

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 663**

51 Int. Cl.:  
**C09D 167/08** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09177166 .7**  
96 Fecha de presentación: **26.11.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2202281**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **PINTURAS DE EMULSIÓN ALQUÍDICA EXTENDIDA DE ALTO BRILLO.**

30 Prioridad:  
**29.12.2008 EP 08291253**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**25.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**25.01.2012**

73 Titular/es:  
**ROHM AND HAAS COMPANY  
100 INDEPENDENCE MALL WEST  
PHILADELPHIA PENNSYLVANIA 19106-2399, US**

72 Inventor/es:  
**Fasano, David Michael;  
Guy, Melina y  
Garzon, Alain Jean-Pierre**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 372 663 T3**

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

Pinturas de emulsión alquídica extendida de alto brillo

5 Esta invención se refiere a pinturas de emulsión alquídica. Esta invención en particular se refiere al uso de un polímero opaco como un diluyente orgánico en pinturas basadas en emulsión alquídica de alto brillo. Más particularmente, esta invención se refiere a una composición de pintura acuosa que comprende una emulsión alquídica; una dispersión de partículas de diluyente orgánico, comprendiendo estas partículas, cuando están secas, uno o más huecos; y uno o más pigmentos.

Como se usa en el presente documento, el término "pigmento" incluye pigmentos opacificantes, colorantes, y pigmentos de efectos especiales.

10 Como se usa en el presente documento, el término "pigmento opacificante" excluye específicamente las partículas de diluyente orgánico, partículas que comprenden, cuando están secas, uno o más huecos. Es decir, como se usa en la presente, el término "pigmento opacificante" excluye el polímero opaco. El pigmento opacificante en el presente documento abarca partículas inorgánicas del pigmento que dispersan esencialmente todas las longitudes de onda de la luz visible sin un alto grado de absorción, tal como, por ejemplo, dióxido de titanio.

15 Como se usa en el presente documento, el término "colorante" abarca colorantes inorgánicos y orgánicos e incluye los pigmentos y tinturas que imparten color.

Los pigmentos de efectos especiales incluyen pigmentos de efectos metálicos, pigmentos de efectos transparentes, pigmentos termocrómicos, pigmentos fotocromáticos, y pigmentos luminescentes tales como pigmentos fluorescentes y pigmentos fosforescentes.

20 Como se usa en el presente documento, el término "polímero" incluye el término "copolímero", y a menos que se indique de otro modo, el término "copolímero" se refiere a los polímeros obtenidos de dos o más monómeros diferentes, por ejemplo, terpolímeros, pentapolímeros, etc., y polímeros (homopolímeros y copolímeros) funcionalizados después de la polimerización de modo que dos o más grupos funcionales diferentes estén presentes en el copolímero del producto.

25 Como se usa en el presente documento, para las afirmaciones dirigidas a los "acrílicos" o "estireno-acrílicos", etc. como una clase de polímeros, se entiende que incluye polímeros con ácido metacrílico y/o monómeros de metacrilato así como ácido acrílico y/o monómeros de acrilato.

30 Como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, el término "polímero en emulsión" se refiere a un polímero obtenido por polimerización en emulsión. El término "emulsión alquídica" se refiere a una dispersión de un alquido en agua independientemente de la técnica usada para la fabricación del polímero alquídico, tal como, por ejemplo, polimerización en solución con disolvente.

A menos que se indique lo contrario, las condiciones de temperatura y presión son temperatura ambiente y presión estándar.

35 A menos que se indique lo contrario, cualquier término que contiene paréntesis se refiere, en forma alternativa, al término completo como si no estuvieran los paréntesis presentes y al término sin lo que está contenido en los paréntesis y las combinaciones de cada alternativa. En consecuencia, el término "(met)acrilato" significa acrilato, metacrilato, o sus mezclas, y, de modo similar, el término "(met)acrílico" se refiere a cualquiera de acrílico, metacrílico, y sus mezclas.

40 Como se usa en el presente documento, el término "plastificante derivado naturalmente" se refiere a aceite derivado de animal, aceite derivado de pescado, aceite derivado de planta, sus ésteres alquídicos, sus glicéridos y sus mezclas.

