



ESPAÑA

ES 470535 AT

Concedido el Registro de Actos
con los datos que figuran en el
brote de publicación y en el
contenido de la Memoria a junta.

FECHA DE PRESENTACION
- 6 JUN. 1978

25 ENE. 1979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
803.843	6 de junio de 1977	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B08B; C09K	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA RENOVAR SUPERFICIES DE ENLUCIDOS.

71 SOLICITANTE (S)	FREDERICK G. SCHWARZMANN.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	Campbell Road, Far Hills, New Jersey, EE.UU. de A.
72 INVENTOR (ES)	Frederick G. Schwarzmann.
73 TITULAR (ES)	
74 REPRESENTANTE	GOMEZ-ACEBO.

Se ha desarrollado un número considerable de productos para limpiar baldosas cerámicas y enlucidos y estos productos contienen normalmente un agente inhibidor para ayudar a eliminar las sales del agua dura y las manchas de cal, un agente humectante para penetrar en la suciedad y, en algunos casos, un disolvente para eliminar residuos de tipo graso. Además, algunos de los productos contienen también agentes bactericidas para eliminar gérmenes y evitar el desarrollo de mohos y hongos. Los agentes inhibidores empleados más comúnmente son el tripolifosfato sódico o etilendiaminatetracetato tetrasódico. El agente humectante puede ser cualquiera de los conocidos y utilizados comúnmente como tales, en tanto que sea compatible con el agente bactericida empleado. Una lista extensa de dichos agentes aparece en la publicación McCutchenon's Detergents & Emulsifiers 1974 Annual. Los agentes humectantes pueden ser aniónicos, catiónicos, iniónicos o anfotéricos. El disolvente puede ser cualquier material hidromiscible que tenga propiedades de eliminación de la grasa, siendo los alcoholes y éteres glicólicos ejemplos de disolventes utilizados actualmente. Los bactericidas pueden ser del tipo fenólico como o-fenilfenol, del tipo catiónico representado por las sales de amonio cuaternario u otros materiales conocidos comúnmente que sean eficaces para exterminar bacterias y mohos. Los productos normales pueden comprender también espasadores (gomas) para aumentar su viscosidad y evitar por lo tanto que se corran cuando se aplican en superficies verticales.

En general, dichos productos se comportan bastante bien sobre superficies de tipo cerámico. No obstante, no son satisfactorios para eliminar la suciedad del enlucido que tiene una superficie más porosa y, por lo tanto, retiene la sucie

dad como las eflorescencias, moho y hongos con más tenacidad. El enlucido también se decolora en cierto grado con el tiempo. Se han desarrollado algunos productos para la limpieza específica del enlucido en sí, que han sido productos a base de ácido utilizando ácidos minerales (ácido clorhídrico, ácido fosfórico, etc.) o ácidos orgánicos (ácido acético, ácido cítrico, etc.) como agente activo de limpieza. Aunque estos han sido más eficaces que los productos de limpieza de baldosas descritos anteriormente, no han resultado completamente satisfactorios para eliminar la decoloración y, además, los ácidos que son más eficaces tienen una tendencia a atacar la baldosa.

El invento tiene por objeto proporcionar una nueva composición para renovar el enlucido depositando una película pigmentada en el enlucido que da al enlucido una nueva apariencia limpia.

Otro objeto adicional del invento es proporcionar un nuevo método para renovar enlucido.

Estos y otros objetos y ventajas del invento resultarán evidentes por la descripción detallada que sigue.

Las nuevas composiciones del invento para renovar enlucido están compuestas por un agente tensioactivo, un pigmento y un agente aglutinante orgánico hidrosoluble o hidrodispersable. Las composiciones pueden ser dispersiones líquidas hasta pastas.

