

440.265

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 918-Sp.

COPIA

Int. Cl. C09D
---------------

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE BARNICES DE POROS  
NEUMATICOS.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana.

=====

POOR  
QUALITY



1 ha de ser insoluble. La fase dispersa es desplazada por el disolvente.  
El disolvente se evapora de los micro-poros y se forman poros neumáticos,  
con lo que la película o el revestimiento llega a ser dispersante de luz,  
vale decir, opaco;

5 c) Formación de una película o revestimiento a partir de mezclas de  
polímeros incompatibles, estando un componente químicamente reticu-  
lado y el otro se seca físicamente, vale decir, queda soluble. El  
polímero soluble es eliminado por disolución. Después del escape del  
disolvente de los microporos, en el medio reticulado quedan química-  
10 mente poros neumáticos.

d) Formación de una película o de un revestimiento a partir de un polí-  
mero que está disuelto en por lo menos dos disolventes miscibles, en lo  
que por lo menos un líquido por si solo no es un disolvente para el polí-  
mero. Además, este componente no disolvente debe tener una menor  
15 volatilidad que los otros disolventes de la mezcla. Después de la evapo-  
ración de los disolventes, el componente no disolvente se separa, a  
causa de incompatibilidad con los polímeros en forma de gotitas micro-  
finas en la película o revestimiento en formación. Después de la vola-  
tilización del componente no disolvente, quedan los poros neumáticos  
20 como centros de dispersión. El poder dispersante de la película o del  
revestimiento puede ser regulado mediante la cantidad del componen-  
te no disolvente.

El método últimamente mencionado para la pro-  
ducción lacas o barnices con poros neumáticos es, por regla general, el  
25 más fácil de realizar en la práctica.



1       ligador exento de poros neumáticos y se lo transforma por secamiento  
en barnices de poros neumáticos,

Si, de acuerdo con el invento, a lacas de poros neu-  
máticos se agregan pigmentos blancos o aditamentos blancos de tamaños  
5       de partícula que son manifiestamente más pequeños que los tamaños óp-  
timos para el agente ligador normal de barniz, se constata un aumento  
elevado del poder aclarante. Este resultado no podía ser esperado de  
principio, en virtud de que en agentes ligadores normales, el poder  
aclarante, desde un tamaño óptimo de partícula de los pigmentos blan-  
cos o aditamentos blancos, disminuye también a medida que disminuye  
10       el tamaño de partícula.

Los tamaños medios óptimos de las partículas  
 $\bar{D}_{zV}$  (valor medio o central del diámetro de la distribución por volumen,  
según DIN 53 206 Hoja 1) para agentes ligadores de lacas exentos de  
15       poros neumáticos, son dependientes en primer término del tipo del pig-  
mento blanco o del aditamento. Los valores  $\bar{D}_{zV}$  para los diversos pig-  
mentos o aditamentos para los usuales agentes ligadores de barnices son  
conocidos o pueden ser calculados en forma sencilla, p. ej. W. Jaenicke,  
Z. F. Elektrochem. 60 (1956), páginas 163 y siguientes; ahí se encuentran  
20       los siguientes valores: dióxido de titanio (rutilo) 0,23  $\mu\text{m}$ , anatasa 0,27  
 $\mu\text{m}$ , blenda de zinc 0,30  $\mu\text{m}$ , blanco de zinc 0,47  $\mu\text{m}$ , blanco de plomo  
0,50  $\mu\text{m}$ , sulfato de bario 1,28  $\mu$ . Usándose la fórmula indicada por  
Jaenicke, se obtiene: para dolomita 2,18  $\mu\text{m}$ , carbonato de calcio 2,39  $\mu\text{m}$ ,  
talco 2,66  $\mu\text{m}$ , caolinita 2,98  $\mu\text{m}$ .

