



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 057**

51 Int. Cl.:
C08F 292/00 (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)
C08G 83/00 (2006.01)
C09D 151/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05103229 .0**
86 Fecha de presentación : **21.04.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1607421**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.12.2005**

54 Título: **Formulación de barniz con propiedades reológicas mejoradas.**

30 Prioridad: **16.06.2004 DE 10 2004 029 073**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73 Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**
Bennigsenplatz 1
40474 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Christian, Hans-Dieter;**
Behl, Reinhard;
Köhler, Hans-Werner y
Meyer, Jürgen

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Formulación de barniz con propiedades reológicas mejoradas.

5 El presente invento se refiere a formulaciones de barnices, que contienen dióxidos de silicio modificados superficialmente, con mejoradas propiedades técnicas de aplicaciones, y a su utilización.

10 Las formulaciones de barnices, que contienen resinas alquídicas tixótropas, se hicieron cada vez más interesantes para la práctica al final de los años cuarenta. El desarrollo comenzó mediante el recurso de que se confirió una viscosidad extremadamente alta a resinas alquídicas constituidas de una manera normal, con lo cual se alcanzó una cierta tixotropía. Se consiguió un progreso esencial mediante el recurso de que se hicieron reaccionar aceites o resinas alquídicas con unas poliamidas, que se preparaban por condensación de ácido linolénico polimerizado con poliaminas. Las resinas resultantes muestran una tixotropía fuertemente pronunciada, de manera tal que las formulaciones de barnices, que contienen estas resinas, no se derraman junto a las superficies verticales, y por lo tanto no se presenta la temida
15 “formación de cortinas”, y tampoco se escurren a partir de la brocha. Junto a esto, mediante la tixotropía se impide la sedimentación de pigmentos más pesados específicamente. Las mencionadas formulaciones son apropiadas, por lo tanto, para la preparación de esmaltes domésticos, que pueden ser elaborados en particular por personas profanas.

20 Se pueden mezclar resinas alquídicas tixótropas con la mayor parte de las resinas alquídicas normales, largas en aceite, con lo cual se puede ajustar el grado de la tixotropía. Con mucha frecuencia se hace uso de esta posibilidad. Así se hace, por ejemplo, en el caso de la preparación de barnices para construcciones, en los cuales una fuerte tixotropía haría disminuir la igualación y el brillo de los barnices. Además, se pueden utilizar resinas tixótropas para la preparación de barnices con un brillo de cáscara de huevo.

25 Con el fin de aumentar la consistencia de un barniz o de un material de revestimiento, además de apropiados agentes aglutinantes, mezclas de disolventes y eventualmente ciertas proporciones de pigmentos y materiales de carga, se necesitan también espesantes. En sistemas de revestimiento que contienen disolventes, se establece diferencia entre espesantes y agentes de tixotropía. La acción de los espesantes y de los agentes de tixotropía se basa en diferentes efectos (hinchamiento, formación de geles, asociación de micelas, solvatación, formación de estructuras reticulares
30 y/o de otros enlaces de puentes de hidrógeno) y en su coordinación. En sistemas acuosos, la estructura molecular y el peso molecular de los hidrocoloides determinan el grado del espesamiento.

35 Un grupo especial de los espesantes lo constituyen los espesantes asociativos. Éstos se diferencian de las sustancias naturales modificadas y de los espesantes orgánicos totalmente sintéticos por el hecho de que ellos, junto a grupos hidrófilos que confieren solubilidad en agua, también contienen grupos extremos o laterales hidrófobos en la molécula. De esta manera, los espesantes asociativos adquieren un carácter de agente tensioactivo y están capacitados para la formación de micelas. Al contrario que los espesantes que actúan solamente por hinchamiento en la fase acuosa, los espesantes asociativos entran en interacción con las partículas de látex de la dispersión de agente aglutinante y unen a éstas a través de “puentes de micelas”. Es digno de mención en este contexto el hecho de que los espesantes
40 asociativos, a causa de su mayor superficie total, espesan más grandemente a las dispersiones finamente divididas que a las de grano grueso.

45 Por medio de espesantes asociativos, el comportamiento reológico de los sistemas de barnices se puede ajustar de manera tal que, por una parte, el barniz en el estado escasamente cizallado tenga una alta viscosidad, es decir que cuando el barniz ha sido aplicado a una superficie vertical, no aparezca ningún fenómeno de corrimiento (p.ej. la formación de cortinas). Por otra parte, mediante la sollicitación mecánica en el estado fuertemente cizallado se disminuye la viscosidad, es decir que el barniz se hace poco viscoso, y se puede transportar con facilidad a través de una estrecha boquilla, tal como p.ej. al aplicarla mediante una pistola de proyección.

50 Los barnices y esmaltes tienen, además de los componentes precedentemente mencionados, con frecuencia también agentes de mateado preparados por síntesis o que se componen de materiales naturales, los cuales se presentan en forma de partículas finamente divididas, y se emplean en diferentes aplicaciones, tales como p.ej. en revestimientos industriales, en revestimientos de cueros y de materiales plásticos o en tintas de impresión. Los agentes de mateado utilizados en los barnices y esmaltes muestran idealmente las siguientes propiedades: un alto volumen de poros, una
55 estrecha distribución de partículas, un apropiado tamaño de partículas que está adaptado a la respectiva aplicación, y una estrecha distribución de poros. Los ácidos silícicos (ácidos silícicos de precipitación y ácidos silícicos preparados sobre la base de ácidos silícicos pirógenos) y/o los geles de sílice poseen la mayor parte de las propiedades precedentemente mencionadas y, por lo tanto, se emplean usualmente como agentes de mateado.

60 Si los agentes de mateado precedentemente mencionados se emplean en barnices para pintores de brocha y barnices alquídicos tixótropos o en barnices y esmaltes en dispersión, esto tiene con frecuencia el efecto indeseado de que con esto se influye negativamente sobre la acción de los espesantes asociativos y de esta manera se disminuye drásticamente la viscosidad del barniz.

65 Partiendo del estado de la técnica que se ha mencionado precedentemente, por lo tanto, la misión del presente invento consistió en poner a disposición nuevas formulaciones de barnices, en las cuales se supriman, por lo menos parcialmente, las desventajas precedentemente mencionadas. En particular, las formulaciones de barnices conformes

al invento deben presentar mejoradas propiedades técnicas de aplicaciones, tales como por ejemplo mejoradas propiedades reológicas. Además, se debe poner a disposición un procedimiento para la preparación de las formulaciones de barnices conformes al invento.

5 Otras misiones, no mencionadas explícitamente, se establecen a partir de la conexión global de la memoria descriptiva y de los Ejemplos subsiguientes.

De modo sorprendente, se encontró que el problema planteado por esta misión se resuelve mediante las formulaciones de barnices conformes al invento, definidas con mayor detalle en la siguiente memoria descriptiva, así como en
10 las reivindicaciones y en los Ejemplos.

Por lo tanto, un objeto del presente invento son formulaciones de barnices, que contienen por lo menos un dióxido de silicio modificado superficialmente, que están caracterizadas porque

15 - la viscosidad de una formulación de barniz, medida en el estado escasamente cizallado (6 rpm = revoluciones por minuto), después de haber preparado la formulación de barniz, de haber añadido el dióxido de silicio modificado superficialmente y de haber almacenado durante 1 día la formulación acabada de barniz a 23°C y con una humedad relativa (h.r.) de 50%, es más baja en a lo sumo un 40% que la viscosidad de una formulación idéntica de barniz sin dióxido de silicio modificado superficialmente, medida en el estado
20 escasamente cizallado (6 rpm), después de haber preparado la formulación de barniz y de haber almacenado durante 1 día la formulación acabada de barniz a 23°C y con una h.r. de 50%,

- la viscosidad de una formulación de barniz, medida en el estado fuertemente cizallado (60 rpm), después de haber preparado la formulación de barniz, de haber añadido el dióxido de silicio modificado superficialmente y de haber almacenado durante 1 día la formulación acabada de barniz a 23°C y con una h.r. de 50%,
25 es más baja en a lo sumo un 25% que la viscosidad de una formulación idéntica de barniz sin dióxido de silicio modificado superficialmente, medida en el estado fuertemente cizallado (60 rpm), después de haber preparado la formulación de barniz y de haber almacenado durante 1 día la formulación acabada de barniz a 23°C y con una h.r. de 50%.

30 Es además objeto del presente invento la utilización de las formulaciones de barnices conformes al invento como un barniz para construcciones, p.ej. para el revestimiento de partes de edificios, marcos de ventanas, puertas, etc.

35 Con las formulaciones de barnices conformes al invento se ha conseguido por primera vez preparar unas formulaciones de barnices tixótropas o respectivamente viscosas estructuralmente, que contienen dióxidos de silicio, cuyas propiedades reológicas no son influidas negativamente por los dióxidos de silicio.