Las formas singulares "un" "una" y "el/la" incluyen los referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Los puntos finales de todos los intervalos dirigidos al mismo componente o propiedad son inclusivos del punto final y combinables de modo independiente.

45 La presente invención sirve para proporcionar una composición polimérica acuosa que es particularmente adecuada para usar en revestimientos decorativos y protectores de alto brillo para varios sustratos, estos revestimientos se extienden con polímero opaco de costo de uso más bajo a la vez que proporciona el comportamiento de alto brillo de las pinturas de emulsión alquídica no entendidas.

50 Las pinturas alquídicas se han usado durante mucho tiempo debido a los materiales de partida relativamente económicos utilizados en su fabricación y un equilibrio útil de las propiedades de revestimiento, que incluyen alto brillo y buena adhesión a los sustratos. Tradicionalmente, la resina alquídica se fabricó y suministró en disolvente, y por eso estas eran pinturas basadas en disolvente. Las preocupaciones ambientales y de seguridad han originado medidas regulatorias para limitar los compuestos orgánicos volátiles (VOC), que a su vez han favorecido las pinturas de base acuosa respecto de las pinturas con base de disolvente. En la mayor parte, se ha comprobado que las

pinturas de base acuosa provenientes de técnicas tales como polimerización en emulsión son adecuadas en las mayor parte de las aplicaciones de uso final, si bien las resinas alquídicas no se han eliminado completamente y se han desarrollado técnicas para suministrar estas últimas en agua como emulsiones alquídicas, véase, por ejemplo, Patente de Estados Unidos Núm. 3.269.967 (a Broadhead).

- 5 En el campo de las pinturas de base acuosa, se han desarrollado técnicas para proporcionar un polímero de esfera hueca, o "polímero opaco", que se ha usado con éxito para reemplazar el costoso pigmento de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en la pintura a la vez que proporciona la opacidad deseada, o "cubrimiento", del pigmento de  $\text{TiO}_2$ . Si bien los diluyentes minerales, tales como carbonato de calcio, sílice, talco, mica, baritas, arcilla y otros, también se usan comúnmente como rellenos más baratos, ninguno es capaz de proporcionar la opacidad requerida para reemplazar el componente más costoso de la pintura ( $\text{TiO}_2$ ). Desafortunadamente, es bien conocido en la técnica que ni los diluyentes minerales ni el polímero opaco se pueden usar para reemplazar  $\text{TiO}_2$  en los sistemas de pintura de base  
10 de alto brillo y aún retener el alto brillo. En términos generales, la adición de aproximadamente 5% de polímero opaco produce más de 20% de reducción en el brillo especular a  $20^\circ$  para pinturas acuosas de base acuosa. Por ende, el polímero opaco no ha encontrado utilidad en las pinturas de base acuosa de alto brillo.
- 15 La Solicitud de Patente Japonesa Número JP61246264A describe una composición de pintura basada en agua que comprende una emulsión de resina alquídica maleinizada que tiene excelente poder de revestimiento ("cubrimiento") sin contener pigmentos tales como blanco de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Esta solicitud Japonesa describe el uso del polímero opaco para proporcionar "cubrimiento" en un sistema de emulsión alquídica. Sin embargo, lo que se necesita es una pintura de emulsión alquídica de alto brillo que utiliza un diluyente fácilmente disponible o pigmento sintético como  
20 un pigmento de reemplazo para  $\text{TiO}_2$  a la vez que retiene las características de opacidad y alto brillo de la pintura. El documento EP-A-0 113 435 describe las composiciones de pinturas acuosas que contienen un látex polimérico, una dispersión de partículas de polímero que contienen microhuecos y un pigmento.

