

23 ABR. 1970



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C-23 C03
SUBCLASE	D C

PATENTE DE INVENCION

Ref: La A. 11 828-Sp.

372888

Memoria Descriptiva

sobre:

Perfeccionamientos en la preparación de revestimientos de esmalte.

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

En la preparación de objetos metálicos, revestidos con vidriados de composición especial, los esmaltes, se distinguen dos tipos de procedimiento, según la preparación. En el esmaltado con polvo se recubren las superficies limpiadas y calentadas con fri

5.



372838

- ta de esmalte finamente ~~articulada~~ y se recuece. En el así procedimiento húmedo se prepara a partir de la frita de esmalte, priméramente, en el molino bajo adición de agua y en caso dado sales reguladoras, una pasta de esmalte.
5. La pasta de esmalte contiene la frita de esmalte finamente molturada en suspensión homogénea, dándole las sales reguladoras y las arcillas a la pasta la consistencia deseada y una fluidez determinada. La pasta se aplica entonces sobre los objetos a esmaltar, se seca y a
10. continuación se recuece a altas temperaturas. El proceso de esmaltado depende en gran escala de las propiedades de la pasta. Es muy esencial que las propiedades de la pasta se mantengan constantes durante un periodo de tiempo largo, ante todo para que, también al preparar
15. grandes series en servicio continuo, se obtengan productos con calidad siempre homogénea. Además es necesario poder ajustar una pasta con propiedades reproducibles.

- La preparación de una pasta de esmalte óptima exige grandes experiencias y por esta razón existen en la
20. literatura un gran número de proposiciones para la preparación de una pasta buena, independientemente de que en muchos casos, para determinadas fritas de esmalte, se necesitan mezclas de molturación especiales con una selección especial de arcillas y sales reguladoras para la
25. preparación de la pasta.

- Como la arcilla es un producto natural que se ha formado por la sedimentación de minerales de partícula muy fina de la más distinta composición es muy difícil obtener productos con las mismas propiedades y esto hasta con arcillas del mismo origen. Por esta razón ofrece
- 30.



- la graduación reproducible de una consistencia determinada en la pasta, con respecto a las propiedades reológicas, considerables dificultades. Si bien existe la posibilidad de corregir en cierto grado las propiedades reológicas de la pasta mediante adición de sales reguladoras, es decir, mediante una medida adicional, como mínimo con respecto a su consistencia y su estabilidad, no sin embargo con respecto a las impurezas eventualmente existentes. Como las arcillas se agregan a las pastas en cantidades de un 2 a un 8 % en peso se pueden presentar impurezas coloreadoras contenidas en la arcilla, que ante todo en los esmaltes blancos son muy molestas. Especialmente las arcillas con un contenido en cromo variable pueden dificultar considerablemente la producción de un esmalte blanco con una tonalidad hacia azul constante determinada, ya que el cromo produce como es sabido, una tendencia hacia el amarillo en el esmalte.
- 5.
- 10.
- 15.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de revestimientos de esmalte que se caracteriza porque se emplea una pasta de esmalte que se ha preparado bajo adición de laminadores.

20.

Sorprendentemente se ha descubierto que la arcilla empleada generalmente para la preparación de las pastas de esmaltes se puede sustituir parcialmente, preferentemente en su totalidad, por laminadores. Los laminadores se emplean en cantidades entre un 0,005 y un 5 % en peso, preferentemente entre un 0,5 y un 1 % en peso, referido a la sustancia sólida del esmalte.

25.

La adición de los laminadores se efectúa antes, durante o después de la molturación de la frita de esmalte.

30.