Además de por los sobresalientes valores de la viscosidad, las formulaciones de barnices conformes al invento se
40 distinguen por

- un buen comportamiento en el estado suspendido,
- una alta eficiencia de mateado,
- 45 • una transparencia aumentada y
- unas buenas resistencias a la rascadura de las superficies de barnices.

50 Por lo tanto, ellas son sobresalientemente apropiadas como barnices para construcciones para el revestimiento de partes de edificios, marcos de ventanas, puertas, etc.

El presente invento se describe seguidamente con detalle, teniéndose que definir primeramente algunos conceptos importantes.

55 Como una formulación de barniz en el sentido del presente invento se han de entender las formulaciones de barnices, que contienen por lo menos un componente polimérico y/o una mezcla de varios componentes poliméricos que se reticulan física o químicamente, por lo menos un disolvente y por lo menos un dióxido de silicio modificado superficialmente. En el caso de las formulaciones de barnices conformes al invento se trata preferiblemente de formulaciones
60 de barnices tixótropas o respectivamente viscosas estructuralmente, en particular barnices para pintores de brocha sobre la base de resinas alquídicas y barnices en dispersión.

Lo que ha de entenderse por el concepto de formulaciones de barnices ajustadas en su tixotropía o respectivamente viscosas estructuralmente, es conocido para un experto en la especialidad, y se puede consultar en trabajos de consulta
65 generales, tal como por ejemplo en el diccionario Römpf Lexikon Chemie, versión 2.0, 1999. Los barnices tixótropos y respectivamente viscosos estructuralmente se distinguen en particular por el hecho de que su viscosidad disminuye bajo la acción de fuerzas mecánicas, pero aumenta de nuevo después de haberse terminado la sollicitación mecánica.

Los dióxidos de silicio en el sentido del presente invento se seleccionan entre el conjunto que se compone de ácidos silícicos de precipitación, ácidos silícicos pirógenos, geles de sílice, ácidos silícicos pirógenos modificados, así como mezclas de los mencionados dióxidos de silicio. Si la superficie de los dióxidos de silicio hubiera sido modificada con por lo menos un polímero, entonces éstos se designan como dióxidos de silicio modificados superficialmente. Como ácidos silícicos, que se habrían preparado sobre la base de ácidos silícicos pirógenos, se entienden en este contexto los ácidos silícicos que se pueden preparar sobre la base de ácidos silícicos pirógenos de acuerdo con el documento de patente alemana DE 24.14.478.

Como modificación superficial ha de entenderse la unión química y/o física de componentes orgánicos a la superficie de las partículas de dióxido de silicio. Es decir que, en el caso de dióxidos de silicio modificados superficialmente, por lo menos una parte de la superficie de por lo menos una parte de las partículas de dióxido de silicio está cubierta con el agente modificador de la superficie.

Un estado escasamente cizallado corresponde a la viscosidad dinámica, que se mide a la temperatura ambiente a 6 rpm mediante un viscosímetro de Haake 6R. Un estado fuertemente cizallado corresponde a la viscosidad dinámica, que se mide a la temperatura ambiente a 60 rpm por medio de un viscosímetro de Haake 6R.

Las formulaciones de barnices conformes al invento contienen por lo menos un dióxido de silicio modificado superficialmente, y están caracterizadas por que

- la viscosidad de la formulación de barniz conforme al invento, medida en el estado escasamente cizallado (6 rpm), después de haber preparado la formulación de barniz, de haber añadido el dióxido de silicio modificado superficialmente y de haber almacenado durante 1 día la formulación acabada de barniz a 23°C y con una h.r. de 50%, es más baja en a lo sumo un 40%, de manera preferida en a lo sumo un 20% y en particular en a lo sumo un 10% que la viscosidad de una formulación idéntica de barniz sin dióxido de silicio modificado superficialmente, medida en el estado escasamente cizallado (6 rpm) después de haber preparado la formulación y de haber almacenado durante 1 día la formulación acabada de barniz a 23°C y con una h.r. de 50%,
- la viscosidad de la formulación de barniz, medida en el estado fuertemente cizallado (60 rpm), después de haber preparado la formulación de barniz, de haber añadido el dióxido de silicio modificado superficialmente y de haber almacenado durante 1 día la formulación acabada de barniz a 23°C y con una h.r. de 50%, es más baja en a lo sumo un 25%, de manera preferida en a lo sumo un 20% y en particular en a lo sumo un 15% que la viscosidad de una formulación idéntica de barniz sin dióxido de silicio modificado superficialmente, medida en el estado fuertemente cizallado (60 rpm), después de haber preparado la formulación de barniz y de haber almacenado durante 1 día la formulación acabada de barniz a 23°C y con una h.r. de 50%.

Las formulaciones de barnices conformes al invento pueden presentar un índice de tixotropía $TI_{6/60} \geq 1.5$, preferiblemente > 2 o respectivamente > 2.4 , en un barniz tixótropo para pintores de brocha, que contiene disolventes, y preferiblemente > 1.6 en un barniz en dispersión acuosa, ajustado en su viscosidad estructural, y contienen por lo menos un dióxido de silicio modificado superficialmente con una proporción de 0,5 - 15% en peso, de manera preferida de 1 - 10% en peso.

Además, pueden estar contenidos uno o varios de los siguientes componentes:

- 5 - 99,5% en peso, de manera preferida 20 - 80% en peso, en particular 35 - 70% en peso, de un componente polimérico o de una mezcla de dos o más componentes poliméricos que se reticulán física o químicamente (= agentes aglutinantes y componentes endurecedores) y/o
- 0 - 80% en peso, de manera preferida 20 - 70% en peso, en particular 30 - 55% en peso de un componente de bajo peso molecular, que actúa como disolvente, o de una mezcla de tales componentes de bajo peso molecular y/o
- 0,1 - 5% en peso, de manera preferida 0,2 - 3% en peso de espesantes asociativos sobre la base de poliuretanos modificados (HEUR) o copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico modificados para ser hidrófobos (HASE).

Junto a los mencionados componentes, las formulaciones de barnices conformes al invento pueden contener todavía otras sustancias coadyuvantes utilizadas usualmente en barnices, tales como p.ej. plastificantes, estabilizadores, mediadores entre fases, pigmentos, sustancias activas superficialmente (tensioactivas), sustancias desecantes, catalizadores, iniciadores, fotosensibilizadores, inhibidores, agentes protectores frente a la luz (fotoprotectores), y agentes de conservación.

Todos los mencionados intervalos preferentes se pueden ajustar de manera independiente unos de otros, habiéndose de prestar atención a que las propiedades especiales de las formulaciones de barnices conformes al invento se consigan mediante una combinación de todos los componentes precedentemente mencionados. En particular, los dióxidos de silicio modificados superficialmente, que se utilizan, tienen una importante influencia sobre las propiedades de las formulaciones de barnices.

Típicas formulaciones de barnices en el sentido del invento, en las que se pueden observar las mencionadas ventajas, son barnices que contienen disolventes, ajustados en su tixotropía, sobre la base de resinas alquídicas, así como barnices y esmaltes en dispersión acuosa, ajustados en su viscosidad estructural, sobre la base de un acrilato, una mezcla de un acrilato y poliuretano o respectivamente sus híbridos. Se trata de manera especialmente preferida de formulaciones de barnices mateados.

Las formulaciones de barnices conformes al invento muestran la ventaja de que su viscosidad apenas es disminuida al actuar pequeñas fuerzas de cizalladura o respectivamente, dependiendo de la elección del dióxido de silicio, incluso es aumentada. Esto conduce a ventajosas propiedades para la elaboración, es decir que las formulaciones de barnices conformes al invento se pueden elaborar de manera sobresaliente con una brocha o con un rodillo, sin que se llegue a un escurrimiento indeseado del barniz. Además, los barnices conformes al invento se adhieren muy bien a paredes verticales, con lo cual se puede evitar la formación de "cortinas".

Junto a las buenas propiedades para la elaboración en el estado débilmente cizallado, las formulaciones de barnices conformes al invento se pueden elaborar sobresalientemente también en el estado fuertemente cizallado, puesto que su viscosidad disminuye muy ampliamente en el caso de una fuerte cizalladura. Esto hace posible por ejemplo la más fácil elaboración de las formulaciones de barnices conformes al invento mediante una pistola de proyección.

Sin estar vinculado a la teoría, la solicitante tiene la opinión de que las propiedades especiales de las formulaciones de barnices conformes al invento han de ser atribuidas al hecho de que las estructuras tixótropas contenidas en el barniz no son destruidas, o son destruidas solo escasamente, mediante los dióxidos de silicio modificados superficialmente, que se utilizan en los barnices conformes al invento. De esta manera, por ejemplo en sistemas acuosos de barnices, la interacción entre el espesante y el agua se perjudica solo escasamente, o incluso no se perjudica, mediante los dióxidos de silicio modificados superficialmente. Como consecuencia, se conservan las propiedades tixótropas.