La presente invención proporciona una composición acuosa que utiliza polímero opaco como un pigmento de reemplazo para  $\text{TiO}_2$  y actúa como una pintura de emulsión alquídica de alto brillo que retiene las características de la opacidad y el alto brillo de la pintura. Los diluyentes regulares no pueden cumplir esta función.  
25

Un primer aspecto de la presente invención proporciona composiciones de pintura acuosa que comprende una o más emulsiones alquídicas; una dispersión de partículas de diluyente orgánico, comprendiendo estas partículas, cuando están secas, uno o más huecos; y uno o más pigmentos; en las que la cantidad de partículas de diluyente orgánico en la composición es menor que 10 partes en peso seco de partículas de diluyente orgánico a 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica. En una realización, el pigmento comprende uno o más pigmentos opacificantes o colorantes. Preferentemente, el pigmento comprende dióxido de titanio.  
30

En otra realización de la invención, las partículas de pigmento de la composición de pintura acuosa están presentes en una cantidad de menos de 140 partes en peso seco de partículas de pigmento a 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica. Preferentemente, las partículas de pigmento están presentes en una cantidad de menos de 110 partes, más preferentemente menos de 100 partes, en peso seco de partículas de pigmento a 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica. Preferentemente, la composición de pintura acuosa comprende no más de 10 partes, o no más de 5 partes, o, más preferentemente, no más de 3 partes, en peso seco de diluyente mineral a 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica.  
35

Otra realización más de la invención proporciona composiciones de pintura acuosa que, después de la evaporación de la fase acuosa y después de 7 días de secado a  $25^\circ\text{C}$  y 50% de humedad relativa, produce un revestimiento sobre un sustrato de vidrio, presentando este revestimiento un brillo especular a  $20^\circ$  de más que 75%, preferentemente más que 80%.  
40

En otra realización más de la invención, la emulsión alquídica de la composición de pintura acuosa comprende un vinil-alquido.

45 En una realización adicional de la invención, la emulsión alquídica de la composición de pintura acuosa comprende un alquido acrílico o estireno-alquido acrílico.

En otra realización adicional de la invención, la composición de pintura acuosa también comprende una dispersión polimérica basada en agua en la que el polímero se elige de: un polímero acrílico, un polímero estireno-acrílico, un polímero de acetato de vinilo, un acetato de vinilo-acrílico, un etileno-acetato de vinilo, un etileno-acetato de vinilo-cloruro de vinilo, un poliuretano, y una poliamida.  
50

Otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento para proporcionar una pintura de alto brillo que comprende: (a) formar la composición de pintura acuosa de la invención anterior; (b) aplicar la composición de pintura acuosa a un sustrato; y (c) secar, o dejar secar, la composición de pintura acuosa aplicada.

Las composiciones de la presente invención proporcionan nuevas vías a las pinturas de emulsión alquídica basadas en agua de alto brillo. Estas composiciones comprenden una emulsión alquídica, una dispersión de partículas de diluyente orgánico que contienen uno o más huecos cuando se secan, y uno o más pigmentos.  
55

Los alquidos son polímeros basados en éster derivados de la reacción de policondensación de un alcohol polihidroxílico y un ácido polibásico (o anhídrido) con los reactivos de partida o esqueleto resultante modificado con un aceite o un ácido graso insaturado. En cada caso, el producto resultante es esencialmente una resina de poliéster a la cual se están uniendo grupos de aceite desecante laterales. Esto últimos proporcionan sitios de reticulación para las reacciones de autooxidación con oxígeno del aire después de que se ha aplicado la película, y esta reacción a menudo es catalizada por la adición de sales orgánicas de metales multivalentes (o "secantes") de la pintura, tales como nftenato de cobalto, y talato de manganeso. Un ejemplo comercial de un secante apropiado es Additol™ VXW4940, fabricado por Cytec. Los procedimientos de fabricación de resinas alquídicas son bien conocidos en la técnica y tales productos están fácilmente disponibles en el comercio, por ejemplo, provistos por DSM (Royal DSM N.V., Heerlen, Países Bajos) con la marca "Uralac", por ejemplo Uralac® AD 132.