372800

23



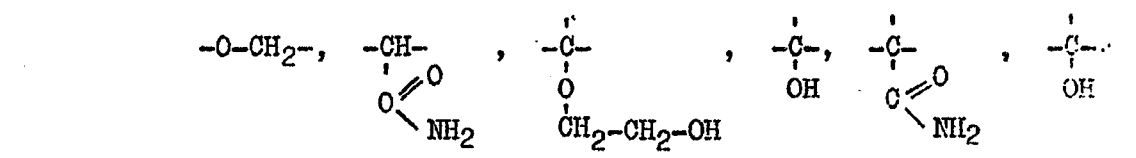
- te. La molturación se efectúa en suspensión acuosa con un contenido en materia sólida de aproximadamente un 30 a un 80 % en peso en los grupos molturadores usuales en la industria, tales como molinos de bolas, molinos de pernos, etc. Se pueden preparar pastas de esmalte para todas las fritas de esmalte que se aplican en forma líquida, preferentemente en suspensión acuosa, es decir, para esmaltes de base, de cobertura y esmaltes directos, pudiéndose variar la composición de las fritas entre límites arbitrarios. Las pastas de esmalte estabilizadas con los laminadores se aplican según los procedimientos usuales sobre los objetos a esmaltar, tales como por inmersión, pulverización, precipitación electrostática, precipitación electroforética, etc.
- 5.
- 10.
15. Los laminadores en el sentido de la presente invención son los polímeros superiores lineales con un peso molecular muy alto, es decir, con cadenas de moléculas extremadamente largas, que sean solubles en agua. También se pueden definir como polímeros superiores lineales que disminuyen la energía de disipación bajo flujo turbulento, es decir, materiales cuyas soluciones acuosas, diluidas, reduzcan el índice de resistencia bajo flujo turbulento, y esto, con una concentración de máximo un 0,05 %, como mínimo en un 10 %, independientemente de la variación de la viscosidad. (El índice de resistencia se realiza según "VDI-Forschungshefte" nº 356 y nº 361 según el método de I. Nikurados en tubos de 10 mm de diámetro de luz).
- 20.
- 25.
30. Los laminadores se pueden describir también como moléculas de cadena lineales solubles en agua que poseen



372880

una longitud entre 0,01 y 1,0/ μ y cuya longitud es extremadamente grande en comparación con su diámetro. Los laminadores pueden ser químicamente de sustancias totalmente diferentes. Se los encuentra entre aquellas sustancias cuyas soluciones diluidas dan un múltiplo del índice de viscosidad del disolvente puro y que muestran una fluidez ligeramente según Newton.

Los laminadores pueden ser, por una parte, moléculas de iones polivalentes de alto peso molecular que, en solución, se presentan como mínimo parcialmente en forma de cadenas alargadas, o bien en ovillos fuertemente aflojados. A esto se debe que la conductibilidad equivalente de las soluciones aumente según disminuye la concentración. La aportación de una sola macromolécula a la conductibilidad eléctrica será por lo tanto mayor cuanto menor sea la concentración, existiendo por lo tanto un efecto alterno entre si. Los laminadores pueden ser sin embargo también macromoléculas no iónicas con grupos polares en la cadena principal o bien de los ramales laterales. Por grupos polares se entienden por ejemplo:



Las soluciones de estas sustancias poseen una conductibilidad inferior que las soluciones de macromoléculas iónicas. Sin embargo también aquí aumenta la conductibilidad equivalente a medida que disminuye la concentración, lo que se explica por una reestructuración de la zona de ordenación ulterior del agua.

30.

372880

23 ABR 1950



- Laminadores en el sentido de la invención son,
- por ejemplo, hidroxietil-celulosa, la hidroxipropil-celulosa, la carboximetil-celulosa, el ácido poliacrílico así como las sales del mismo, el alginato de sodio, el
5. óxido de polietileno, la poliamida así como los copolímeros de acrilamida y ácido acrílico, las sales de los copolímeros de estireno-ácido maleico, los productos de reacción de los copolímeros anhídrido de estireno-ácido maleico con aminas, entre otros, sin embargo solo si cum
10. plen las condiciones arriba indicadas, es decir, que reduzcan el índice de resistencia en un 10 % como mínimo en una solución como máximo al 0,05 %. Los grupos de sustancias mencionados contienen por lo tanto también sustancias que no cumplen estas condiciones, por ejemplo,
15. aquellas cuyo peso molecular y por lo tanto la longitud de cadena es demasiado pequeña. En la tabla siguiente se mencionan laminadores adecuados e inadecuados en el sentido de la invención, pudiéndose considerar la viscosidad de la solución acuosa como una medida aproximada para el
20. peso molecular. Esta indicación de la viscosidad sin embargo no es suficiente para la caracterización de las sustancias.

En la tabla son por lo tanto las sustancias 1, 3, 4, 6, 7, 9 laminadores en el sentido de la presente invención. Las demás sustancias no lo son.

25.