Las composiciones se pueden utilizar aplicando las composiciones al enlucido, preferiblemente con un pincel o brocha. También se puede utilizar una esponja o balleta húmedas. Cuando la composición se seca, el residuo sobre la baldosa se quita fácilmente con un papel, toalla o balleta secos. La película permanecerá en el enlucido aún después de muchos

lavados en los cuales el agua se pulveriza directamente sobre la película. Además, aún cuando el renovador permanezca sobre la baldosa de porcelana hasta el día siguiente, se quita fácilmente lavándola con agua. El renovador se puede aplicar también por otros medios mecánicos como pulverización o empleando un aplicador para conseguir la restauración del enlucido.

El agente tensioactivo hace que el restaurador se extienda uniformemente sobre las superficies sucias y ayuda a separar después por aclarado la composición de la baldosa. El agente tensioactivo puede ser cualquiera de tipo conocido, por ejemplo aniónico, catiónico, iniónico o anfotérico, estando determinado normalmente el tipo específico por su compatibilidad con los demás componentes de la composición, particularmente el emulsor utilizado para formar la dispersión del aglutinante. Una emulsión preparada con un emulsor catiónico exigirá un agente tensioactivo catiónico, iniónico o anfotérico. Si la emulsión se prepara con un emulsor iniónico, son compatibles con el mismo los agentes tensioactivos iniónicos, catiónicos o aniónicos. Las emulsiones con un emulsor aniónico serán compatibles con un agente tensioactivo aniónico o iniónico.

En la publicación McCutcheon's Detergens & Emulsifiers, 1974 Annual aparecen listas extensas de agentes tensioactivos apropiados. Los agentes pueden ser aniónicos, catiónicos, iniónicos o anfotéricos y deberán ser compatibles con los demás componentes e inducir las propiedades tensioactivas deseadas.

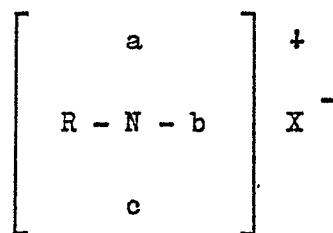
Como ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos citamos: (A) ácidos carboxílicos como los jabones de cadena recta que están contenidos de una forma natural en ácidos grasos, derivados de ácidos grasos de cadena sustituida, ácidos grasos

de cadena ramificada y de átomos impares de carbono, ácidos procedentes de oxidación de parafinas, y ácidos carboxílicos con enlaces intermedios; (B) éteres sulfúricos como el lauril-sulfato sódico, sulfatos de alcohol de sebo y sulfato de alcohol de coco.

5

Como ejemplos de agentes tensioactivos catiónicos citamos: (A) bases de nitrógeno no cuaternario como las aminas sin enlaces intermedios, y (B) bases de nitrógeno cuaternario de la fórmula:

10



15

donde R es alquilo de cadena recta de 12 a 19 átomos de carbono, donde a, b, y c son metilo, etilo o bencilo (no habiendo presentes normalmente más de un grupo bencilos), donde X es alu ro como cloruro, bromuro o ioduro, metilsulfato o etilsulfato y sales de amonio cuaternario como Hyamine 10X (monohidrato de cloruro diisobutilcresoxi etoxietil dimetilbencil amonio).

20

Como ejemplos de agentes tensioactivos iniónicos citamos: Eteres polietilenoxi de alquilfenoles, alcanoles, mercaptanos, ésteres y compuestos de polietilenoxi con enlaces de amida.

25

Los pigmentos en la composición son materiales hidrosolubles que dan opacidad a la película del agente aglutinante y también pueden tener color. El dióxido de titanio, óxido de zinc, talco, sílice o carbonato cálcico son pigmentos que inducen un color blanco a la película. Se utiliza negro de car-

30

bón para una película negra y se utiliza azul ultramarino para una película azul. Otros pigmentos se pueden utilizar para obtener películas de otros colores.

5 Para obtener composiciones con la consistencia deseada, se puede añadir cualquier agente espesador compatible con el sistema. Algunos agentes orgánicos útiles son: Almidón, carboximetilcelulosa sódica, hidroxietilo, celulosa, metocel y polímeros hidrosolubles como el polímero de carboxivinilo (Carbopols de B. F. Goodrich Chemical Company) y son gomas de 10 Xantano. También son eficaces los materiales coloidales inorgánicos como el Veegum (silicatos de magnesio aluminio fabricados por R. T. Vanderbilt).