Las formulaciones de barnices conformes al invento pueden tener como agentes aglutinantes las resinas que son usuales en la tecnología de los barnices y los revestimientos, tal como se han descrito p.ej. en la obra "Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen [Resinas para barnices, química, propiedades y aplicaciones], coordinadores de edición D. Stoye y W. Freitag, editorial Hanser, Munich, Viena 1996". Han de mencionarse a modo de ejemplo, entre otros, los polímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico y sus ésteres, que eventualmente llevan otros grupos funcionales, con otros compuestos olefínicamente insaturados adicionales, tales como p.ej. estireno; poliéter-poliioles, poliéster-poliioles, policarbonato-poliioles, poliuretano-poliioles y resinas epoxídicas, así como también mezclas arbitrarias de estos polímeros, así como "resinas alquídicas" modificadas con ácidos grasos, que se han preparado por policondensación, tal como se describen en la obra de Ullmann, 3ª edición, tomo 11, páginas 334 y siguientes.

De manera preferida, se emplean como componentes poliméricos ciertos compuestos orgánicos, p.ej. poliacrilato-, poliéster-, policaprolactona-, poliéter-, policarbonato-, poliuretano-poliioles y resinas epoxídicas con funciones hidroxilo, así como mezclas arbitrarias de estos polímeros. Como compuestos orgánicos poliméricos especialmente preferidos se emplean poliacrilato- y poliéster-poliioles acuosos o con un contenido de disolventes, o respectivamente exentos de disolventes, así como sus mezclas arbitrarias.

Apropiados poliacrilato-poliioles son copolímeros de monómeros que contienen, entre otros, grupos hidroxilo, con otros monómeros olefínicamente insaturados, tales como p.ej. ésteres de ácido (met)acrílico, estireno, α -metil-estireno, vinil-tolueno, ésteres vinílicos, monoésteres y diésteres alquílicos de los ácidos maleico y fumárico, α -olefinas y otros oligómeros y polímeros insaturados adicionales. Los poliacrilato-poliioles especialmente apropiados tienen un peso molecular medio promediado en peso, determinable mediante una cromatografía de penetrabilidad en gel (con un patrón de poliestireno) de 2.000 a 100.000 g/mol, de manera preferida de 2.500 a 50.000 g/mol y de manera muy especialmente preferida de 3.100 a 40.000 g/mol, una temperatura de transición vítrea TG de -50°C a 100°C, de manera preferida de -40°C a 90°C, y de manera especialmente preferida de -30°C a +80°C, un índice de ácido de < 30 mg de KOH/g, de manera preferida de < 25 mg de KOH/g, así como un contenido de grupos hidroxilo de 0,5 a 14,0.

Como disolventes, las formulaciones de barnices conformes al invento pueden contener disolventes habituales, tales como hidrocarburos aromáticos, alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos, hidrocarburos aromáticos, alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos halogenados parcial o totalmente, alcoholes tales como metanol, etanol, i-propanol, butanol, alcohol bencílico, diacetona-alcohol, ésteres tales como p.ej. acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, éter-ésteres tales como p.ej. acetato de metoxipropilo o acetato de butilglicol, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares tales como dimetil-formamida y agua así como mezclas de ellos.

Si estos disolventes se emplean como medio dispersante para las formulaciones de barnices conformes al invento, se pueden añadir estas otras sustancias adicionales. Son preferidas en este contexto las sustancias que también están previstas para la posterior o utilización ulterior o que mejoran la desaglomeración y respectivamente la estabilidad de los materiales desaglomerados, p.ej. resinas o aditivos dispersantes. Se prefieren los compuestos orgánicos oligoméricos o poliméricos, tales como p.ej. las resinas y agentes aglutinantes habituales en la tecnología de los barnices y de los revestimientos, que se han expuesto más arriba.

Como agentes espesantes que actúan asociativamente, las formulaciones de barnices conformes al invento pueden contener copolímeros de ácido (met)acrílico modificados para ser hidrófobos (HASE = del inglés Hydrophobically

modified Alkali Swellable Emulsions = emulsiones hinchables con álcalis, modificadas para ser hidrófobas). Estos productos se pueden componer químicamente de tres bloques:

- a) monómeros hidrófobos, p.ej. ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico
- b) monómeros hidrófobos, p.ej. acrilato de etilo, acrilato de butilo así como los metacrilatos de metilo, de butilo y de isobutilo,
- c) monómeros asociativos, p.ej. metil vinil éter, de por lo menos ocho átomos de carbono.

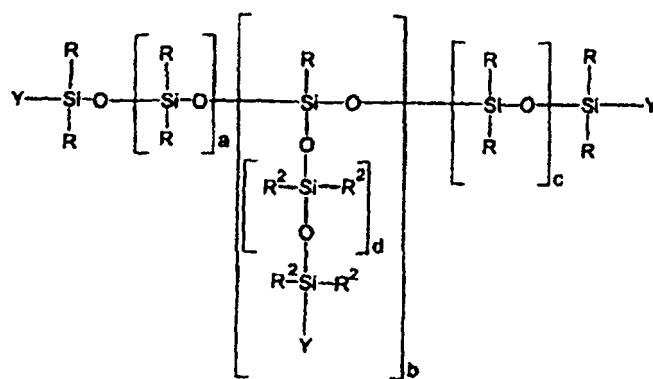
Además, también se pueden incorporar los denominados espesantes de poliuretanos (HEUR = hydrophobically modified ethyleneoxideurethane = óxidos de etileno - uretanos modificados para ser hidrófobos) en las formulaciones de barnices conformes al invento para la formación de una viscosidad fuertemente pseudoplástica (estructuralmente viscosa / tixótrona). Estos espesantes sintéticos se basan en poliuretanos solubles en agua con un peso molecular relativamente bajo de aproximadamente 8.000-70.000 g/mol. Los polímeros de poliuretanos se forman mediante reacción de, por regla general, diisocianatos con dioles y componentes hidrófobos de bloqueo. Posibles componentes hidrófobos de bloqueo pueden ser radicales tales como: oleílo, estearilo, dodecilpropilo, octadecilo, hexadecilo y nonilfenol. Tales espesantes con poliuretanos pueden tener una estructura polimérica tanto lineal como también con forma de peine.

En el caso de los segmentos hidrófilos de los espesantes asociativos, se trata por regla general de poliéteres o poliésteres. A modo de ejemplo se mencionan en este contexto poliésteres de ácido maleico y de etilenglicol, así como poliéteres, tales como por ejemplo un poli(etilenglicol) o derivados de poli-(etilen-glicoles). Posibles diisocianatos son p.ej. isoforona-diisocianato (IPDI), tolueno-diisocianato (TDI) y hexametileno-diisocianato (HMDI).

Como otro componente adicional, las formulaciones de barnices conformes al invento contienen especiales dióxidos de silicio modificados superficialmente. En el caso de los mencionados dióxidos de silicio se trata de ácidos silícicos de precipitación, ácidos silícicos pirógenos, geles de sílice o ácidos silícicos preparados a partir de ácidos silícicos pirógenos, cuya superficie había sido modificada con polímeros. La elección de los apropiados ácidos silícicos modificados superficialmente tiene una influencia decisiva sobre las propiedades de la formulación de barniz.

Son preferidas por lo tanto formulaciones de barnices, que contienen por lo menos un dióxido de silicio, cuya superficie había sido tratada con por lo menos un poliorganosiloxano y/o un poliorganosiloxano modificado. En particular se trata en este contexto de dióxidos de silicio, cuya superficie había sido modificada con poliorganosiloxanos o polialcoxiloxanos modificados con poliéteres y acrilatos y respectivamente poliácrilatos.

En una forma preferida de realización, la formulación de barniz conforme al invento contiene dióxidos de silicio, cuya superficie había sido modificada con poliorganosiloxanos que tienen la siguiente estructura general

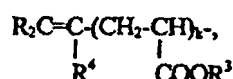


siendo

$Y = -OH, -OR$ o

$Y = H_5C_2-O-(C_2H_4O)_m-, H_7C_3-O-(C_3H_6O)_m-$ o

$Y =$



R = alquilo, en particular metilo o etilo,

R² = alquilo o H,

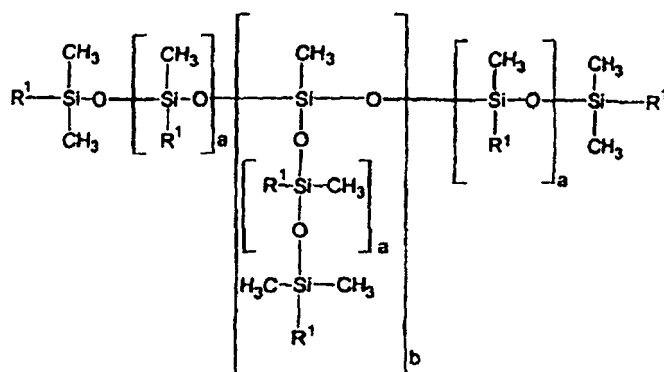
R³ = alquilo,

R⁴ = H o alquilo,

a = 0-100, b = 0-100, c = 0-100, d = 0-100,

m = 0-100 y k = 0-100.