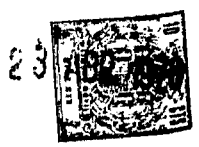
372880



Sustancia	Viscosidad de la solución acuosa en la concentración		Disminución del índice de resistencia en comparación con agua pura
	cP	%	
Carboximetilcelulosa	3000	1	45
Carboximetilcelulosa	35	2	0,4
Hidroxietilcelulosa	3800	1	40
Alginato de sodio	10000	2	78
Alginato de sodio	200	1	5
Poliacrilamida	1000	2	20
Sal sódica del copolímero de estireno-ácido maleico	1000	1	29
Sal sódica del copolímero de estireno-ácido maleico	40	2	0
Sal dietilamínica del copolímero de estireno-ácido maleico	1200	1	23
Sal dietilamínica del copolímero de estireno-ácido maleico	35	2	0

En una forma de ejecución preferente se preparan soluciones acuosas, con una concentración relativamente alta de los laminadores a emplear según la invención. Estas soluciones se agregan entonces, como ya se ha mencionado al principio, antes, durante o después de la molturación de la frita de esmalte. En determinados casos son ventajosos aditivos de electrolitos así como el trabajar en zona débilmente alcalina.

El procedimiento según la presente invención tiene, en comparación con el empleo de arcillas naturales en



372880

- la preparación de pastas de esmalte, la ventaja de que los laminadores están disponibles en calidad siempre homogénea y definida. De esta manera es posible preparar pastas de esmalte en consistencia determinada y reproducible. Además también es ventajoso que los laminadores sintéticos no contengan sustancias extrañas perturbadoras, de manera que se eliminan las dificultades que se presentan al emplear arcillas naturales, tales como un decoloreamiento y formación de burbujas durante el esmaltado.

Los ejemplos siguientes explican con más detalle el procedimiento de la presente invención:

Ejemplo 1

- En un molino de Bloch-Rosetti se molturaron 100 g de frita de esmalte según la patente británica 966 451 de la composición:

SiO ₂	43,2	partes en peso		
B ₂ O ₃	18,0	"	"	"
TiO ₂	18,5	"	"	"
Al ₂ O ₃	0,2	"	"	"
Li ₂ O	0,8	"	"	"
Na ₂ O	7,8	"	"	"
K ₂ O	7,9	"	"	"
P ₂ O ₅	1,2	"	"	"
ZnO	0,9	"	"	"
F ⁻	3,6	"	"	"

- junto con 30 cc de agua destilada durante 35 minutos. Después de la molturación se mezcló la suspensión de esmalte-agua con 20 cc de una solución acuosa al 1 % de la sal sódica de una carboximetilcelulosa de alto peso molecular



- (grado de sustitución 0,65 - 0,85, viscosidad en solución al 1 % 3000 cP, disminución del índice de resistencia, en solución al 0,05 % un 45 %). La pasta de esmalte obtenida tenía, en comparación con las pastas de esmalte arcillosas usuales ampliamente las mismas propiedades reológicas. La viscosidad medida con $D = 571 \text{ sec}^{-1}$ ascendió a 432 cP.
5. Tampoco después de un largo reposo se sedimentó el esmalte. Varias muestras de esmalte preparadas con esta pasta por pulverización y cochuradas a 820°C durante 3 minutos dieron una superficie blanca pura con buen brillo.
10. Empleando por el contrario, bajo idénticas condiciones, la sal sódica de una celulosa carboximética de bajo peso molecular (grado de sustitución 0,65 - 0,85, viscosidad de la solución al 1 % 145 cP, disminución del índice de resistencia, en solución al 0,05 %, un 1,5 %) entonces se obtiene una suspensión que no tiene ninguna consistencia de pasta y en la que el esmalte sedimenta inmediatamente. La viscosidad de una suspensión de éstas es de solo pocos cP. Para aumentar la viscosidad es necesario aumentar la cantidad de carboximetilcelulosa. De esta manera sube sin embargo la proporción orgánica en la suspensión acuosa, lo que naturalmente repercute en forma desventajosa quedando al recocer en el esmalte unas precipitaciones de carbono.
15. Ejemplo 2
20. La suspensión de esmalte-agua preparada como en el ejemplo 1 se mezcló con 20 cc de una solución acuosa al 1 % de celulosa hidroxietérica (grado de sustitución 2,5 de óxido de etileno por unidad de glucosa, viscosidad en una solución al 1 % 3800 cP, disminución del índice de re-
- 25.
- 30.



5. sistencia, en solución al 0,05 %, un 40 %) y la viscosidad a $D = 571 \text{ sec}^{-1}$ se determina en 253 cP. La consistencia y la fluidez correspondían asimismo a las de una pasta de esmalte. Las muestras recocidas mostraron, con un buen brillo, una superficie pura impecable.

