

EX-FR  
3412/72

406310



406310

P A T E N T E        D E        I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus  
territorios y plazas de soberanía, a favor de:

ATELIERS DE BRETIGNY

sociedad anónima francesa, domiciliada en Rue  
des Cochets prolongée, 91-Bretigny-sur-Orge,  
Francia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION  
TERMOPLASTICA PARA LA MARGACION DE CARRETERAS,  
PARKINGS Y SUBSTRATOS ANALOGOS"

=====

Inventor: Michel Chals

Prioridad: Solicitud de patente en Francia nº  
71 29762 de fecha 13 agosto 1971.

406310



11

Int. Cl.: C09D//E01F

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de una composición termoplástica del género de las que son adecuadas para la marcación de carreteras, parkings y substratos similares. - - - - -

5.

Las composiciones termoplásticas conocidas del género en cuestión presentan numerosos inconvenientes. Tienen una superficie pegadiza durante algunas horas o algunos días después de su aplicación sobre el substrato, debido a la superficialización de los excesos de plastificantes, a polímeros que han sufrido un principio de cracking y a cadenas cortas presentes en ciertas resinas. Este inconveniente se traduce en un ensuciamiento más o menos pronunciado de la banda de señalización y puede llegar hasta un verdadero ennegrecido del conjunto de la marcación por absorción del polvo por parte de la superficie pegadiza. - - - - -

10.

15.

Además, las resinas y plastificantes contenidos en los termoplásticos ya conocidos son frecuentemente muy solubles en los hidrocarburos y los aceites minerales, solubilidad que explica la presencia de manchas persistentes de aceite y de grasa frecuentemente observadas, en particular, en las bandas reservadas al paso de los peatones que están situadas cerca de los semáforos de señalización. - - - - -

20.

Finalmente, el color de los termoplásticos ya conocidos se

406310



41

oscurece considerablemente más aprisa que el de las pinturas tradicionales aplicadas en frío en medio solvente. - - - - -

5. La invención tiene por objetivo, ante todo, evitar los mencionados inconvenientes y proporcionar un procedimiento de preparación de una composición termoplástica para la marcación de carreteras, parkings y substratos similares, que no forme película pegadiza durante su aplicación en caliente sobre la carretera, que se caracterice por una buena retención del color con el tiempo, es decir que sea estable a la luz y, finalmente, que sea lo menos compatible posible con los hidrocarburos y los aceites minerales. - - - - -
- 10.

15. La composición termoplástica para la marcación de carreteras, parkings y substratos similares, obtenida según el procedimiento de la invención, se caracteriza porque comprende por lo menos una resina policetónica cuya temperatura de reblandecimiento (bola y anillo) está comprendida entre 85 y 145°C, cuyo índice de ácido expresado en miligramos de potasa por gramo de resina es inferior a 2 y, preferentemente, próximo a 0,6, porque presenta bandas de absorción características en espectrofotometría infrarroja situadas a 2940 cm<sup>-1</sup>, 2865 cm<sup>-1</sup>, 1700 cm<sup>-1</sup> y 1400 cm<sup>-1</sup>, así como un macizo de absorción hacia 3500 cm<sup>-1</sup>, siendo dicha resina policetónica insoluble en el agua, el metanol y ciertos alcoholes y siendo limitada su solubilidad en los aceites minerales y las gasolinas. - - - - -
- 20.

25. Según un modo de realización preferido, las resinas policetónicas utilizadas según el procedimiento de la invención se

406310

1941 AGO 15



eligen del grupo que comprende las resinas ciclohexanona/formaldehído, metilciclohexanona/formaldehído, polimetilol/cetonas y metilciclohexanona/ciclohexanona/formaldehído. - - - - -

5. La invención consiste, aparte de las mencionadas disposiciones, en otras disposiciones que se utilizan preferentemente al mismo tiempo y de las que se hablará más explícitamente a continuación. - - - - -

10. La invención podrá comprenderse perfectamente, en cualquier caso, con la ayuda del complemento de descripción que seguirá, así como de los ejemplos anexos, complemento y ejemplos que se refieren a modos de realización preferidos de la invención. - -

15. Según la invención y, más especialmente, según aquellos de sus modos de aplicación, así como según aquellos de sus modos de realización de sus diversas partes, a los cuales parece que hay lugar a conceder la preferencia, al proponerse establecer un procedimiento de preparación de una composición termoplástica para la marcación de carreteras, parkings y substratos similares, se actúa como sigue o de forma análoga. - - - - -

20. Por lo que se refiere a estas composiciones en su conjunto y dejando aparte las características de la invención, se hace que comprendan, de forma en sí conocida, cargas reflectorizantes y, en su caso, cargas reflectorizantes, así como agentes plastificantes. - - - - -

25. Las cargas colorantes se eligen de manera tal que confieran a la marcación en cuestión el color deseado, sea por ejemplo un color blanco, y entonces se recurre por ejemplo al bióxido de