Los alcoholes polihidroxílicos que se han usado en la preparación de alquidos incluyen cualquiera que contenga al menos dos grupos hidroxilo, tales como glicerol, trimetilol propano, pentaeritrol, sorbitol, manitol, y dioles tales como etilenglicol y propilenglicol. Los ácidos polibásicos representativos incluyen ácidos bencenpolicarboxílicos y sus anhídridos, por ejemplo, ácido ftálico y anhídrido ftálico, o ácido trimelítico y anhídrido trimelítico. Los ácidos grasos insaturados que se utilizan en la fabricación de alquidos incluyen los aceites grasos. Los ácidos grasos útiles incluyen los que contienen al menos dos enlaces olefínicos y al menos aproximadamente 10 de átomos de carbono, con 16-24 átomos de carbono particularmente adecuados, tales como ácido linoleico, eleosteárico y araquidónico. Las fuentes económicas de ácidos son las mezclas naturales de ácidos obtenidos de aceites desecantes (grasos) tales como aceite de semilla de lino, aceite de soja, aceite de tung, etc. Asimismo, se ha utilizado alguno de los aceites desecantes que contienen ésteres de ácido graso, sea de origen vegetal o de la vida marina, que incluyen aceite de semilla de lino, aceite de soja, aceite de tung, aceite de ricino, aceite de cártamo y aceite de sardina.

Algunos fabricantes han buscado un intermedio con equilibrio de propiedades entre las de los alquidos y los de otros polímeros de vinilo conocidos y en general esto se ha conseguido por la modificación con vinilo del alquilo para dar alquidos vinilados tales como alquidos estirenados, alquidos vinil-toluenados, y alquidos modificados con acrílicos. Si bien ninguno de los homopolímeros de alto peso molecular de estos monómeros de tipo vinilo tiene buena compatibilidad con los alquidos, y los polímeros de peso molecular más bajo que son más compatibles muestran menor valor debido a sus propiedades físicas reducidas, los alquidos vinilados útiles se pueden producir por la copolimerización de los monómeros de vinilo en la fabricación de alquidos.

El deseo de reducir el nivel del disolvente liberado por estas resinas alquídicas y alquídicas viniladas cuando se usan en revestimientos han llevado al desarrollo de alquidos o "emulsiones alquídicas" de base acuosa, que aún gozan de un uso continuado y creciente. Los procedimientos de su fabricación también son conocidos en la técnica; véase, por ejemplo, Patentes de Estados Unidos Núm. US 3.269.967 (a Broadhead), y también están fácilmente disponibles en el comercio, por ejemplo, suministrados por DSM (Royal DSM N.V., Heerlen, Países Bajos) bajo la marca Uradil, por ejemplo Uradil® AZ 554 Z-50.

En el contexto de los aglutinantes basados en agua para fines tales como pinturas y revestimientos basados en agua, una alternativa a la modificación con vinilo del alquido durante la fabricación es mezclar simplemente una emulsión alquídica con otra emulsión de polímero, esta última puede ser o no un polímero en emulsión (es decir, un polímero obtenido por polimerización en emulsión). Esto se logra fácilmente debido a que ambas se presentan como dispersiones del polímero en agua, y existe una amplia variedad de polímeros de base para los polímeros en emulsión y para los alquidos en emulsiones alquídicas. En particular, las mezclas de una o más emulsiones alquídicas con una o más emulsiones acrílicas o emulsiones estireno-acrílicas o combinaciones de estas, han obtenido un uso generalizado. Los polímeros en emulsión se obtienen por polimerización en emulsión, que se describe en detalle en D.C. Blackley, Emulsion Polymerization (Wiley, 1975), o, de modo alternativo, también se describe en H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Chapter 2 (Ernest Benn Ltd., London 1972). Los polímeros en emulsión se pueden obtener en el comercio, tales como, por ejemplo, polímeros disponibles bajo la marca Rhoplex™ o Primal™ de la Rohm and Haas Company (Filadelfia, PA, USA). Si bien los polímeros en emulsión son los polímeros basados en agua más ampliamente usados, otras dispersiones de los polímeros en agua también pueden ser adecuadas para el fin de la combinación con las emulsiones alquídicas. Tales dispersiones pueden incluir las dispersiones de poliuretano (PUD), un polímero acrílico, un polímero estireno-acrílico, un polímero de acetato de vinilo, un acetato de vinilo-acrílico, un etileno-acetato de vinilo, un etileno-acetato de vinilo-cloruro de vinilo, un poliuretano, y una poliamida, y otras dispersiones de terpolímeros, etc.

