejar.

5.

Las sales de ácidos grasos inferiores, solubles en agua, de los ésteres de amino-alcoholes tales como la sal medio acetato del quelato de trietanolamina-2,1-isopropóxido, es también susceptible de empleo.

10.

2- Complejos de titanio, solubles en agua, de ácidos α -hidroxílicos, y sus sales de bario, calcio, estroncio, o magnesio, cuya preparación se describe en la patente británica anterior nº 811.425, y en la patente Norteamericana nº 2.453.520.

15.

3 - Quelatos preparados partiendo de β -diketonas y ésteres β -ketónicos que pueden reaccionar por alcoholisis en forma enólica, con los ésteres alkílicos inferiores del ácido orto-titánico, de los cuales puede servir de ejemplo el producto de reacción de 2 moles de acetyl-acetona con una mol de titanato tetra n-butílico. El producto de reacción no necesita aislarse, sino que puede usarse como una solución en el alcohol producido, por alcoholisis del éster alkílico de ácido orto-titánico.

20.

25.

Los ejemplos siguientes sirven para aclarar el modo de aplicación práctica de este invento; las partes y porcentajes que se citan, son ponderales. En todos los casos, después de 24 horas, las pinturas se hallaban en estado de gel, no goteaban de la brocha y podían aplicarse fácilmente con una brocha o rodillo, sobre yeso, papel y superficies anteriormente pintadas, para dar un terminado

30.



liso. El depósito de las pinturas podía invertirse sin que el contenido se derramara.

- EJEMPLO 1.- Se mezclaron entre sí y se hicieron atravesar un molino para coloides, 250 partes de rutilo o dióxido de titanio, 36 partes de talco, 12 partes de una solución acuosa al 4% de hexametáfosfato de sodio, 84 partes de una solución acuosa al 4% de carboximetil-celulosa sódica, vendida con el nombre comercial registrado de Courlose F 750, y 110 partes de agua. A la pasta resultante se añadieron 360 partes de una emulsión de copolímero de acetato de vinilo/caprato de vinilo, vendida con la marca registrada Vinamul N 6.520, 140 partes de agua y 10 partes de una solución al 82% de titanato de triisopropanolamina en alcohol isopropílico. El producto, recién preparado, era un líquido de movimiento libre, que podía introducirse fácilmente en los envases.

- EJEMPLO 2.- Durante 6 horas, en un molino de bolas, se molieron 250 partes de rutilo o dióxido de titanio, 75 partes de asbestina (silicato magnésico), 25 partes de mica molida en húmedo, 150 partes de una solución acuosa al 2%, de hidroxietil-celulosa vendida con la marca comercial registrada de Cellosize WP 4400, 25 partes de hexametáfosfato sódico, y 112 partes de agua. A la pasta resultante se le añadieron 340 partes de una emulsión de copolímero de acetato de polivinilo, vendida con la marca comercial registrada Nacional 37-255, 8 partes de acetato de éter monoetílico de glicol dietilénico y 15 partes de una solución al 75% de titanato de 2-aminoetil-etanolamina, en alcohol isopropílico. El producto, recién preparado, era un líquido de movimiento libre, que podía introducirse

256 984



facilmente en los envases.

- EJEMPLO 3.- Durante 6 horas se molieron juntas en un molino de bolas, 287 partes de dióxido de titanio, 36 partes de talco, 85 partes de una solución amoniacal al 4% de celulosa aluminio-carboximética, vendida con la marca comercial registrada Nymcel, 12 partes de hexametafosfato sódico, y 200 partes de agua. A la pasta resultante se le añadieron 360 partes de una emulsión de acetato/caprato de polivinilo, vendida con la marca comercial registrada Vinamul N 6520, 25 partes de agua y 15 partes de una solución al 75% de acetato de titanio-acetilo en alcohol isopropílico. El producto, recién preparado, era un líquido de movimiento libre, que podía introducirse fácilmente en los envases.
- 5.
- 10.
15. EJEMPLO 4.- En un molino de dos discos verticales, se molieron juntas 296 partes de dióxido de titanio, 47 partes de talco, 47 partes de blanco de España, 14 partes de una solución acuosa al 4% de hexametáfosfato sódico, 63 partes de una solución acuosa al 4% de celulosa sodio-carboximética, vendida con la marca comercial registrada Courlose F 750, 51 partes de una solución acuosa al 5% de almidón sodio-carboximético, vendido con la marca comercial registrada Solvitose C, y 100 partes de agua. A la pasta resultante se le añadieron 254 partes de una emulsión de polímero acrílico, vendida con la marca comercial registrada Primal AC55, 100 partes de agua, 10 partes de una dispersión acuosa de pigmento amarillo, vendida con el nombre comercial de Amarillo Irgalite PV4 y 12 partes de una solución al 76% de titanato de dietanolamina en alcohol isopropílico. La pintura amarilla resultante,
- 20.
- 25.
- 30.



recien preparada, era un líquido de movimiento libre que podía introducirse facilmente en los envases.