Ejemplo 3

10. Una suspensión de esmalte-agua obtenida asimismo según el ejemplo 1 se mezcló con 20 cc de una solución acuosa al 1 % de óxido polietilénico (viscosidad en una solución al 1 % 3000 cP, disminución del índice de resistencia, en solución al 0,06 %, un 30 %) y se encontró un comportamiento reológico similar al de la pasta de esmalte preparada con arcillas magras. La viscosidad a $D = 571 \text{ sec}^{-1}$ ascendió solo a 11,8 cP y el esmalte se sedimentaba débilmente, pero se podía volver a suspender sin embargo fácilmente de nuevo. Los esmaltados de muestras
15. dieron superficies impecables con buen brillo.

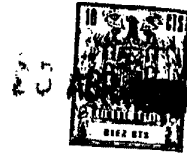
Ejemplo 4

20. Una suspensión de esmalte preparada según el ejemplo 1 se mezcló bajo agitación con 20 cc de una solución acuosa al 1 % de un semiamida de un copolímero anhídrido de estireno-ácido maleico y 2-metoxietilamina (viscosidad de la solución al 1 % 2700 cP, disminución del índice de resistencia, en solución al 0,1 %, un 40 %) hasta obtener
25. una pasta. La viscosidad determinó a $D = 571^{-1} \text{ seg}$ en 493 cP. El esmalte no sedimentaba y las muestras de esmalte mostraban una buena superficie.

Ejemplo 5

30. Como en los ejemplos antes descritos se mezcló y agitó una suspensión de esmalte-agua preparada en forma

- 11 -
372880



5. correspondiente con 20 cc de una solución al 1 % de poli-
acrilamida (viscosidad en solución al 1 % 2500 cP, dis-
minución del índice de resistencia en solución al 0,1 %, 35 %) y la viscosidad de esta pasta se determinó a $D = 571 \text{ seg}^{-1}$ en 259 cP. El esmalte casi no sedimentaba y las muestras recocidas dieron una superficie aprovechable.

Ejemplo 6

10. Una suspensión de esmalte preparada según el ejem-
plo 1 se mezcló con 20 cc de una solución al 1 % de una
sal de ácido poliacrílico y 2-metoxietilamina (proporción
molar 1:1, viscosidad en solución al 1 % 3200 cP, disminu-
ción del índice de resistencia, en solución al 0,05 %, un
30 %) así como con 0,5 cc de NaOH 1-N. La viscosidad de
esta pasta de esmalte ascendió a 141 cP a $D = 571 \text{ seg}^{-1}$.
15. Tampoco después de reposar largo tiempo se pudo apreciar
una sedimentación en el fondo. La calidad de las muestras
recocidas era excelente. Las superficies estaban libres
de defectos y tenían un buen brillo.

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-
cerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace
25. constar que el invento corresponde a una Solicitud de Pa-
tente, presentada en Alemania, con fecha 26 de octubre de
1968, bajo el número P 18 05 549.7, acogándose por lo
tanto a los beneficios que conceden los Convenios Integ-
nacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia
30. del referido invento y por lo que se solicita Patente de



Invención por 20 años en España, sobre: PERFECCIONAMIENTOS EN LA PREPARACION DE REVESTIMIENTOS DE ESMALTE; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Perfeccionamientos en la preparación de revestimientos de esmalte, caracterizados porque comprenden adicionar, a las pastas de esmalte, laminadores en cantidades comprendidas entre 0,05 y 5 % en peso, preferentemente entre 0,05 y 1 % en peso, referido a la frita del esmalte.
10. 2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque las pastas de esmalte está exenta de arcilla.
15. 3ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque los laminadores están constituidos por polímeros superiores lineales, hidrosolubles, cuyas soluciones acuosas reducen el índice de resistencia, con corriente turbulenta a una concentración de hasta un 0,05 %, en un 10 % como mínimo.
20. 4ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque los laminadores están constituidos por un cuerpo elegido del grupo consistente en hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, ácido poliacrílico así como las sales del mismo, alginato sódico, óxido de polietileno poliacrilamida, así como los copolímeros de acrilamida y ácido acrílico, las sales de copolímeros de estireno-ácido maleico, y los productos de reacción de copolímeros de estireno anhídrido maleico con aminas.
- 25.



372880

5ª.- Perfeccionamientos en la preparación de revestimientos de esmalte, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid

23 ABR. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
S. S. Firmado: E. Hernández R.A.