La composición de la invención comprende una dispersión de partículas de diluyente orgánico, comprendiendo estas partículas, cuando están secas, uno o más huecos. Tales partículas ahuecadas a menudo se mencionan en la técnica como "polímero opaco". Más comúnmente, estas se obtienen por un procedimiento de polimerización en emulsión, que se describe en Blackley o Warson (ver anteriormente). Más específicamente, el polímero opaco es formado más comúnmente por medio de una polimerización en emulsión acuosa multietapas para formar una partícula polimérica núcleo-cubierta.

El núcleo de la partícula polimérica núcleo-cubierta incluye, cuando está seca, un núcleo que tiene al menos un hueco capaz de dispersar la luz visible, es decir, capaz de proporcionar opacidad a una composición en la que está incluido. Se ha descubierto partículas de núcleo-cubierta que incluyen, cuando están secas, uno o más huecos en las que los huecos se generaron, por ejemplo, por hidrólisis completa o parcial y disolución del polímero nuclear, por

hinchamiento del polímero nuclear con agentes orgánicos ácidos, básicos o no iónicos con el subsiguiente colapso restringido de la partícula y similares. Más comúnmente, la partícula de núcleo-cubierta se forma por una polimerización en emulsión acuosa multietapas seguido por el hinchamiento con una base. Tales procedimientos multietapas se desvelan en las Patentes de EE. UU. Núm. 4.427.836; 4.468.498; 4.469.825; 4.594.363; 4.677.003; 4.910.229; 4.920.160; 4.970.241; 5.157.084; 5.494.971; 5.510.422; 6.139.961; 6.632.531; y 6.896.905; así como en las Solicitudes de Patente Europea EP 267.726, EP 331.421 y EP 915.108.

Las etapas de los polímeros multietapas preferidos de la presente invención incluyen un polímero de la etapa del núcleo (el "núcleo"), y un polímero de la etapa de la cubierta (la "cubierta"). El núcleo y la cubierta pueden, de modo independiente, incluir más de una etapa. Puede haber también una o más etapas intermedias. Un polímero de etapa intermedia, cuando está presente, en forma parcial o completa encapsula el núcleo y por sí mismo está encapsulado en forma parcial o completa por la cubierta. La etapa intermedia se puede preparar por la realización de una polimerización en emulsión en presencia del núcleo.

Los núcleos de los polímeros multietapas preferidos son polímeros de emulsión e incluyen, como unidades polimerizadas, de 5% a 100%, preferentemente de 20% a 60%, y más preferentemente de 30% a 50% en peso, sobre la base del peso del núcleo, de al menos un monómero con insaturación monoetilénica hidrófilo y de 0 a 95 por ciento en peso, sobre la base del peso del polímero de la etapa del núcleo, de al menos un monómero con insaturación monoetilénica hidrófilo no iónico. Los núcleos que contienen al menos cinco por ciento en peso, sobre la base del peso total del polímero del núcleo, de al menos un monómero con insaturación monoetilénica hidrófilo generalmente producirá un grado de hinchamiento adecuado. El polímero del núcleo se puede obtener en una etapa o paso únicos de la polimerización multietapas o se puede obtener por una pluralidad de pasos en secuencia.

El monómero con insaturación monoetilénica hidrófilo adecuado y útil para la preparación del polímero del núcleo incluye monómeros con insaturación monoetilénica hidrófilos que contienen grupos funcionales ácidos tales como monómeros que contienen al menos un grupo ácido carboxílico que incluye ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acriloxipropiónico, ácido (met)acriloxipropiónico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido o anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, maleato de monometilo, fumarato de monometilo, itaconato de monometilo y similares. Se prefieren el ácido acrílico y ácido metacrílico. Los monómeros con insaturación monoetilénica hidrófilos no iónicos adecuados para preparar polímeros del núcleo hidrófilos incluyen estireno, alfa-metil estireno, p-metil estireno, t-butil estireno, viniltolueno, etileno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, ésteres de alquilo o alquenilo de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de oleílo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de estearilo y similares.