406310

11



titanio, sea un color amarillo, y entonces se recurre al cromato de plomo, sea un color azul y entonces se recurre por ejemplo al azul ultramar. - - - - -

5. Según la invención, el procedimiento puede realizarse de la forma siguiente: se recurre a una condensación de metilciclohexanona (1 mol) sobre formol (2 moles) en solución acuosa al 30%. Esta condensación se realiza en presencia de sosa (o potasa) cáustica en el seno de un solvente del tipo benzol (P.E. = 140° - 180°C) y de metanol en las proporciones 1 : 1,5 : 7,5 a la temperatura del reflujo (80° - 90°C) durante 3 horas. - -

10. Una vez acabada la reacción, la mezcla agua-metanol se destila. La masa de reacción se lava con agua y luego se decanta. - - - - -

15. Se expulsa entonces el solvente por destilación y se obtiene la resina deseada bajo forma anhidra exenta de ácido.-

En vez de la metilciclohexanona, se puede utilizar la dimetilciclohexanona (1 mol) o la ciclohexanona (1 mol), siendo entonces de 1,8 moles la cantidad de formol. - - - - -

20. La condensación en medio acuoso se realiza entonces en presencia de un agente mojante en la proporción de 0,14 por mil con respecto al agua, siendo el agente mojante, por ejemplo, el glicolato de celulosa. - - - - -

25. Sentado lo anterior, se dan a continuación para fijar las ideas, algunos ejemplos de composiciones termoplásticas obtenidas según la invención. - - - - -

406310



Ejemplo 1: marcación blanca

	-resina poliacetona/formaldehído	18%
	-bióxido de titanio rutilio	6%
	-gránulos de mármol	28%
5.	-arena de Fontainebleau	34,4%
	-sílice fino	11%
	-plastificante (tricresilfosfato 1/3 DOP 2/3)	2,6%

Ejemplo 2: marcación blanca reflectorizada

10.	-resina metilciclohexanona/ciclohexanona/ formaldehído	16%
	-cuentas de vidrio	25%
	-barita	12%
	-arena de Fontainebleau	16,4%
	-bióxido de titanio rutilio	5,3%
15.	-arena de ribera	24%
	-plastificantes (DBP)	1,3%

Ejemplo 3: marcación amarilla

	-resina metilciclohexanona/formaldehído	12%
	-cromato de plomo	7%
20.	-sílice	26%
	-bióxido de titanio rutilio	0,8%
	-arena de Fontainebleau	52,7%
	-plastificante (DBP 1/2, adipato de octilo 1/2)	1,5%

406310



Ejemplo 4: marcación azul

	-resina de polimetilolacetona	16%
	-azul ultramar	4,7%
	-bióxido de titanio rutilio	0,3%
5.	-barita	14%
	-arena de Fontainebleau	37,4%
	-arena de ribera	26%
	-plastificante (DBP)	1,6%

10. Para aplicar dichas composiciones sobre un substrato, tal como una carretera, se les lleva en primer lugar a una temperatura de aproximadamente 160°C y luego se aplican, ya sea recurriendo al método denominado "de la zapata" ("au sabot"), ya sea a una pulverización en caliente. El secado se produce al enfriarse. - - - - -

15. Como consecuencia de lo anterior y sea el que fuere el modo de realización adoptado, se dispone así de composiciones termoplásticas para la marcación de carreteras, parkings y substratos similares, cuyas características resultan suficientemente de lo que precede para que sea inútil insistir sobre ello, y que presentan, con respecto a las existentes, numerosas ventajas, en particular: - - - - -

-la de no presentar superficie pegadiza, lo que elimina totalmente el ensuciamiento que, en el caso de algunas composiciones clásicas, llega hasta el ennegrecido, - - - - -

25. -la de ser muy poco compatibles con las gasolinas y los aceites, gracias a lo cual se impide la aparición de manchas

406310 1 AGO. 1978



negras, en particular sobre las bandas de pasos destinados a peatones, - - - - -

-la de presentar una excelente solidez a la luz, - - - -

El conjunto de dichas ventajas hace que, debido a la ausencia de ensuciamiento inicial y a la ausencia de incrustación de gotas de aceite o de grasa que caen de los vehículos, el aspecto y el color de la marcación, incluso después de un uso prolongado, se mantengan muy superiores a los de las composiciones termoplásticas del género en cuestión ya conocidas.-

5.

10.

Como es evidente y como resulta, por lo demás, de lo que precede, la invención no se limita en forma alguna a aquéllos de sus modos de aplicación ni tampoco a aquéllos de sus modos de realización de sus diversas partes que se han indicado más especialmente; abarca, por el contrario, todas las variantes.-

15.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

20.

1.- Procedimiento de preparación de una composición termoplástica para la marcación de carreteras, parkings y substratos análogos, caracterizado porque se añade, como soportes, a cargas colorantes y/o reflectorizantes y/o plastificantes, una resina policetónica cuya temperatura de reblandecimiento (bola y anillo) está comprendida entre 85 y 145°C, cuyo índice de ácido expresado en miligramos de potasa por gramo de resina

25.