25       En comparación con estos tamaños medios óptimos

1 para el agente ligador exento de poros neumáticos  $\bar{D}_{zv}$ , en las lacas  
con poros neumáticos se incorporan pigmentos blancos o aditamentos  
blancos cuyos tamaños medios de partícula  $\bar{D}_{zv}$ , en el caso de pigmentos,  
están en por lo menos un 10%, preferiblemente en un 20% hasta un 50%,  
5 y en el caso de aditamentos, en por lo menos un 10%, preferiblemente  
en un 20% hasta un 80%, debajo de los valores  $\bar{D}_{zv}$  para el agente ligador  
exento de poros neumáticos.

Por consiguiente, para dióxido de titanio (rutilo),  
el tamaño medio de partícula  $\bar{D}_{zv}$  en los barnices de poros neumáticos  
10 según el invento es de a lo sumo de 0,21  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,18  
a 0,12  $\mu\text{m}$ , y para anatasa de 0,24  $\mu\text{m}$  preferiblemente 0,22 a 0,14  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con la invención, a los barnices de  
poros neumáticos pueden agregarse pigmentos blancos o aditamentos en  
cantidades de 0,3 a 400% en peso, preferiblemente de 5 a 100% en peso,  
15 calculadas sobre barníz de poros neumáticos.

Como pigmentos blancos son apropiados; p. ej.  
dióxido de titanio (anatasa o rutilo), sulfuro de zinc (litopón), óxido  
de zinc, carbonato de plomo básico, sulfato de plomo básico, trióxido  
de antimonio, o mezclas que constan de por lo menos dos de estos pig-  
20 mentos blancos.

Es preferiblemente apropiado el dióxido de titanio  
de la modificación de rutilo o de anatasa. Como aditamentos son apropia-  
dos, p. ej. sulfato de bario, carbonato de calcio, silicato de calcio, sul-  
fato de calcio, caolín, dolomita (carbonato de calcio y magnesio), mica,  
25 creta, harina de cuarzo, talco o mezclas que constan de por lo menos

1 dos de estos aditamentos. De preferencia, son apropiados sulfato de bario, carbonato de calcio, dolomita.

La producción de pigmentos blancos o aditamentos con tamaños medio de partícula  $\bar{D}_{zv}$  apropiados según la invención puede ser efectuada según los métodos conocidos de la fabricación de pigmentos y de aditamentos. El dióxido de titanio finamente dividido puede ser producido, por ejemplo según el conocido procedimiento de sulfato, aplicándose para la hidrólisis una mayor cantidad de gérmenes ajenos, respectivamente partiéndose con más agua de hidrólisis, según sea el caso de trabajarse con gérmenes ajenos o con gérmenes propios (Gmelius Handbuch d. Anorg. Chemie, Syst- No. 41, Titan, Verl. - Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951 páginas 97 y siguientes, J. Barksdale, Titanium, Ronald Press Comp. New York, 1949, páginas 150 y siguientes. También según el conocido procedimiento de cloruro pueden producirse partículas de  $TiO_2$  finamente divididas, que pueden ser aplicadas según el invento, pudiendo regularse el tamaño de partícula de  $TiO_2$  mediante los parámetros conocidos capaces de ejercer influencia sobre el tamaño de partícula, p. ej. mediante una formación aumentada de gérmenes por adición de  $H_2O$  o mediante reacción de una parte del tetracloruro de titanio con oxígeno en una reacción antepuesta a la reacción principal.

Otro camino para la producción de los pigmentos blancos o aditamentos a emplear según la invención, consiste en que pigmentos o aditamentos producidos en forma usual se someten a un proceso de sedimentación o a otro procedimiento usual para la clasifica-

1 ción y así se obtienen las fracciones finas.

El grado de pureza de los pigmentos blancos y de los aditamentos blancos a emplear es poco crítico y puede variar, según el procedimiento de producción, dentro de un margen amplio. Así, por ejemplo, las partículas de  $TiO_2$  pueden contener a menudo considerable proporciones de agua, de iones de sulfato o cloruro.