El núcleo, sea obtenido por un procedimiento de una etapa única o un procedimiento que involucra varias etapas, tiene un tamaño de partícula promedio de 50 nm a 1,0 micrón, preferentemente de 100 nm a 300 nm, de diámetro en una condición no hinchada. Si el núcleo se obtiene de un polímero preformado o semilla, el polímero semilla preferentemente tiene un tamaño de partícula promedio de 30 nm a 200 nm.

El núcleo opcionalmente también puede contener de 0,1 a 20 por ciento en peso, en forma alternativa de 0,1 a 10 por ciento en peso, sobre la base del peso total del núcleo, de monómero con insaturación multietilénica, en el que la cantidad usada es en general aproximadamente directamente proporcional a la cantidad de monómero con insaturación monoetilénica hidrófilo usado. En forma alternativa, el polímero del núcleo puede contener de 0,1 a 60 por ciento en peso, sobre la base del peso total del polímero del núcleo, de butadieno.

Los monómeros con insaturación monoetilénica adecuados incluyen diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como por ejemplo, di(met)acrilato de etilenglicol; di(met)acrilato de 1,1,1-trimetilol propano; trimetacrilato de pentaeritritol; divinil benceno; (met)acrilato de vinilo; (met)acrilato de alilo, y similares.

Los monómeros usados, como unidades polimerizadas, para formar la cubierta del polímero multietapas, y sus respectivas proporciones en la cubierta deben ser tales que sean permeables a un producto volátil acuoso o gaseoso o agente de hinchamiento básico fijo capaz de hinchar el núcleo. En el caso de las múltiples cubiertas utilizadas en la composición de la cubierta, en el presente documento se consideran como la composición total de todas las cubiertas. El estireno es un monómero preferido. En una realización alternativa, la cubierta también incluye, como unidades polimerizadas, desde 0,1% a 35%, en peso sobre la base del peso del monómero con insaturación monoetilénica de cubierta. Los monómeros con insaturación monoetilénica adecuados son los que se desvelan en el presente documento para uso opcional en el polímero del núcleo. La cubierta puede incluir, como unidades polimerizadas, de 0% a 35%, preferentemente de 0% a 10%, y más preferentemente de 0,1% a 10% en peso sobre la base del peso de la cubierta de uno o más monómeros con insaturación monoetilénica hidrófilos que contienen grupo funcional ácido tales como los descritos anteriormente para su uso en el polímero del núcleo. Se prefiere el ácido (met)acrílico. Preferentemente, la proporción de monómeros con insaturación monoetilénica con grupo funcional ácido en el polímero de cubierta no excede un tercio de su proporción en el polímero del núcleo.

La relación de peso del núcleo en una etapa intermedia, si está presente, normalmente está en el intervalo de 1:0,5 a 1:10, preferentemente en el intervalo de 1:1 a 1:7. La relación de peso del núcleo a la cubierta está normalmente

en el intervalo de 1:5 a 1:20, preferentemente en el intervalo de 1:8 a 1:15.

La cantidad de polímero de cubierta es normalmente tal como para proporcionar un tamaño total de la partícula de polímero multietapas de 70 nm a 4,5 micrómetros, preferentemente de 100 nm a 3,5 micrómetros, más preferentemente de 200 nm a 2,0 micrómetros, en condición no hinchado (es decir, ante de cualquier neutralización para elevar el pH a aproximadamente 6 o más) sea que el polímero de cubierta se forme en una sola etapa o en una pluralidad de etapas. Cuando el polímero del núcleo hidrófilo está completamente encapsulado, no titula con base de metal alcalino en condiciones analíticas de una hora y a temperatura ambiente. El grado de encapsulación se puede determinar por la extracción de muestras durante el curso de la polimerización de la cubierta y la titulación con hidróxido de sodio.