- EJEMPLO.5.- Durante 6 horas se molieron juntas en un molino de bolas, 250 partes de dióxido de titanio, 5. 55 partes de kaolín, 100 partes de una solución acuosa al 4% de celulosa sodio-carboximetilica, vendida con la marca comercial registrada Courlose F700, 2 partes de una solución de poliacrilato amónico, vendida con el nombre comercial Pigment Dispersing Agent A y 220 partes de agua. A la pasta 10. resultante se añadieron 335 partes de una emulsión de acetato de polivinilo plastificada con ftalato de di-n-butilo vendida con el nombre comercial registrado Emultex F 5035 y 3,5 partes de lactato de titanio previamente disuelto en un peso igual de agua. La pintura, recien preparada, era un 15. líquido de movimiento libre, que podía introducirse facilmente en los envases.

- EJEMPLO 6.- Se mezclaron entre sí y se hicieron pasar por un molino de rodillo único, 280 partes de dióxido de titanio, 53 partes de talco, 53 partes de mica molida 20. en húmedo, 80 partes de una solución amoniaca de celulosa aluminio-carboximetilica vendida con la marca comercial registrada Nymcel, 13 partes de hexametafosfato sódico, 33 partes de una solución acuosa al 25% de un producto de 25. condensación naftaleno-formaldehido vendido con la marca comercial registrada Oratan 731 y 66 partes de agua. A la pasta resultante se le añadieron 70 partes de agua, 330 partes de una emulsión de copolímero de estireno, acrilato de etilo, acrilonitrilo y ácido metacrílico (vendida con la marca comercial registrada Lytron 680), 10 partes de una 30. dispersión acuosa de pigmento azul, vendida con el nombre comercial "Irgalite SPVI Blue" y 20 partes de una solución



al 75% de titanato de N-metil di-etanolamina en alcohol n-butílico. La pintura azul resultante, recién preparada, era un líquido de movimiento libre muy fácil de introducir en los envases.

5. EJEMPLO 7.- Se hicieron pasar a través de un molino para coloides, 168 partes de dióxido de titanio, 100 partes de una solución acuosa al 10% de almidón de sodio-carboximetilo vendida con la marca comercial Solvitose C, 9 partes de una solución acuosa al 4% de hexametafosfato sódico y 70 partes de agua. A la pasta resultante se le añadieron 200 partes de emulsión de "Lytron" 680 (como se utiliza en el ejemplo 6) y 7,5 partes de una solución al 72% de titanato de 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol en alcohol isopropílico. La pintura resultante, recién preparada, era un líquido de movimiento libre, que podía introducirse fácilmente en los envases.
- 10.
- 15.
- EJEMPLO 8.- Se mezclaron entre sí y se hicieron atravesar un molino para coloides, 300 partes de dióxido de titanio, 6 partes de amarillo ferrita, 50,85 kg. de barita, 160 partes de solución acuosa al 4% de celulosa sodio-carboximética vendida con la marca comercial registrada Cellofas B, 18 partes de una solución acuosa al 4% de hexametafosfato sódico y 125 partes de agua. A la pasta resultante se añadieron 450 partes de una emulsión de acetato de polivinilo plastificada con ftalato di-n-butílico, 150 partes de agua y 35 partes de una solución al 78% de acetoacetato de titanio-etilo, en alcohol isopropílico. La pintura resultante, color crema, recién preparada, era un líquido de movimiento libre, que podía introducirse fácilmente en los envases.
- 20.
- 25.
- 30.



EJEMPLO 9.- Un ejemplo de la preparación de una emulsión sin pigmentar, es el siguiente:

Se mezclaron entre sí 100 partes de una emulsión de una copolímero de acetato de vinilo/fumarato de dibutilo, estabilizada con celulosa hidroxietílica, y 2 partes de una solución al 80% de titanato de trietanolamina en alcohol isopropílico; el líquido resultante, al cabo de 1 hora, se transformó en un gel tixotrópico suave que pudo "cortarse" fácilmente por agitación para formar un líquido viscoso que después de permanecer a la temperatura ambiente recuperó la condición de gel en menos de 1 hora.

EJEMPLO 10.- Se mezclaron entre sí y se hicieron atravesar un molino para coloides, 250 partes de anatasa (dióxido de titanio), 125 partes de blanco de España, 66 partes de una solución acuosa al 5% de alcohol polivinílico (viscosidad media), 14 partes de hexametáfosfato sódico acuoso, y 150 partes de agua; a la pasta resultante se le añadieron 455 partes de una emulsión de polímero acrílico (Primal AC.55) y 165 partes de agua, y luego 25 partes de una solución al 80% de titanato de trietanolamina en alcohol isopropílico.