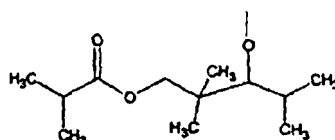
En una forma preferida adicional de realización, la formulación de barniz conforme al invento contiene dióxidos de silicio, cuya superficie había sido modificada con un poliorganosiloxano que tiene la siguiente estructura general:



siendo

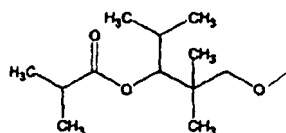
R¹ = un radical metilo o

R¹ =



y/o

R¹ =



y siendo la suma de las unidades a = de 0 a 100, siendo la suma de las unidades b = de 0 a 15, realizándose, en el caso de los radicales R¹, que la relación de radicales metilo a alcoxi es menor que 50:1 y b es > 1 cuando a es = 0 y a es > 5 cuando b = 0. Datos más detallados, en particular para la preparación de estos poliorgano-siloxanos se pueden tomar del documento de solicitud de patente alemana DE 36.27.782 A1. El contenido de esta solicitud de patente es asimismo objeto de la presente solicitud.

En conexión con los poliorganosiloxanos precedentemente mencionados, como un radical alquilo se han de entender radicales alquilo lineales o ramificados con 1 a 100 átomos de C, de manera preferida 1 a 25, de manera especialmente preferida 1 a 10 átomos de C, así como radicales cicloalquilo con 1 a 15 átomos de C. Los radicales alquilo pueden contener uno o varios enlaces dobles o triples, y algunos átomos individuales pueden ser reemplazados por heteroátomos, tales como O, N o S.

ES 2 292 057 T3

Los dióxidos de silicio modificados superficialmente, que se emplean en las formulaciones de barnices conformes al invento, pueden tener, independientemente unos de otros, uno o varios de los siguientes parámetros físico-químicos.

5 Contenido de carbono 0,5 - 30%, de manera preferida
1 1 - 20%, en particular 2 - 10%

DBP (anhidro): 100 - 600 g/100 g, de manera preferida
10 200 - 450 g/100 g, en particular
250 - 380 g/100 g

Tamaño medio de partículas d_{50} : 0,5 - 50 μm ,
15 de manera preferida 1 - 30 μm ,
en particular 2 - 20 μm

20 Valor del pH < 8.

Los dióxidos de silicio modificados superficialmente, que se han descrito precedentemente y están contenidos en las formulaciones de barnices conformes al invento, pueden ser preparados mediante un tratamiento superficial de dióxidos de silicio, que son usuales en el comercio o que se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos, con los polímeros que se han mencionado precedentemente. El tratamiento superficial puede efectuarse en tal contexto de acuerdo con métodos de por sí conocidos.

Por ejemplo, es posible mezclar dióxidos de silicio usuales en el comercio, p.ej. agentes de mateado de la entidad Grace (Syloid ED 2, Syloid ED 3, Syloid ED 5, Syloid C 805, Syloid C 807, Syloid C 809, Syloid C 812), agentes de mateado de la entidad Ineos (HP 260, HP 270, HP 285, HP 39, HP 395) o agentes de mateado de la entidad Silysia (Sylysia 350, Sylysia 370, Sylysia 270) o agentes de mateado de la entidad Degussa AG, con uno de los polímeros precedentemente mencionados, y cubrirlos a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada.

Además, es posible realizar el cubrimiento del ácido silícico con el polímero durante la preparación del ácido silícico. Así, el polímero se puede añadir p.ej. a la suspensión de precipitación del dióxido de silicio. Sin embargo, también es posible incorporar por atomización el dióxido conjuntamente con el polímero en un secador por atomización y llevar a cabo la modificación superficial durante la desecación. Finalmente, también es posible realizar el cubrimiento del dióxido de silicio después de la desecación, p.ej. durante la molienda del ácido silícico. Tal como ya se ha señalado, procedimientos para la modificación de dióxidos de silicio son conocidos por un experto en la especialidad o respectivamente se pueden modificar con facilidad procedimientos conocidos mediante el empleo de los correspondientes polímeros. Así, no constituyen una totalidad las variantes de procedimiento enumeradas con anterioridad. Es posible llevar a cabo la modificación superficial de acuerdo con otros procedimientos. Detalles acerca de procedimientos de modificación superficial aplicables correspondientemente, se pueden tomar del documento de solicitud de patente europea EP 1.281.733 A1. El contenido de esta solicitud está incluido por consiguiente expresamente en el objeto de la memoria descriptiva de la presente solicitud.

Dióxidos de silicio modificados superficialmente, especialmente preferidos, se describen en el documento de solicitud de patente PCT/EP03/12380, así como en la solicitud de patente alemana con el número 0.2004. 012.090.0. Por consiguiente, el contenido de estas solicitudes de patentes se incluye por la presente expresamente en el contenido del invento.

Las formulaciones de barnices conformes al invento se utilizan preferiblemente como barnices para construcciones con el fin de revestir partes de edificios, marcos de puertas y de ventanas.

55 *Métodos de medición*

Los datos físicos y químicos de las formulaciones de barnices conformes al invento y de los dióxidos de silicio empleados en ellas, se determinan con los siguientes métodos:

60 *Determinación de la densidad apisonada*

La determinación de la densidad apisonada se efectúa apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-11. Una cantidad definida de una muestra, no tamizada previamente, se carga en un cilindro de vidrio graduado y mediante un aparato medidor del volumen apisonado se somete a un número determinado de apisonamientos. Durante el apisonamiento, la muestra se consolida y densifica. Como resultado del examen realizado, se obtiene la densidad apisonada.

Las mediciones se llevan a cabo en un medidor del volumen apisonado provisto de un contador, de la entidad Engelsmann, Ludwigshafen, tipo STAV 2003.

ES 2 292 057 T3

Primeramente, un cilindro de vidrio con una capacidad de 250 ml se tara en una báscula de precisión. A continuación, se introducen en el cilindro de medición tarado, con ayuda de un embudo para polvos, 250 ml del dióxido de silicio, de tal manera que no se forme ningún espacio vacío. A continuación, la cantidad de la muestra se pesa con una precisión de 0,01 g. Después de esto, se golpea ligeramente en el cilindro, de manera tal que quede horizontal la superficie del polvo en el cilindro. El cilindro de medición se introduce en el soporte para cilindros de medición del medidor del volumen apisonado y se apisona 1.250 veces. El volumen de la muestra apisonada se lee con una precisión de 1 ml después de una pasada de apisonamiento.

La densidad apisonada $D(t)$ se calcula de la siguiente manera:

$$D(t) = m * 1000 / V$$

con:

$D(t)$: densidad apisonada en g/l

V : volumen del dióxido de silicio después del apisonamiento, en ml

m : masa del dióxido de silicio en g.

Determinación de la pérdida por desecación (TV)

La humedad o también pérdida por desecación (TV) de dióxidos de silicio se determina apoyándose en la norma ISO 787-2 después de una desecación durante 2 horas a 105°C. Esta pérdida por desecación se compone predominantemente de humedad de agua.

En un vaso seco de precipitados se pesan de entrada con una precisión de 0,1 mg en una báscula de precisión (Satorius LC621 S) 10 g del dióxido de silicio pulverulento (pesaje de entrada E). El vaso de precipitados se cubre con una lámina de aluminio, en la que están perforados varios agujeros (0,1 mm). El vaso de precipitados cubierto de esta manera se seca durante 2 h a 105°C en un armario de desecación. A continuación, el vaso caliente de precipitados se enfría en un aparato desecador a través de unos medios de desecación durante por lo menos una hora a la temperatura ambiente.

El vaso de precipitados, con el fin de determinar el pesaje de salida A, se pesa con una precisión de 0,1 mg en la báscula de precisión. Se determina la humedad (TV) en % de acuerdo con

$$TV = (1 - A / E) * 100,$$

significando A = pesaje de salida en g y E pesaje de entrada en g.

Determinación de la pérdida por calcinación (GV)

De acuerdo con este método se determina la pérdida de peso de dióxidos de silicio apoyándose en la norma DIN EN ISO 3262-1 a 1.000°C. A esta temperatura se separan el agua combinada física y químicamente así como otros componentes volátiles. La humedad (TV) de la muestra examinada se determina de acuerdo con el método, descrito con anterioridad “determinación de la pérdida por desecación” apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-2.

0,5 g del dióxido de silicio se pesan con una precisión de 0,1 mg e introducen en un crisol de porcelana tarado, previamente calcinado (pesaje de entrada E). La muestra se calienta durante 2 h a $1.000 \pm 50^\circ\text{C}$ en un horno de mufla. A continuación, el crisol de porcelana se enfría a la temperatura ambiente en un armario de desecación con gel de sílice como agente de desecación. El pesaje de salida A se determina gravimétricamente.