15 La composición puede contener también un material para controlar el desarrollo de moho y hongos. Este material puede ser del tipo fenólico como el o-fenilfenol, del tipo catiónico representado por las sales de amonio cuaternario, u otros materiales comúnmente conocidos que son eficaces contra estos organismos.

20 El agente aglutinante hidrosoluble o hidrodispersable puede ser cualquier polímero o copolímero que se seque para formar películas hidrosolubles siendo estos compuestos muy conocidos por los expertos en la materia. Los agentes aglutinantes comprenden polímeros de polietileno, polímeros de polistireno, polímeros de poliacrilato, polímeros de acrilato 25 modificados incluyendo polímeros de acrilato metálicos reticulados, derivados de poliéster de aceite de linaza modificado químicamente. Dichos polímeros se suelen vender en mercado como emulsiones acuosas, pero algunos se encuentran también disponibles en formas hidrosolubles. Otros se obtienen como 30 polímeros sólidos. Estos polímeros se pueden preparar en disper

siones por cualquier experto en la materia. Los ejemplos de agentes aglutinantes apropiados se exponen en la tabla siguiente.

T A B L A

	<u>Tipo de polímero</u>	<u>Marca registrada</u>	<u>Emulsor utilizado</u>
5	Polietileno	Polietileno AC629 ⁽¹⁾	Aniónico Catiónico Iniónico
	Acrílico	Rhoplex LC-40 ⁽¹⁾	Aniónico
		" B-505 ⁽¹⁾	Aniónico
10		" B- 74 ⁽¹⁾	Aniónico
		" AC-388 ⁽¹⁾	Aniónico
		" B-60A ⁽¹⁾	Iniónico
	Emulsión acrílica re- ticulada metálica	Rhoplex-505 ⁽¹⁾	Aniónico
	Acetato polivinílico	Vinac 881 ⁽¹⁾	Aniónico
15	Copolímero viniloacrílico	Flexbond 315 ⁽¹⁾	Aniónico
	Copolímeros de anhídrido polivinilmaléico	Gantrez AB169	
	Soluciones de sales de acrilato	Carboset 514	
20	Acrilato - 100 % resina líquida	Carboset 515	
	Derivado de poliéster de aceite de linaza modificado químicamente	Linaqua	
	Copolímero de polietileno-ácido orgánico	AC-540	Aniónico Iniónico Catiónico

(1) Se vende como emulsiones

El Carboset 514 es un ejemplo de polímero hidrofóbico cuya sal de amonio es soluble en agua. Cuando la sal de amonio se utiliza en el producto y el producto se aplica según

30

se indique y se deja secar sobre el enlucido, el amoniaco se evapora y el polímero recupera su forma hidrosoluble dando por resultado la formación de una película hidrosoluble. Uno de los agentes aglutinantes preferibles para utilizarse en la composición es el Rhoplex 505. Este material es un copolímero todo acrílico reticulado con zinc. Al secarse el zinc forma complejos con los grupos de ácido carboxílico sobre el copolímero produciendo una película resistente a la acción del agua. El agente aglutinante en la composición sirve para la adherencia del pigmento. El Polyethylene AC 629 (tipos iniónicos, aniónicos, catiónicos), Rhoplex LC-40 y Flexbond 315 son emulsiones que se secan produciendo películas resistentes a la acción del agua.

Las composiciones pueden contener también agentes de suspensión para evitar que los pigmentos se precipiten de la composición. El agente de suspensión preferible es la hidroxietilcelulosa, aunque otros agentes de suspensión son idóneos como los polímeros de óxido de etileno, silicato de magnesio aluminio, sílice pirógeno, gomas de Xantan y celulosa carboximetilsódica. Las composiciones pueden contener de 0,5 a 10 % en peso, preferiblemente 1 a 5 % en peso, del agente de suspensión.