Como agentes ligadores para la producción de las lacas o barnices de poros neumáticos, son apropiados los agentes ligadores usuales conocidos para la fabricación de barnices, p. ej. resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de epóxido, resinas de poliuretano, resinas acrílicas, resinas vinílicas, resinas de silicona, caucho clorado, nitrocelulosa y sus combinaciones; de preferencia, son apropiados ligadores que se secan físicamente, p. ej. resinas alquídicas, nitrocelulosa y combinaciones de los dos sistemas, así como caucho clorado.

Las lacas o barnices de poros neumáticos según la invención pueden contener además agentes auxiliares usuales para barnices, tales como p. ej. agentes reticulantes, espesativos, agentes igualadores, plastificantes.

La incorporación de los pigmentos blancos y/o aditamentos en el agente ligador puede ser efectuada según métodos usuales, p. ej. mediante un molino de bolas, un molino de tres cilindros, un "dissolver", un molino de perlas.

Los siguientes ejemplos han de explicar más detalladamente el procedimiento según la invención:

1 Ejemplo 1: Barniz puro de poros neumáticos sin pigmento

Como sistema de recubrimiento se empleó una combinación de agentes ligadores que está divulgada en el sector de barnices para muebles. Se trabajó según la siguiente receta:

5 Formulación de molienda (frotamiento inicial 3 horas en un molino de bolas de cuba oscilante)

Pasta de molienda:

23 g de lana de nitrocelulosa bajamente viscosa y soluble en ésteres,

37 g de acetato de etilo,

10 10,5 g de alcídico de maní (longitud de aceite 41%), al 70% en xileno,

1,5 g de ftalato de dibutilo,

1,5 g de ftalato butílico de benzoilo

Recubrimiento de barniz:

50 g de barniz claro (pasta de molienda sin  $TiO_2$ ) + 25 % de nafta

15 de comprobación /nafta ligera (1:1).

Fueron determinados el poder dispersante y el poder cubriente.

El poder dispersante fué determinado según DIN 53 164 y entonces el poder cubriente fué calculado con las fórmulas en DIN 53 162 . Para la determinación del poder dispersante de los recubrimientos son necesarios tres valores experimentalmente obtenibles: el grado de remisión con filtro Y o monocromáticamente) de una capa ópticamente infinitamente gruesa del recubrimiento; el grado de remisión de una capa no cubriente sobre una base negra, así como su espesor de capa. Como bases se emplearon placas de vidrio negro. El espesor de la capa fué

20

25

1 medido con el microscopio de intersección de luz. Por medio de las  
ecuaciones de Kubelka-Munk indicadas en DIN 53 164, se calculó el  
poder dispersante, respectivamente el poder cubriente. Resultados:  
Véase Tabla 1.

5 Ejemplo 2: Barniz común con pigmento  $TiO_2$  convencional.

Pigmento rutilo para sustancias de recubrimien-  
to (tamaño medio de partícula  $\bar{D}_{zV} = 0,18 \mu m$ ) a una concentración de  
pigmento por volumen (PVK) de 1,5 y 6,5%.

Sistema de recubrimiento como en el Ejemplo 1, con 0,91 g de  $TiO_2$  pa-  
10 ra la PVK de 1,5% o

de 4,73 g de  $TiO_2$  para la PVK de 6,5%

Recubrimiento de barniz:

PVK de 1,5%: 60g de pasta de molienda + 10g de acetato de etilo

PVK de 6,5%: 63 g de pasta de molienda + 10g de acetato de etilo

15 Resultados: Véase Tabla 1.

Ejemplo 3: Barniz común con pigmento  $TiO_2$  según la invención.

De acuerdo con la invención, un pigmento rutilo  
finamente dividido (tamaño medio de partícula  $\bar{D}_{zV} = 0,15 \mu m$ ) a una  
PVK de 1,5 y 6,5% fué incorporado en el barniz. La producción del pig-  
20 mento rutilo muy finamente dividido fué efectuada por sedimentación  
como sigue:

Un pigmento rutilo convencional producido según el  
procedimiento de sulfato (sin tratamiento posterior), de un tamaño medio  
de partícula  $\bar{D}_{zV} = 0,18 \mu m$  (diámetro más frecuente de la distribución  
25 por volumen según DIN 53206, Hoja 1) fué suspendido con agua a dar una