Se obtiene la pérdida por calcinación GV en % según

$$GV = (1 - A / F) * 100.$$

F es el pesaje de entrada corregido en g, referido a la sustancia seca, y se calcula de acuerdo con

$$F = E * (1 - TV / 100).$$

En los cálculos, A significa = el pesaje de salida en g, E significa = el pesaje de entrada en g y TV significa = la pérdida por desecación en %.

ES 2 292 057 T3

Determinación del contenido de carbono (C%)

La determinación de contenido de carbono de dióxidos de silicio se efectúa con el aparato “C-mat 500” (de la entidad Ströhlein Instruments). Las muestras se atemperan a aproximadamente 1.350°C y el carbono se oxida mediante una corriente de oxígeno para formar CO₂. El CO₂ se mide en una celda de infrarrojos.

En los casos de las mediciones se distingue si el contenido de carbono es mayor o menor que 1 por ciento. Si el contenido de carbono de las muestras homogéneas de ácido silicio está situado por encima de 1 por ciento, se mide en el intervalo “alto” del aparato, si él está situado por debajo de 1 por ciento, se mide en el intervalo “bajo”.

Primeramente se mide la muestra testigo. Para esto sobre una navetilla de porcelana calcinada y enfriada a la temperatura ambiente se pesan 0,14-0,18 g de la muestra testigo e introducen en una báscula analítica. Al manipular la tecla de puesta en marcha se arrastra y traspasa el peso, puesto que la báscula está acoplada con el “C-mat”. La navetilla debe ser desplazada en el transcurso de 30 segundos al centro del tubo de combustión. Después de haberse terminado la combustión, el valor medido se convierte en impulsos y se evalúa por el ordenador calculador. Se llevan a cabo por lo menos 3 determinaciones (según la coincidencia). Eventualmente el factor del aparato se debe ajustar nuevamente (para detalles, véanse las instrucciones de manipulación del “C-mat 500”, de la entidad Ströhlein Instruments). Este factor se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula

$$\text{Factor} = \frac{\text{valor nominal (patrón)} * \text{pesaje de entrada (patrón) en g} * 10^8}{\text{impulsos}}$$

A continuación se miden los dióxidos de silicio. El pesaje de entrada es de 0,04 - 0,05 g. La navetilla de porcelana se cubre con una tapa de porcelana. En el caso de unas desviaciones > 0,005% se llevan a cabo más mediciones y se calcula el valor medio.

La manipulación del “C-mat 500” se ha tomado de las instrucciones de manipulación de la entidad Ströhlein Instruments.

El contenido de carbono se calcula de la siguiente manera y se indica en la unidad %:

$$\text{Contenido de carbono} = (1 * F * 10^{-8}) / E$$

1 = impulso

F = factor

E = pesaje de entrada en g.

Determinación del valor de pH (pH)

El procedimiento apoyado en la norma DIN EN ISO 787-9 sirve para la determinación del valor del pH de una suspensión acuosa de dióxidos de silicio a 20°C.

Antes de la realización de la medición del pH, hay que calibrar el aparato medidor del pH (de la entidad Knick, tipo: 766 pH-metro Calimatic con un sensor de la temperatura) y el electrodo de pH (cadena de medición de una varilla de la entidad Schott, tipo N7680) mediante utilización de las soluciones tamponadoras a 20°C. La función de calibración ha de escogerse de tal manera que las dos soluciones tamponadoras utilizadas incluyan el esperado valor de pH de la muestra (soluciones tamponadoras con pH 4,00 y 7,00, pH 7,00 y pH 9,00 y eventualmente pH 7,00 y 12,00).

5,00 g del dióxido de silicio pulverulento, con un contenido de humedad de $4 \pm 2\%$, se pesan en una báscula de precisión con una precisión de 0,01 g y se introducen en una botella de vidrio de boca ancha, previamente tarada. Se completa hasta la marcación de 100 ml con agua desionizada, fría a 20°C. Si las muestras examinadas no fuesen suficientemente mojables con agua entonces se completa hasta la marcación de 100 ml con 50,0 ml de metanol p.a. (analíticamente puro) y con 50,0 ml de agua desionizada.

A continuación, la suspensión se agita en el recipiente cerrado, durante un período de tiempo de 5 minutos, mediante una máquina sacudidora (de la entidad Gerhardt, modelo LS10, 55 W, etapa 7) a 20°C. La medición del valor del pH se efectúa directamente a continuación. Para esto, el electrodo se lava primeramente con agua desionizada, y seguidamente con una parte de la suspensión, y a continuación se sumerge en la suspensión. Después de la adición de un pez imantado (en alemán Magnetfisch) a la suspensión, se lleva a cabo la medición del pH a una velocidad constante de agitación con una ligera formación de trombos de la suspensión. Cuando el medidor del pH indica un valor constante, se lee el valor del pH en el indicador.

ES 2 292 057 T3

Determinación de la absorción de DBP (DBP)

La absorción de DBP (índice de DBP), que es una medida de la capacidad de absorción de dióxidos de silicio, se determina, apoyándose en la norma DIN 53601, de la siguiente manera:

12,50 g del dióxido de silicio pulverulento (con un contenido de humedad de $4 \pm 2\%$) se añaden a la cámara del amasador (artículo número 279061) del absortómetro (aparato medidor de la absorción) de Brabender "E" (sin amortiguación del filtro de salida del sensor captador de momentos de torsión). Mediando constante mezcladura (velocidad de rotación de las paletas del amasador 125 rpm) se añade a la mezcla gota a gota a la temperatura ambiente, a través del aparato dosificador "Dosimat Brabender T 90/50", ftalato de dibutilo (= DBP) con una velocidad de 4 ml/min. La introducción por mezcladura se efectúa con un consumo de fuerza solamente pequeño y se vigila con ayuda del indicador digital. Hacia el final de la determinación la mezcla se vuelve pastosa, lo cual se indica mediante una pendiente subida del consumo de fuerza. En el caso de una indicación de 600 dígitos (momento de torsión de 0,6 Nm) mediante un contacto eléctrico se desconectan tanto el amasador como también la adición dosificada de DBP. El motor sincrónico para la aportación de DBP está acoplado con un dispositivo contador digital, de manera tal que se puede leer el consumo de DBP en ml.

La absorción de DBP se indica en g/100 g y se calcula con ayuda de la siguiente fórmula:

$$\text{DBP} = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{\text{g}}{100 \text{ g}} + K$$

con

DBP = absorción de DBP en g/100 g

V = consumo de DBP en ml

D = densidad del DBP en g/ml (1,047 g/ml a 20°C)

E = pesaje de entrada de dióxido de silicio en g

K = valor de corrección según la tabla de corrección de humedades en g/100 g.

La absorción de DBP es definida para dióxidos de silicio secados y anhidros. En el caso de utilizarse dióxidos de silicio húmedos, hay que tomar en cuenta el valor de corrección K para el cálculo de la absorción de DBP. Este valor se puede determinar con ayuda de la siguiente tabla de corrección de la humedad, p.ej. un contenido de agua del dióxido de silicio de 5,8% significaría una adición de 33 g/100 g para la absorción de DBP. La humedad del dióxido de silicio se determina de acuerdo con el método descrito de "determinación de la pérdida por desecación".

Tabla de corrección de humedades para la absorción de ftalato de dibutilo - anhidro -

% de agua	.% de agua				
	0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

ES 2 292 057 T3

Determinación de la viscosidad de barnices y esmaltes

La adición de dióxidos de silicio a un barniz puede influir sobre la viscosidad de éstos. El barniz que se ha de examinar se prepara de un modo correspondiente a la respectiva receta de preparación. Después de un correspondiente período de tiempo de almacenamiento (1 día, 10 días y/o 14 días) se cargan 80 ml del barniz en un recipiente con una capacidad de 100 ml (diámetro 45 mm). Se deja que el barniz se ventile durante 2 h. Poco antes del comienzo de la medición, se conecta el viscosímetro (Haake Viskosimeter 6^R), se lleva a cabo el ensayo automático propio y se ajustan en el aparato el tamaño del husillo y el número de revoluciones. Para la determinación de la viscosidad dinámica del barniz se escogen los siguientes ajustes.

Ajuste	Cantidad de barniz	Tamaño/diámetro del recipiente	Tamaño del husillo	Número de revoluciones
1	80 ml	100 ml / 45 mm	R 6	6 rpm
2	80 ml	100 ml / 45 mm	R 6	60 rpm

El husillo (R6) se introduce en el viscosímetro y se sumerge dentro del barniz hasta la marcación situada junto al vástago del husillo. Se pone en marcha el viscosímetro. Se deja que el husillo gire durante 2 min en el barniz y luego se lee el valor de medición para el ajuste 1). Después de esto se deja que el husillo gire en el barniz durante otros 2 minutos y finalmente se lee el valor de medición para el ajuste 2. Las preparaciones previas y la medición se llevan a cabo a 23°C y con una h.r. de 50%. El índice de isotropía TI 6/60 se calcula de la siguiente manera:

$$TI\ 6\ /\ 60 = \frac{\text{Viscosidad dinámica a 6 rpm}}{\text{Viscosidad dinámica a 60 rpm}}$$

Determinación del valor de reflectómetro a 60° y 85°

La influencia sobre la capacidad de reflexión mediante una deliberada asperización de las superficies de películas de barniz es la propiedad sobresaliente de los agentes de mateado sobre la base de SiO₂. Por consiguiente, el valor del reflectómetro es un importante criterio para la caracterización de películas mateadas de barnices.