*[Handwritten signature]*

406310



11 AGO

1972

es inferior a 2, que presenta bandas de absorción características en espectrofotometría infrarroja situadas a  $2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $2865\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ , así como un macizo de absorción hacia  $3500\text{ cm}^{-1}$ , siendo dicha resina policetónica insoluble en agua, el metanol y ciertos alcoholes y siendo limitada su solubilidad en los aceites minerales y las gasolinas. - - -

5. 2.- Procedimiento de preparación de una composición termoplástica para la marcación de carreteras, parkings y substratos análogos, caracterizado porque se añade, como soportes, a cargas colorantes y/o reflectorizantes y/o plastificantes, por lo menos una resina policetónica cuya temperatura de reblandecimiento (bola y anillo) está comprendida entre  $85$  y  $145^{\circ}\text{C}$ , cuyo índice de ácido expresado en miligramos de potasa por gramo de resina es próximo a 0,6, que presenta bandas de absorción características en espectrofotometría infrarroja situadas a  $2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $2865\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ , así como un macizo de absorción hacia  $3500\text{ cm}^{-1}$ , siendo dicha resina policetónica insoluble en agua, el metanol y ciertos alcoholes y siendo limitada su solubilidad en los aceites minerales y las gasolinas.

15. 3.- Procedimiento de preparación de una composición termoplástica para la marcación de carreteras, parkings y substratos análogos, caracterizado porque se añade, como soportes, a cargas colorantes y/o reflectorizantes y/o plastificantes, por lo menos una resina policetónica elegida del grupo que comprende la resina ciclohexanona/formaldehído, metilciclohexanona/formaldehído, polimetilol/cetonas y metilciclohexanona/ciclohexanona/formaldehído. - - - - -

406310

11 AGO. 1972



4.- Procedimiento de preparación de una composición termo-plástica para la marcación de carreteras, parkings y substratos análogos, caracterizado porque se añade, como soportes, a cargas colorantes y/o reflectorizantes y/o plastificantes, por lo menos

5. una resina elegida del grupo que comprende las resinas ciclohexanona/formaldehído, metilciclohexanona/formaldehído, polimetilcetonas y metilciclohexanona/ciclohexanona/formaldehído, preparándose dichas resinas por condensación de metilciclohexanona (1 mol) sobre formol (2 moles) en solución acuosa al 30%; rea-

10. lizándose esta condensación en presencia de sosa (o potasa) cáustica en el seno de un solvente del tipo benzol (P.E. = 140º - 180ºC) y de metanol en las proporciones 1 : 1,5 : 7,5 a la temperatura del reflujo (80º - 90ºC) durante 3 horas; acabada la reacción, la mezcla agua-metanol se destila y la masa

15. de reacción se lava con agua y luego se decanta; se expulsa entonces el solvente por destilación y se obtiene la resina deseada bajo forma anhidra exenta de ácido. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque en vez de la metilciclohexanona se utiliza la dimetil-

20. ciclohexanona (1 mol) o la ciclohexanona (1 mol), siendo entonces de 1,8 moles la cantidad de formol; la condensación en medio acuoso se realiza entonces en presencia de un agente mojan-

25. te en la proporción de 0,14 por mil con respecto al agua, siendo el agente mojan-  
te, por ejemplo, el glicolato de celu-  
losa. - - - - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición comprende cargas reflectorizantes. - - - - -

406310



11 AGO 1972

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se actúa de forma que la composición comprenda 18% de resina policiclohexanona/formaldehído, 6% de bióxido de titanio rutilio, 28% de gránulos de marmol, 34,4% de arena de Fontainebleau, 11% de sílice fino y 2,6% de plastificante (tricresilfosfato 1/3 DOP 2/3). - - - - -

10. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se actúa de forma que la composición comprenda 16% de resina metilciclohexanona/ciclohexanona/formaldehído, 25% de cuentas de vidrio, 12% de barita, 16,4% de arena de Fontainebleau, 5,3% de bióxido de titanio rutilio, 24% de arena de ribera y 1,3% de plastificante (DBP). - - - - -

15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se actúa de forma que la composición comprenda 12% de resina metilciclohexanona/formaldehído, 7% de cromato de plomo, 26% de sílice, 0,8% de bióxido de titanio rutilio, 52,7% de arena de Fontainebleau y 1,5% de plastificante (DBP 1/2, adipato de octilo 1/2). - - - - -

20. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se actúa de forma que la composición comprenda 16% de resina de polimetilolcetona, 4,7% de azul ultramar, 0,3% de bióxido de titanio rutilio, 14% de barita, 37,4% de arena de Fontainebleau, 26% de arena de ribera y 1,6% de plastificante (DBP). - - - - -

25. 11.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION TERMOPLASTICA PARA LA MARCACION DE CARRETERAS, PARKINGS Y SUBSTRATOS ANALOGOS". - - - - -

NA

406310



Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 11 AGO. 1972

P. A. M. CURELL SUÑOL

ns