Las composiciones pueden contener también otros ingredientes para modificar la película del agente aglutinante, como plastificantes y agentes coalescentes como dibutilftalato y metilcarbitol para reducir la fragilidad de la película. Las composiciones pueden contener también pequeñas cantidades de agentes de secantes como naftenato de plomo, naftenato de cobalto y octoato de magnesio y naftenato de manganeso para ayudar a que se cure la película de agente aglutinante.

Las composiciones del invento pueden contener preferiblemente de 0,01 al 10 % en peso del agente tensioactivo tomando como base el peso en seco. Las composiciones pueden contener del 10 al 60 % en peso, tomando como base el peso en seco, del agente aglutinante del pigmento, preferiblemente del 15 al 20 % en peso. La relación de agente aglutinante o resina a pigmento puede ser del orden de 1:5 a 5:1, preferiblemente 1:3 a 3:1.

En los ejemplos siguientes se describen varias modalidades preferibles para ilustrar el invento. No obstante, se comprenderá que el invento no ha de quedar limitado a las modalidades específicas.

EJEMPLOS 1 a 4

Las composiciones de la tabla I se prepararon dispersando los materiales en la cantidad apropiada de agua. Las composiciones se aplicaron al enlucido con una brocha. Las composiciones se dejaron secar durante dos horas y se eliminó el exceso de material de la baldosa con un paño seco. No obstante, aún cuando se deje que el exceso de material permanezca sobre la baldosa hasta el día siguiente, se puede quitar todavía con una esponja húmeda.

T A B L A I

		% En peso			
Componentes	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	
25 Emulsión de polietileno (tipo catiónico) 25 % sólidos (AC 629)	25,0				
Emulsión de polietileno (tipo iniónico) 40 % sólidos (AC 629)		15,6			
30 Emulsión de polímero de ácido acrílico (tipo aniónico) 55 % sólidos (Rhoplex - LC 40)			11,4		

TABLA I (Continuación)

Componentes	% En peso			
	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4
5 Emulsión de copolímero viniloacrílico (tipo aniónico) 50 % sólidos (Flexbond 315)				11,2
Pigmento de dióxido de titanio	10,0	10,0	10,0	10,0
Hidroxietilcelulosa (Natrasol 250H)	0,7	0,4	0,4	0,4
10 Eter de polietilenglicol de un alcohol lineal (Tergitol 15-S-9)	0,2	0,2	0,2	0,2
Cloruro de N-alquildimetilbenzilamónio (40 % C ₁₂ , 50 % C ₁₄ , 10 % C ₁₆) (Hiamina 3500)	0,2			
15 Sal sódica de o-fenilfenol (Dowicide A)		0,6	0,3	0,3
Agua	63,9	73,2	77,7	77,9

20 Todas las composiciones anteriores contienen un 10 % en peso de dióxido de titanio y también todas contienen un bactericida. El agente humectante, Tergitol 15-S-9, es del tipo aniónico. Todas las composiciones eran útiles para renovar la apariencia del enlucido.

EJEMPLOS 5 - 6

25 Se prepararon las composiciones de la Tabla II como en la Tabla I, siendo las composiciones representativas de resinas utilizadas para preparar una película resistente a la acción del agua sobre el enlucido. El agente aglutinante de la resina es un polímero acrílico reticulado con metal y se añaden dibutyleftalato (plastificante) y metilcarbitol (agente coalescente) para reducir la fragilidad de la película formada des-

30

pués de seca.