Una premisa para la medición es que las superficies de la película de barniz que se han de medir han de ser planas, limpias y endurecidas.

La medición se ha de llevar a cabo en por lo menos 3 sitios representativos de la muestra mediante un reflectómetro con una geometría de medición de acuerdo con la norma DIN 67530 (p.ej. Haze-gloss, BYK-Instruments). Si se consiguen unas desviaciones demasiado grandes de las mediciones individuales, por regla general debería efectuarse una medición renovada en sitios representativos o se debería aumentar a > 3 el número de las mediciones individuales. En el haze-gloss de BYK se indica en el monitor presentador visual la desviación típica de las mediciones. Si la desviación típica s es > 0,5, se ha de recomendar la realización de las medidas antes mencionadas. El valor medio se ha de indicar con una precisión de 1 lugar decimal.

En el caso de la caracterización de superficies de películas de barniz mateadas, se ha acreditado medir con la geometría de medición a 60° y a 85°. Desviándose de la norma DIN 67530 se determinan por lo tanto los valores de reflectómetro de superficies de películas de barniz mateadas con ambas geometrías de medición.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos deben explicar el invento con mayor detalle, sin limitar su alcance.

Para las investigaciones técnicas de aplicaciones seguidamente descritas, se utilizan los siguientes dióxidos de silicio.

Dióxidos de silicio del estado de la técnica

Dióxido de silicio 1: Acematt TS 100 (entidad Degussa AG)

Dióxido de silicio 2: Acematt HK 400 (entidad Degussa AG)

Dióxido de silicio 3: Acematt OK 412 (entidad Degussa AG)

ES 2 292 057 T3

Dióxidos de silicio modificados superficialmente, conformes al invento

Dióxido de silicio 4

Se prepara a partir del ácido silícico pirógeno hidrófilo (Aerosil 300) con las siguientes propiedades físico-químicas:

Superficie específica según BET [m ² /g]:	290,0
Valor del pH	4,2
Densidad apisonada [g/l]	35
Pérdida por desecación [%]	0,8
DBP, anhidro [g/100 g]	305,0
Contenido de C [%]:	0

y del agente de revestimiento (TEGO Foamex 845, de la entidad TEGO GmbH), que es una emulsión de un polisiloxano que tiene las siguientes propiedades físico-químicas:

Forma:	líquido tixótropo
Color:	blanco
Olor:	débil olor propio
Temperatura de ebullición:	aprox. 100°C
Densidad:	aprox. 1 g/cm ³ (a 20°C)
Solubilidad en agua:	miscible
Valor del pH:	5-8 (a 20°C en el original)

El agente de revestimiento (TEGO Foamex 845, de la entidad TEGO GmbH), se compone de 656,4 g de una emulsión acuosa de un polisiloxano, que se diluye con 210 g de agua. El valor del pH del agente de revestimiento se ajusta a un pH de 11,3 por medio de la adición de NH₄OH. Sobre 2 kg del ácido silícico pirógeno se aplican por atomización con una boquilla para dos sustancias 0,865 kg del agente de revestimiento a la temperatura ambiente. Como recipiente de mezcladura se utiliza un mezclador de reja de arado. La pérdida por desecación del material mojado de esta manera está situada en 24,4%.

En un molino con chorros de gas se muele el material mojado (caudal: 7 kg/h) y a continuación se seca durante 13 h a 120°C.

Dióxidos de silicio 5 y 6

Se preparan de la siguiente manera:

Un ácido silícico de precipitación se prepara de una manera análoga a la del documento DE 1.767.332. Para esto, dentro de un recipiente para precipitación 1201 calentable, provisto de un equipo de agitación, se disponen previamente 80 l de agua y se ajustan con 5,5 l de un vidrio soluble (densidad = 1,346 g/l, contenido de SiO₂ = 27,3%, contenido de Na₂O = 7,9%) a un índice de álcali de 20. La carga previa se calienta a 85°C. A esta temperatura se lleva a cabo la precipitación total. Después de esto se añaden dosificadamente de manera paralela vidrio soluble con una velocidad de adición dosificada de 207 ml/min y ácido sulfúrico (50%) con una velocidad de dosificación de 45 ml/min, de tal manera que no se modifique el índice de álcali. A partir del minuto 30 se conecta un equipo de cizalladura, que cizalla a la suspensión de precipitación durante la precipitación ulterior de una manera tan intensa, que al final de la precipitación se alcanza una distribución de partículas de d₅₀ = 7 µm. Después del minuto 45 se interrumpe durante 30 min la adición dosificada de vidrio soluble y de ácido sulfúrico durante 30 min. Después de esto se conecta la aportación de vidrio soluble y de ácido sulfúrico, y éstos se añaden dosificadamente con la misma velocidad que arriba se señala. Después de otros 45 min adicionales se desconecta la adición dosificada de vidrio

ES 2 292 057 T3

soluble y se añade dosificadamente ácido sulfúrico durante tanto tiempo hasta que se alcance un pH de 3,5. Después de esto está terminada la precipitación.

A continuación se añaden de una sola vez a la suspensión de ácido silícico 1,25 kg (para el dióxido de silicio 5) o respectivamente 2,5 kg (para el dióxido de silicio 6) de una emulsión de poliorganosiloxano (TEGO Foamex 845, entidad TEGO GmbH) y se sigue agitando a una temperatura elevada de 60°C durante un período de tiempo de 30 min. A continuación el ácido silícico revestido de esta manera se separa por filtración, se lava, se seca, se muele y se tamiza análogamente a como en el documento DE 17.67.332.

Los dióxidos de silicio 1-6 tienen los parámetros físicos y químicos siguientes expuestos en la Tabla 1:

TABLA 1

	Modificador orgánico	Densidad apisonada g/l	TV %	GV %	C% %	pH	DBP (anhidro) g/100 g
Dióxido de silicio 1 (estado de la técnica)	-	39	2,3	2,4	0	6,2	397
Dióxido de silicio 2 (estado de la técnica)	-	134	6,2	4,5	-	6,4	275
Dióxido de silicio 3 (estado de la técnica)	cera de PE	136	4,7	10,8	5,2	6,1	265
Dióxido de silicio 4 (conforme al invento)	polisiloxano	24	1,6	4,9	3,0	6,5	341 ¹⁾
Dióxido de silicio 5 (conforme al invento)	polisiloxano	129	4,1	5,5	2,1	6,3	288
Dióxido de silicio 6 (conforme al invento)	polisiloxano	131	3,5	10,2	6,3	7,5	278

¹⁾ DBP (original) = 326 g/100 g

Ejemplo 1

Resultados técnicos de aplicaciones en un barniz para pintores de brocha, que contiene disolventes, ajustado en su tixotropía

Se prepara un barniz de un modo correspondiente a la receta 1. Para esto, los materiales en bruto de las partidas 1 hasta 4 se disponen previamente en un recipiente de acero inoxidable con una capacidad de 5 l y se dispersan a 2.000 rpm durante 5 min con un disco disolventador (diámetro 75 mm). Después de esto se efectúa la adición de las partidas 5 y 6. Se dispersa renovadamente con los mismos ajustes. Se añade la partida 7 y se dispersa igual que antes, de manera tal que resulta una mezcla homogénea. A continuación se deja que el barniz se ventile. 100 g de la tanda de barniz previamente preparada se transfiere a un vaso de PE con una capacidad de 350 ml y el dióxido de silicio se añade. Con un aparato disolventador usual en la industria de los barnices y habitual (diámetro 45 mm) el dióxido de silicio se incorpora por agitación en el barniz durante 5 min a 2.000 rpm. La concentración de dióxido de silicio (partida 8) está establecida fijamente para todos los Ejemplos a un valor constante de 15% en peso referido al material sólido de aglutinante (partidas 1 y 2). Después de haber introducido con agitación el dióxido de silicio, el barniz se almacena durante 1 día o respectivamente 10 días a 23°C y con una h.r. de 50% y a continuación se determina la viscosidad a 6 y 60 rpm. Los resultados están recopilados en la Tabla 2.