1 suspensión con un contenido de un 5% de sustancia sólida. Para una  
mejor dispersión, se agregó un poco de hexametáfosfato de sodio y un  
poco de lejía de sosa cáustica al 50%. La suspensión fué dispersada du-  
rante 5 minutos en un agitador rápido y entonces fué envasada en una  
5 botella de material sintético. Para la sedimentación, la botella fué  
colocada en un armario acondicionador de aire de ensayo a 60-70°C.  
Al cabo de 10 días, mediante un sifón, se sacaron los 15 cm superiores  
de la suspensión. La suspensión fué centrifugada en tubos de una centri-  
fuga con 3800 r. p. m. Las soluciones superiores todavía siempre muy  
10 turbias fueron juntadas, ajustadas con HCl al valor pH de 5,5 y sometidas  
a la cocción, separándose finalmente el pigmento por floculación.  
Esta fracción fué reunida con el residuo en los tubos de la centrifuga. La  
fracción y el residuo juntos fueron recogidos por filtración a succión y  
lavados con agua intercambiadora de iones hasta que el filtrado mostró  
15 una reacción neutra. La torta de filtración fué sécada en vacío durante  
8 horas a 40°C. Del producto de partida y del producto final se hicieron  
los análisis de tamaño de partícula según un procedimiento óptico. Los  
resultados están detallados en la Tabla 2.

Tabla 2.

	$\bar{D}_{zv}$ en $\mu\text{m}$	(amplitud de distribución log.)
Producto de partida	0,181	1.40
producto final	0,153	1.40

20 El sistema de recubrimiento y el recubrimiento con  
barniz fueron efectuados análogamente al Ejemplo 2. El poder dispersante  
25

1 y el poder cubriente del barniz de poros neumáticos obtenido se hallan indicados en la Tabla 1.

Ejemplo 4: Barniz de poros neumáticos con pigmento  $TiO_2$  común.

Se aplicó el mismo pigmento que en el Ejemplo 2.

5 El sistema de recubrimiento correspondió a aquél del Ejemplo 1.

Recubrimiento de barniz:

PVK de 1,5%: 52 g de pasta de molienda + 25g de nafta de comprobación/  
nafta ligera (1:1)

PVK de 6,5%: 55 g de pasta de molienda + 25g de nafta de comprobación/  
nafta ligera (1:1)

10

Los resultados se hallan indicados en la Tabla 1.

Ejemplo 5: Barniz de poros neumáticos con pigmento  $TiO_2$  según la invención.

Se empleó el pigmento rutilo finamente dividido

15

del Ejemplo 3.

El sistema de recubrimiento y el recubrimiento con barniz correspondieron al Ejemplo 4. Los resultados se hallan indicados en la Tabla 1.

Tabla 1.

20

Sistema de recubrimiento	poder dispersante $mm^{-1}$	poder cubriente $m^2/l$ sólido
Ejemplo 1	12,8	1,4
Ejemplo 2	PVK 1,5 9,2 PVK 6,5 49,7	1,2 5,8
Ejemplo 3	PVK 1,5 7,3 PVK 6,5 49,7	1,0 5,3
Ejemplo 4	PVK 1,5 20,8 PVK 6,5 100,7	2,3 10,5
Ejemplo 5	PVK 1,5 36,3 PVK 6,5 12,90	4,0 23,9
Ejemplo 6	PVK 6,5 24,3	3,0
Ejemplo 7	PVK 6,5 30,6	3,8

25

1 De la Tabla 1 puede concluirse que el barniz de  
poros neumáticos con el pigmento rutilo más finamente dividido según  
la invención (Ejemplo 5) en comparación con el pigmento rutilo tipo nor-  
mal (Ejemplo 4) a PVK = 6,5 % aporta un efecto óptico en aproximada-  
5 mente un 30% superior y a PVK = 1,5% hasta en alrededor de un 70%  
superior. En el sistema de recubrimiento convencional sin poros neu-  
máticos, el pigmento rutilo más finamente dividido es, como era de es-  
perar, peor en el poder dispersante y en el poder cubriente  
(Ejemplos 2 y 3).