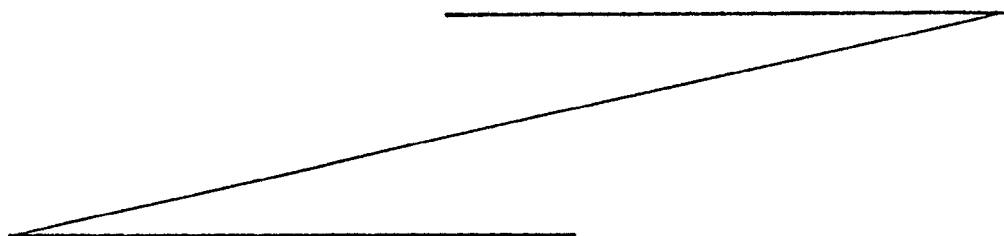
T A B L A II

% En Peso

Componentes	% En Peso	
	Ex 5	Ex 6
Rhoplex 505 - Emulsión de polímero acrílico (emulsionador aniónico) - 40 % sólidos	13,0	20,0
Metilcarbitol	3,4	5,3
FC-128, solución al 0,5 % (agente tensioactivo fluorquímico)	0,5	0,8
Dibutyleftalato	0,8	1,3
Agente de suspensión - hidroxietilcelulosa	0,5	0,5
Pigmento-dióxido de titanio	10,0	10,0
Agua	<u>71,8</u>	<u>62,1</u>
	100,0	100,0

EJEMPLOS 7 - 9

Se prepararon las composiciones de la Tabla III como en la Tabla I y el agente aglutinante era Linaqua que es un derivado de poliéster de aceite de linaza modificado químicamente y agentes copulantes volátiles que se evaporan al secarse. La película pigmentada se depositó sobre el enlucido, siendo resistente a la acción del agua y renovando por lo tanto la apariencia del enlucido. El naftenato de plomo, naftenato de cobalto y octoato de manganeso son agentes desecantes que se añaden para curar el agente aglutinante.

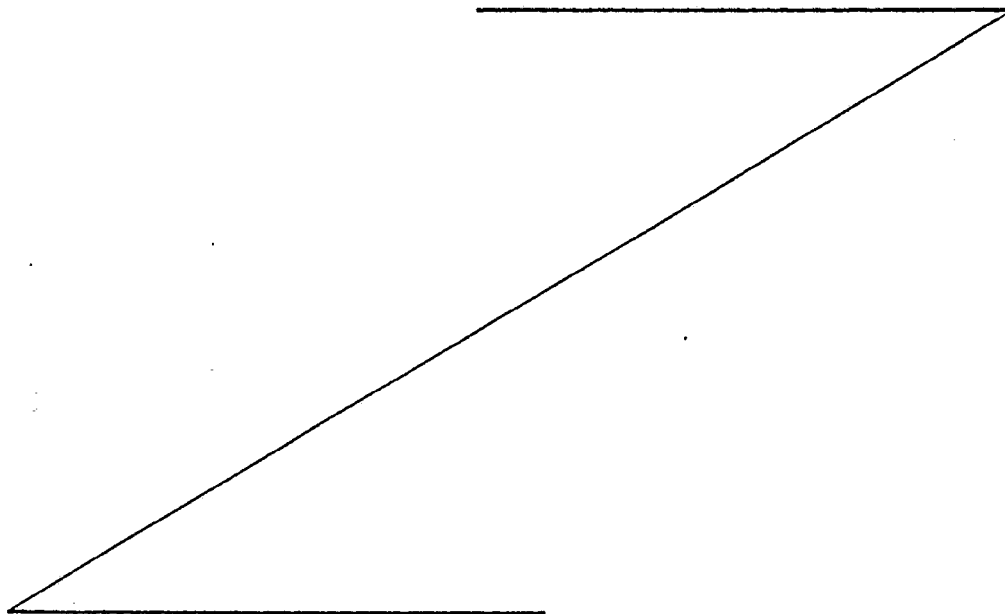


T A B L A III

Componentes		% En peso		
		Ex 7	Ex 8	Ex 9
5	Linaqua, 85 % activa	12,00	12,00	6,00
	Naftenato de plomo (24 % Pb)	0,26	0,26	0,13
	Naftenato de cobalto (6 % Co)	0,10	0,10	0,05
	Octoato de manganeso (6 % Mn)	0,03	0,03	0,02
	Pigmento-dióxido de titanio	24,00	12,00	12,00
10	Agente de suspensión silicato de magnesio B-A-Gel-hidrato	2,10	3,00	3,50
	Tergitol 15-S-9	0,05	0,05	0,05
	Agua	61,46	72,56	78,25

EJEMPLOS 10 a 15

15 Se prepararon las composiciones de la Tabla IV como eb la Tabla I y las composiciones resultantes tenían una buena duración en almacenamiento. Aún cuando se observó una cierta sedimentación del pigmento con algunas de las composiciones, el pigmento se dispersaba fácilmente al agitar las muestras.