EJEMPLO 11.- Se mezclaron entre sí y se hicieron atravesar un molino para coloides, 168 partes de dióxido de titanio, 100 partes de una solución acuosa al 4% de celulosa sodio-carboximética ("Courlose" F.750), 9 partes de hexametáfosfato sódico acuoso al 4%, y 70 partes de agua; a la pasta resultante se le añadieron 200 partes de Lytron 680, y 7,5 partes de una solución al 80% de titanato de trietanolamina en alcohol isopropílico. La pintura final tenía propiedades tixotrópicas análogas a las de la pintura



del Ejemplo 10.

256 984

- EJEMPLO 12.- Se mezclaron entre sí y se hicieron atravesar un molino para coloides, 168 partes de dióxido de titanio, 100 partes de una solución acuosa al 10% de almidón sodio-carboximetílico ("Solvitose" C), 9 partes de hexametáfosfato sódico acuoso al 4% y 70 partes de agua; a la pasta resultante se le añadieron 200 partes de la emulsión Lytron 680, usada en el Ejemplo 11, y 7,5 partes de una solución al 80% de titanato de trietanolamina en alcohol isopropílico. La pintura final era análoga a la del Ejemplo 11.

- EJEMPLO 13.- Se mezclaron entre sí y se hicieron atravesar un molino para coloides, 336 partes de dióxido de titanio, 112 partes de blanco de España, 160 partes de una solución acuosa al 4% de celulosa sodio-carboximética, usada en el Ejemplo 11, 17 partes de hexametáfosfato sódico acuoso al 4%, y 125 partes de agua. A la pasta resultante se le añadieron a continuación 480 partes de la emulsión de acetato de polivinilo ("Emultex" FX,5035), y 110 partes de agua, seguidas por 15 partes de una solución al 80% de titanato de trietanolamina en alcohol isopropílico.

- Con objeto de facilitar la fabricación, el método preferido para la obtención de pinturas en emulsión tixotrópica, es añadir el compuesto de titanio a la pintura, aunque se prevé que las emulsiones tixotrópicas pueden tener una serie de empleos en campos distintos, tal como el uso como adhesivos.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,

256 984



- debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de
5. patente presentada en Inglaterra con fecha 2 de Abril de 1959, nº 11287/59, acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de fabricación de pinturas en
10. emulsión tixotrópica"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento de fabricación de pinturas en emulsión tixotrópica, caracterizado porque se incorpora, en una pintura en emulsión, una cantidad de 0,5 a 3% en peso de la misma, de un quelato de titanio y, si la pintura
15. en emulsión no contiene coloide protector, o contiene un coloide distinto de un coloide orgánico natural o sintético, soluble en agua, que contenga hidroxilo, el incorporar a la emulsión un coloide orgánico que contenga hidroxilo.
- 2ª.- Procedimiento, caracterizado porque se
20. obtienen emulsiones tixotrópicas que comprenden una emulsión acuosa de un polímero o copolímero formador de película, que contiene un coloide orgánico, natural o sintético, soluble en agua, y que contiene oxígeno, junto con 0,25 a 5% en peso de la emulsión de un quelato de titanio.
25. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque el coloide orgánico es alcohol polivinílico, o un derivado de almidón o de celulosa.
30. 4ª.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 2ª ó 3ª, caracterizado porque el polímero o



copolímero formador de película, es un polímero o copolímero de un éster vinílico, un éster de ácido acrílico o metacrílico, estireno, acrilonitrilo o butadieno.

5. 5^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 2^a á 4^a, caracterizado porque la emulsión acuosa contiene un pigmento blanco o coloreado en ella dispersado.

10. 6^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 5^a, caracterizado porque el quelato de titanio es un éster amino-alcoxi orto-titanico.

7^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6^a, caracterizado porque el éster titanico contiene dos grupos alcoxi- y dos aminoalcoxi-.

15. 8^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6^a ó 7^a, caracterizado porque el éster aminoalcoxi-titanico, está en forma de una sal del mismo con un ácido graso inferior, soluble en agua.

20. 9^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 5^a, caracterizado porque el quelato de titanio es un complejo de un ácido β -hidroxi- o una sal de bario, calcio, estroncio o magnesio, del mismo.

25. 10^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 5^a, caracterizado porque el quelato de titanio se prepara por la reacción entre una β -diketona o un éster β -ketónico, y un éster alquílico inferior de ácido orto-titanico.

30. 11^a.- Procedimiento de fabricación de pinturas en emulsión tixotrópica; tal y como queda substancial-

256 984

5 MAR 1960



mente descrito en la presente memoria.

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

Madrid,

5 MAR 1960

LEWIS BERGER & SONS LIMITED.

COMET ASERO MODEST