ES 2 292 057 T3

Receta 1

	Partida		Partes en peso %
5	1		
	1	Super Gelkyd 6006 WDA 55 (resina alquídica modificada con una poliamida) al 55 % en trementina mineral	25,0 %
		(de la entidad Cray Valley, hoja de datos de producto de 11/2002)	55,5
10	2	Synolac 6005 WD 65 (resina alquídica larga en aceite, modificada con un ácido graso), al 65 % en trementina mineral	
		(de la entidad Cray Valley, hoja de datos de producto de 10/2003)	
15	3	Exxsol D 60 (de la entidad Exxon Mobil Chemical, hoja de datos de producto de 07/2003)	8,5
	4	Exxsol D 40 (de la entidad Exxon Mobil Chemical, hoja de datos de producto de 07/2003)	8,5
20	5	Lecitina de soja STA, al 50% en trementina mineral	1,4
		(de la entidad Lubrizol, tirada 01/02)	
	6	Borchinox M 2 (agente para evitación de pieles, de la entidad Borchers, hoja de datos de producto de 12.12.2002)	0,7
25	7	Soligen Calcium (agente secante, de la entidad Borchers, hoja de datos de producto de 22.10.2003)	1,4
	Suma		100,0
30	8	Dióxido de silicio	5,4

En los sistemas de barnices conformes al invento se desea que, mediante la adición de dióxidos de silicio modificados superficialmente, se disminuya lo menos que sea posible la viscosidad en comparación con la de la formulación de barniz sin dióxido de silicio. Una elevación de la viscosidad puede ser útil, puesto que de esta manera se influye positivamente sobre el comportamiento de igualación después de una aplicación.

La Tabla 2 muestra que la viscosidad de las formulaciones de barnices conformes al invento no se disminuye en comparación con la de una idéntica formulación de barniz sin dióxido de silicio. Al contrario que esto, la formulación de barniz del estado de la técnica, que contiene un ácido silícico modificado superficialmente con una cera de PE, muestra una viscosidad manifiestamente disminuida. El alto índice de tixotropía, de por lo menos 2, muestra además que la exigencia de barnices tixótrópos o estructuralmente viscosos, a saber de ser lo más poco viscosos que sea posible en el caso de una fuerte carga de cizalladura, es cumplida por las formulaciones de barnices conformes al invento.

TABLA 2

	Formulación de barniz con	Agente de revestimiento para SiO ₂	Viscosidad [mPas] después de 1 día, medida con			Viscosidad [mPas] después de 10 días, medida con		
			6 rpm	60 rpm	TI 6/60	6 rpm	60 rpm	TI 6/60
50	Dióxido de silicio 3 (estado de la técnica)	Cera de PE	5300	2800	1,89	6600	3100	2,13
55	Dióxido de silicio 4 (según el invento)	Polisiloxano	23100	7600	3,04	25400	8700	2,92
	Dióxido de silicio 5 (según el invento)	Polisiloxano	8200	3700	2,22	12400	4700	2,63
60	Dióxido de silicio 6 (según el invento)	Polisiloxano	9500	3900	2,44	13700	4400	3,12
65	sin dióxido de silicio		8100	2600	3,12	8100	2900	2,79

ES 2 292 057 T3

Ejemplo 2

Resultados técnicos de aplicaciones en un esmalte en dispersión acuosa, ajustado en su viscosidad estructural

5 Un esmalte en dispersión se prepara de acuerdo con la receta 2.

Receta 2

10	Partida	Partes en peso
15	1 NeoPac E-140 (NeoResins, hoja de datos de producto de 01.06.1995)	92,0
	2 Dowanol DPM (entidad Dow, hoja de datos de producto de 03/2004)	4,5
20	3 Tego Foamex 822 (de la entidad Tego GmbH, hoja de datos de producto de 01/2004)	0,6
	4 Borchigel L-75N 1:1 en agua (de la entidad Borchers, hoja de datos de producto de 12.12.2002)	1,8
25	5 Viscalex VG 2 1:1 agua desionizada pH 5,7 (Ciba Speciality Chemicals, versión 2 de 27.04.2004)	0,6
	6 Tego Glide 410 (de la entidad Tego GmbH, hoja de datos de producto de 01/2004)	0,5
30	Suma	100,0
	7 Dióxido de silicio	1,5
	Suma	101,5

35

En este caso, a la carga previa del agente aglutinante (partida 1) se le añaden en serie mediando agitación las partidas 2-6, y se mezclan homogéneamente. A continuación, para el dispersamiento, el dióxido de silicio se incorpora en esta mezcla con un agitador de paletas (disco Ø 45 mm) y se dispersa durante 10 minutos a 2.000 rpm.

40

Partiendo de la receta 2 se introducen con agitación 1,5 partes en peso de dióxido de silicio y se dispersan a 2.000 rpm durante 10 min con el agitador de paletas. Las tandas se miden después de un almacenamiento durante 1 día o respectivamente durante 14 días a 23°C con el aparato Haake RV 6, husillo 4, a 6 y a 60 rpm, y se determina el índice de tixotropía TI 6/60 (Tabla 3). Para la determinación del valor de reflectómetro a 60° y 85° se utilizan las tandas de barnices, que se habían almacenado durante 1 día a 23°C y con una h.r. de 50% después de haber incorporado el dióxido de silicio.

45

La medición de la viscosidad después de 1 d (día) muestra que las formulaciones de barnices conformes al invento, que contienen dióxidos de silicio modificados superficialmente (dióxidos de silicio 4 - 6), tienen solamente una pequeña influencia sobre la viscosidad de la formulación de barniz, tanto en el estado escasamente cizallado como también en el estado fuertemente cizallado. En el estado escasamente cizallado, la viscosidad se disminuye en 0 a 36%, al contrario de lo cual los Ejemplos comparativos influyen drásticamente (hasta con una disminución de 76%) sobre la viscosidad de la formulación de barniz.

50

Los índices de tixotropía de las formulaciones de barnices conformes al invento y los de los Ejemplos comparativos están situados en el mismo orden de magnitud. Puesto que, sin embargo, los valores absolutos de la viscosidad en el estado escasamente cizallado son esencialmente más altos que los de las formulaciones de barnices, que contienen los Ejemplos comparativos, esto muestra que solamente las formulaciones de barnices conformes al invento cumplen los requisitos establecidos para formulaciones de barnices tixótrpos o viscosos estructuralmente, a saber una influencia lo más pequeña que sea posible sobre la viscosidad de la formulación de barniz tixótrpa o viscosa estructuralmente, tanto en el estado escasamente cizallado como también en el estado fuertemente cizallado.

55

60

Es conocido que la viscosidad de formulaciones de barnices, en las que se incorporan dióxidos de silicio como agentes de mateado, puede disminuir a lo largo del tiempo. Los valores de las mediciones de viscosidad en la Tabla 3, medidos después de 14 d, muestran que esta disminución es esencialmente más alta en los casos de los Ejemplos comparativos que en los casos de las formulaciones de barnices.

65

ES 2 292 057 T3

En la Tabla 4 se confrontan los valores de reflectómetro a 60° y 85° de las formulaciones de barnices conformes al invento y de los Ejemplos comparativos, determinados en formulaciones de barnices que habían sido almacenadas durante 1 día a 23°C y con una h.r. de 50% después de la adición del dióxido de silicio. Los valores muestran que las formulaciones de barnices conformes al invento presentan un efecto de mateado comparable con el de los Ejemplos comparativos.

TABLA 3

Formulación de barniz con	Agente de revestimiento para SiO ₂	Viscosidad [mPas] después de 1 día medida a					Viscosidad [mPas] después de 14 días medida a				
		6 rpm	% ³⁾	60 rpm	% ³⁾	TI 6/60	6 rpm	% ⁴⁾	60 rpm	% ⁴⁾	TI 6/60
Dióxido de silicio 1 ¹⁾	---	6000	76	3800	70	1,58	4360	27	2090	45	2,09
Dióxido de silicio 2 ²⁾	---	16600	35	8900	31	1,87	7600	54	3900	56	1,95
Dióxido de silicio 3 ¹⁾	Cera de PE	9600	62	5900	54	1,63	5740	40	2490	58	2,31
Dióxido de silicio 4 ²⁾	Polisiloxano	25900	-2	12300	4	2,11	20320	22	10930	11	1,86
Dióxido de silicio 5 ²⁾	Polisiloxano	18350	28	11410	11	1,61	11940	35	6260	45	1,91
Dióxido de silicio 6 ²⁾	Polisiloxano	16150	36	10200	20	1,58	10010	38	6370	38	1,57
sin dióxido de silicio		25400	0	12800	0	1,98	n.d.		n.d.		
n.d. = no determinado 1) del estado de la técnica 2) de acuerdo con el invento 3) desviación porcentual desde el valor absoluto de la viscosidad de la formulación de barniz sin dióxido de silicio a igualdad de cizalladura 4) desviación porcentual desde el valor absoluto de la viscosidad después de 1 d en el caso de la formulación de barniz con el mismo dióxido de Silicio											

TABLA 4

	Agente de revestimiento para SiO ₂	Valor de reflectómetro de 60°	Valor de reflectómetro de 85°
Dióxido de silicio 1 (estado de la técnica)	-	18,2	42,9
Dióxido de silicio 2 (estado de la técnica)	-	18,5	43,1
Dióxido de silicio 3 (estado de la técnica)	Cera de PE	18,7	43,4
Dióxido de silicio 4 (de acuerdo con el invento)	Polisiloxano	20,4	48,5
Dióxido de silicio 5 (de acuerdo con el invento)	Polisiloxano	19,7	47,7
Dióxido de silicio 6 (de acuerdo con el invento)	Polisiloxano	19,9	52,9