T A B L A IV

Componentes	Ex 10	Ex 11	Ex 12	Ex 13	Ex 14	Ex 15
Tergitol 15-S-9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Dowicide A (sal sódica de o-fenilfenol)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Polyox WSRN 205 (polímero de óxido de etileno)			2,0			
Natrasol		0,8				
Veegum K (silicato de magnesio aluminio)	4,0					
Carboxil M (sílice pirógeno)				4,0		
CMC 7H (carboximetilcelulosa sódica)					1,0	
Kelzan (xantán)						1,0
AC-392 (polietileno como una emulsión con un 30 % de sólidos con un emulsionador catiónico)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Dióxido de titanio	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Agua	80,7	83,9	82,7	80,7	83,7	83,7

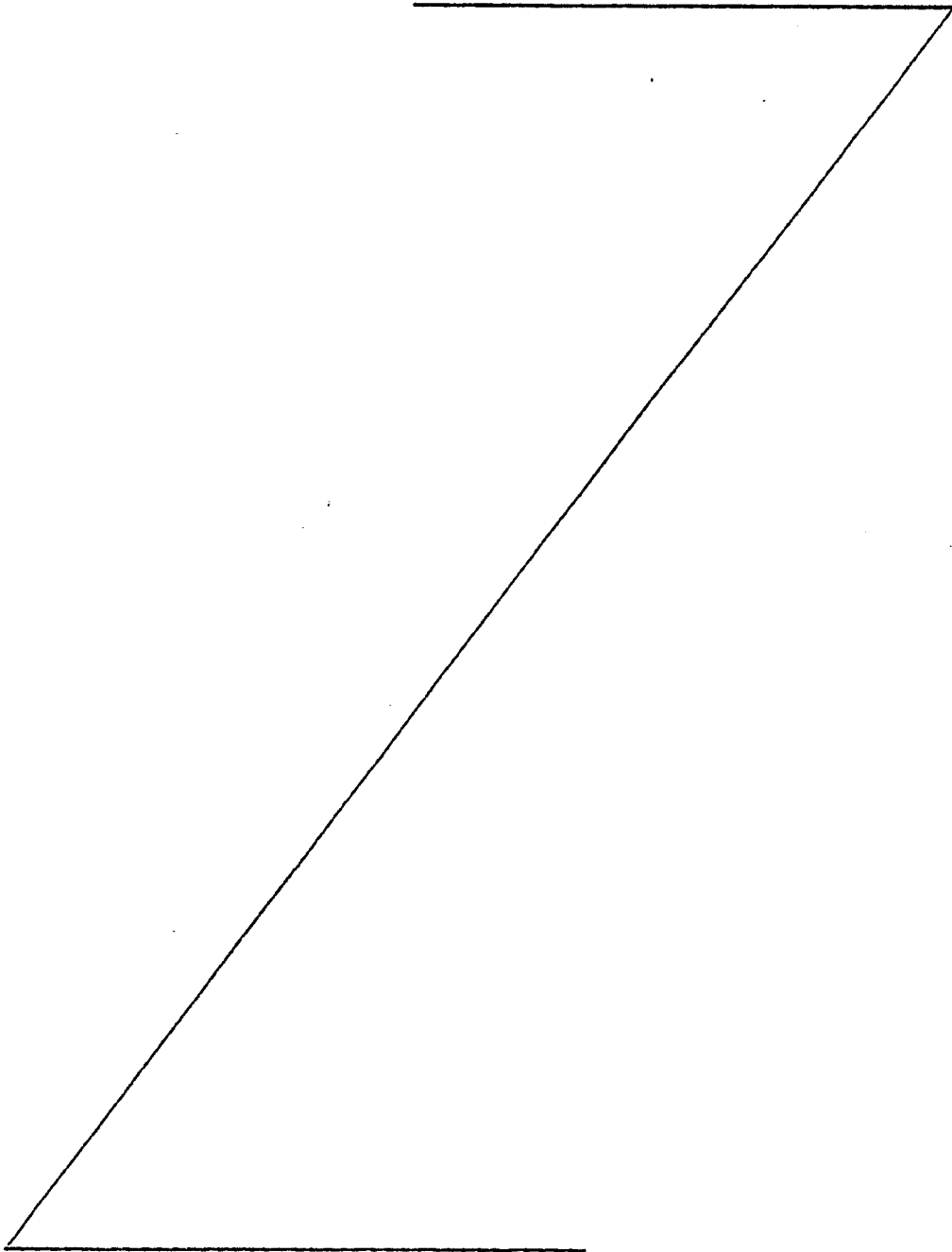
T A B L A IV

Componentes	Ex 10	Ex
Tergitol 15-S-9	0,2	0,
Dowicide A (sal sódica de o-fenilfenol)	0,1	0,
Polyox WSRN 205 (polímero de óxido de etileno)		
Natrasol		0,
Veegum K (silicato de magnesio aluminio)	4,0	
Carboxil M (sílice pirógeno)		
CMC 7H (carboximetilcelulosa sódica)		
Kelzan (xantan)		
AC-392 (polietileno como una emulsión con un 30 % de sólidos con un emulsionador catiónico)	5,0	5,
Dióxido de titanio	10,0	10,
Agua	80,7	83,

10	Ex 11	Ex 12	Ex 13	Ex 14	Ex 15
,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
.		2,0			
0	0,8				
			4,0		
				1,0	
					1,0
0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
7	83,9	82,7	80,7	83,7	83,7