10 Ejemplo 6: Barniz de poros neumáticos con aditamento usual.

Un aditamento óptimo para sustancias conven-  
cionales de recubrimiento (calcita de un tamaño medio de partícula  
 $\bar{D}_{zv} = 2,40 \mu\text{m}$ ) a una PVK de 6,5 % fué incorporado en un barniz de  
poros neumáticos a base de caucho clorado según la siguiente formu-  
15 lación:

25,0 g de caucho clorado (peso molecular medio  $\bar{M}_w = 185000$ )

100,0 g de cloroformo,

20,0 g de nafta ligera,

3,1 g de calcita

20 Frotamiento inicial: 3 horas en un molino de bolas con cuba oscilante.

Los resultados pueden apreciarse de la Tabla 1.

Ejemplo 7: Barniz de poros neumáticos con aditamento según la invención.

En la misma formulación que en el Ejemplo 6, se  
empleó un aditamento según la invención (calcita de un tamaño medio  
25 de partículas  $\bar{D}_{zv} = 1,50 \mu\text{m}$ ).

1 Los resultados se hallan indicados en la  
Tabla 1.

N O T A

=====

5 Descrita suficientemente la naturaleza del  
invento, así como la manera de realizarse en la práctica, de-  
be hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-  
das 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 patente presentada  
10 en Alemania con el nº P 24 39 549.1 de 17 de agosto de 1.974;  
acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los  
Convenios en vigor Internacionales, siendo lo que constituye  
la esencia del referido invento, por lo que se solicita Paten-  
te de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO  
15 PARA LA PRODUCCION DE BARNICES DE POROS NEUMATICOS; caracte-  
rizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de  
barnices de poros neumáticos, que contienen agentes ligado-  
res, agentes auxiliares usuales para barnices y pigmentos  
20 blancos y/o aditamentos blancos, caracterizado porque en el agen-  
te ligador se incorporan por dispersión pigmentos blancos  
cuyos tamaños medios de partícula están en por lo menos un  
10 %, preferiblemente en un 20 %, hasta un 50 %, y/o adita-  
mentos cuyos tamaños medios de partícula están por lo menos  
25 en un 10 %, preferiblemente en un 20 % hasta un 80 %, debajo  
de los tamaños medios óptimos de partícula  $D_{zv}$  para el agente

1       ligador exento de poros neumáticos, y se lo transforma por  
secamiento en barnices de poros neumáticos.

2.- Procedimiento según la reivindicación  
1, caracterizado porque contienen por lo menos un miembro  
5       del grupo consistente en dióxido de titanio, sulfuro de zinc,  
óxido de zinc, carbonato básico de plomo, sulfato básico de  
plomo, trióxido de antimonio, sulfato de bario, carbonato de  
calcio, silicato de calcio, sulfato de calcio, caolín, dolomi-  
ta, mica, creta, cuarzo molido y talco.

10       3.- Procedimiento según la reivindicación  
1 ó 2, caracterizado porque contienen dióxido de titanio de  
la modificación rutilo de tamaños medios de partícula de a lo  
sumo 0,21  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,18 a 0,12  $\mu\text{m}$ .

15       4.- Procedimiento según la reivindicación  
1, caracterizado porque contienen dióxido de titanio de la  
modificación anatasa de tamaños medios de partícula de a lo  
sumo 0,24  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,22 a 0,14  $\mu\text{m}$ .

20       5.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1 a 4, caracterizado porque contienen pigmentos blancos, respec-  
tivamente aditamentos blancos en cantidades de 0,3 a 400 %  
en peso, preferiblemente de 5 a 100 % en peso, calculadas sobre  
el barniz de poros neumáticos.

25       6.- Procedimiento para la producción de  
barnices de poros neumáticos, tal y como queda sustancialmente  
descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 NOV. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEVEDO Y HOJER  
p. Firmador L. Goeta Firmador