REIVINDICACIONES

5 1. Formulaci3n de barniz que contiene por lo menos un di3xido de silicio modificado superficialmente, **caracteri-**
zada porque

10 - la viscosidad de la formulaci3n de barniz, medida en el estado escasamente cizallado (6 rpm), despu3s de
haber preparado la formulaci3n de barniz, de haber a3adido el di3xido de silicio modificado superficial-
mente y de haber almacenado durante 1 d3a la formulaci3n acabada de barniz a 23°C y con una h.r. de 50%,
es m3s baja en a lo sumo un 40% que la viscosidad de una formulaci3n id3ntica de barniz sin di3xido de
silicio modificado superficialmente, medida en el estado escasamente cizallado (6 rpm), despu3s de haber
preparado la formulaci3n de barniz y de haber almacenado durante 1 d3a la formulaci3n acabada de barniz
a 23°C y con una h.r. de 50%,

15 - la viscosidad de la formulaci3n de barniz, medida en el estado fuertemente cizallado (60 rpm), despu3s de
haber preparado la formulaci3n de barniz, de haber a3adido el di3xido de silicio modificado superficial-
mente y de haber almacenado durante 1 d3a la formulaci3n acabada de barniz a 23°C y con una h.r. de 50%,
es m3s baja en a lo sumo un 25% que la viscosidad de una formulaci3n id3ntica de barniz sin di3xido de
silicio modificado superficialmente, medida en el estado fuertemente cizallado (60 rpm), despu3s de haber
20 preparado la formulaci3n de barniz y de haber almacenado durante 1 d3a la formulaci3n acabada de barniz
a 23°C y con una h.r. de 50%.

25 2. Formulaci3n de barniz de acuerdo con la reivindicaci3n 1,

caracterizada porque

se trata de una formulaci3n tix3tropa y/o viscosa estructuralmente.

30 3. Formulaci3n de barniz de acuerdo con la reivindicaci3n 1 3 2,

caracterizada porque

35 se trata de una formulaci3n de barniz sobre la base de una resina alqu3dica, que contiene disolventes, ajustada en
su tixotrop3a.

40 4. Formulaci3n de barniz de acuerdo con la reivindicaci3n 1 3 2,

caracterizada porque

se trata de un barniz o esmalte en dispersi3n acuosa, ajustado en su viscosidad estructural, sobre la base de un
acrilato, una mezcla de un acrilato y de un poliuretano o respectivamente sus h3bridos.

45 5. Formulaci3n de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizada porque

50 se trata de una formulaci3n mateada de barniz.

55 6. Formulaci3n de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 - 5,

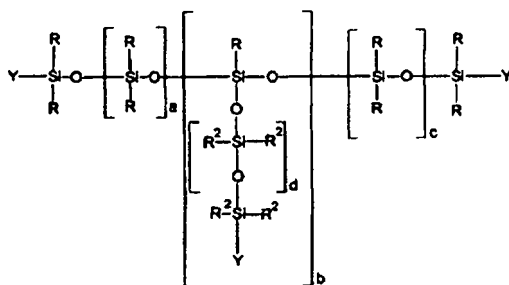
caracterizada porque

60 contiene por lo menos un di3xido de silicio revestido con un poliorganosiloxano y/o un poliorganosiloxano modi-
ficado.

7. Formulaci3n de barniz de acuerdo con la reivindicaci3n 6,

65 **caracterizada** porque

en el caso del polímero se trata de un poliorganosiloxano con la siguiente estructura general:

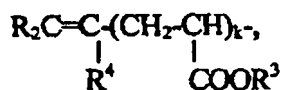


siendo

Y = -OH, -OR o

Y = H₅C₂-O-(C₂H₄O)_m-, H₇C₃-O-(C₃H₆O)_m- o

Y =



R = alquilo, en particular metilo o etilo,

R² = alquilo o H,

R³ = alquilo,

R⁴ = H o alquilo,

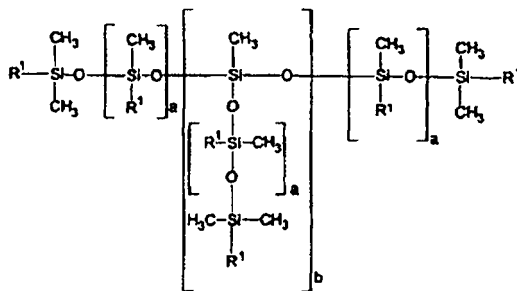
a = 0-100, b = 0-100, c = 0-100, d = 0-100,

m = 0-100 y k = 0-100.

8. Formulación de barniz de acuerdo con la reivindicación 6,

caracterizada porque

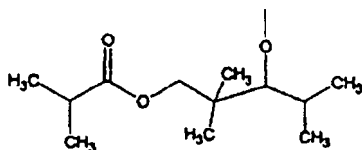
en el caso del polímero se trata de un poliorganosiloxano con la siguiente estructura general:



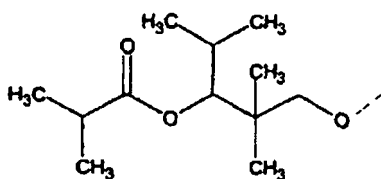
siendo

R¹ = un radical metilo o

R¹ =



y/o R¹ =



y siendo la suma de las unidades a = de 0 a 100, siendo la suma de las unidades b = de 0 a 15, realizándose, en el caso de los radicales R¹, que la relación de radicales metilo a alcoxi es menor que 50:1 y b es > 1, cuando a es = 0, y a es > 5, cuando b = 0.

9. Formulación de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8,

caracterizada porque

ella contiene por lo menos un ácido silícico de precipitación modificado superficialmente, a solas o en mezcla con otros dióxidos de silicio modificados superficialmente.

10. Formulación de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8,

caracterizada porque

ella contiene por lo menos un ácido silícico modificado superficialmente, que se había preparado sobre la base de un ácido silícico pirógeno, a solas o en mezclas con otros dióxidos de silicio modificados superficialmente.

11. Formulación de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8,

caracterizada porque

ella contiene por lo menos un ácido silícico pirógeno modificado superficialmente, a solas o en mezclas con otros dióxidos de silicio modificados superficialmente.

12. Formulación de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8,

caracterizada porque

ella contiene por lo menos un gel de sílice modificado superficialmente, a solas o en mezclas con otros dióxidos de silicio modificados superficialmente.

13. Formulación de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12,

caracterizada porque

ella contiene por lo menos un dióxido de silicio modificado superficialmente, con un contenido de carbono de 0,5-30%, de manera preferida de 1-20%, en particular de 2-10%.

14. Formulación de barniz de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13,

caracterizada porque

ella contiene por lo menos un dióxido de silicio modificado superficialmente, con un DBP (anhidro) de 100 - 600 g/100 g, de manera preferida de 200 - 450 g/100 g, en particular de 250 - 380 g/100 g.

ES 2 292 057 T3

15. Formulación de barniz de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14,

caracterizada porque

ella contiene por lo menos un dióxido de silicio modificado superficialmente, con un tamaño medio de partículas d_{50} de 0,5 - 50 μm , de manera preferida de 1 - 30 μm , en particular de 2 - 20 μm .

16. Formulación de barniz de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 15,

caracterizada porque

ella contiene por lo menos un dióxido de silicio modificado superficialmente con un valor del $\text{pH} < 8$.

17. Formulación de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16,

caracterizada porque

ella contiene 0,5 - 15% en peso de por lo menos un dióxido de silicio modificado superficialmente.

18. Formulación de barniz de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 17,

caracterizada porque

ella contiene

- 5 - 99,5% en peso de materiales sólidos de un componente polimérico o de una mezcla de dos o más componentes poliméricos que se reticulan física o químicamente, y/o

- 0 - 80% en peso de un componente de bajo peso molecular, que actúa como disolvente, o de una mezcla de tales componentes de bajo peso molecular.

19. Formulación de barniz de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 18,

caracterizada porque

ella contiene 0,1 - 5% en peso de espesantes asociativos sobre la base de poliuretanos modificados (HEUR) o copolímeros de ácido acrílico o metacrílico modificados para ser hidrófobos.

20. Formulación de barniz de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 19,

caracterizada porque

ella contiene por lo menos un agente aglutinante seleccionado entre el conjunto que se compone de polímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico y de sus ésteres que llevan eventualmente otros grupos funcionales, con otros compuestos olefinicamente insaturados, tales como p.ej. estireno; poliéter-poliioles, poliéster-poliioles, policarbonato-poliioles, poliuretano-poliioles, resinas epoxídicas, así como resinas alquídicas modificadas con ácidos grasos, que se han preparado por policondensación.

21. Utilización de la formulación de barniz de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 20 como barniz para construcciones para el revestimiento de partes de edificios, ventanas y marcos de puertas.