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

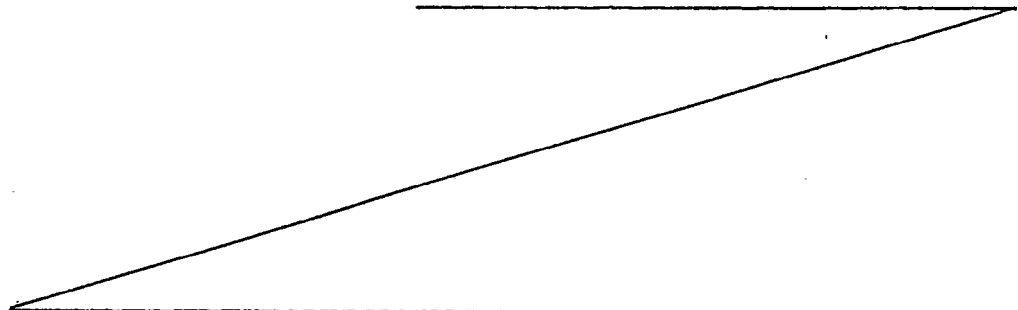
5 1ª.- Procedimiento para renovar superficies de enlucidos, caracterizado porque comprende las etapas de aplicar al enlucido una composición que comprende un agente tensioactivo, un agente aglutinante orgánico hidrosoluble o hidrodispersable que se seca para formar una película resistente a la acción del agua, y un pigmento; permitir que se seque la composición para formar una película resistente al agua del agente aglutinante orgánico sobre el enlucido; y eliminar el exceso de composición del enlucido.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica también un bactericida.

15 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica también un agente de suspensión para el pigmento.

20 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pigmento se elige del grupo consistente en dióxido de titanio, óxido de zinc, talco, sílice, carbonato cálcico, negro de humo y azul ultramarino u otro material colorante.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente tensioactivo se elige del grupo consistente en agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, iniónicos y anfóteros.



6ª.- Procedimiento para renovar superficies de enlucidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid - 6 JUN. 1978

FREDERICK G. SCHWARZMANN

J. M. GOMEZ ASERO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