El hueco de las partículas poliméricas de látex es preferentemente producido por hinchamiento del núcleo que contiene ácido con un agente de hinchamiento básico acuoso que penetra en la cubierta y expande el núcleo. Esta expansión puede involucrar la fusión parcial de la periferia externa del núcleo en los poros de la periferia interna de la cubierta y también el agrandamiento o abultamiento parcial de la cubierta y la partícula entera global. Cuando el agente de hinchamiento se elimina por secado, el encogimiento del núcleo desarrolla un microhueco, cuya medida depende de la resistencia de la cubierta a la restauración a su tamaño previo. Los agentes de hinchamiento adecuados para el núcleo incluyen, por ejemplo, amoníaco, hidróxido de amonio, hidróxidos de metal alcalino (tales como hidróxido de sodio), y aminas alifáticas inferiores volátiles (tales como trimetilamina y trietilamina). La etapa de hinchamiento puede ocurrir durante alguno de los pasos de polimerización de cubierta multietapas, entre alguno de los pasos de polimerización en etapas, o al final del procedimiento de polimerización multietapas.

Las partículas de diluyente orgánico que contienen uno o más huecos cuando están secas, del tipo descrito anteriormente, están disponibles en el comercio, por ejemplo, polímeros opacos Ropaque™ (Rohm y Haas Co., Filadelfia, PA). La cantidad de tales partículas de diluyente orgánico en la composición puede ser menor que 100 partes en peso seco de las partículas de diluyente orgánico a 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica. La cantidad puede variar de al menos 1 parte, o al menos 2 partes, o al menos 5 partes, en peso seco de partículas de diluyente orgánico a 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica, hasta a una cantidad de 5 partes, o hasta 8 partes, o hasta 9 partes, o hasta 10 partes, en peso seco de partículas de diluyente orgánico a 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica. En el caso de emulsiones vinil-alquídicas, tales como emulsiones acrílico-alquídicas o estireno-acrílico-alquídicas, la cantidad de las partículas de diluyente orgánico pueden variar de modo similar, sobre la base de 100 partes en peso seco del alquido modificado. Asimismo, para las mezclas de emulsión alquídica / emulsión de polímero, en este caso sobre la base de 100 partes en peso seco del polímero de aglutinante total.

La composición de esta invención comprende uno o más pigmentos. En una realización, el pigmento comprende uno o más pigmentos opacificantes o colorantes. El pigmento opacificante no incluye las partículas de diluyente orgánico que contienen uno o más huecos, descritos anteriormente. Los pigmentos opacificantes incluyen partículas de pigmento inorgánico que dispersan esencialmente todas las longitudes de onda de la luz visible sin un alto grado de absorción. El pigmento opacificante más comúnmente usado es dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), un pigmento blanco. El TiO<sub>2</sub> de la presente invención puede ser de cualquier grado, y puede incluir dióxido de titanio rutilo o anatasa. En general se prefiere el grado rutilo para los revestimientos. Preferentemente, las partículas de dióxido de titanio son ortogonales, es decir, la dimensión no transversal a través de una partícula es sustancialmente más grande que cualquier otra dimensión transversal a través de la misma partícula. Los ejemplos de partículas ortogonales son partículas esféricas y cúbicas, y las que tienen formas intermedias entre esféricas y cúbicas. Las partículas de dióxido de titanio se pueden pretratar con sílice, circonia, óxido de aluminio, o sus mezclas; y se pueden añadir a la composición de revestimiento como un polvo seco o como una suspensión en agua con otros constituyentes dispersantes y/o estabilizantes presentes en la suspensión. El TiO<sub>2</sub> ahumado también puede ser adecuado. Otros pigmentos opacificantes inorgánicos son conocidos en la técnica e incluyen óxidos metálicos. En la medida que los siguientes sean pigmentos opacificantes, uno o más de los siguientes se puede usar en lugar, o en conjunto con, dióxido de titanio: óxidos metálicos tales como, por ejemplo, óxido de zinc, óxido de estaño, óxido de antimonio, óxido de circonio, óxido de plomo; y sulfuro de zinc, y litopón. La cantidad de pigmento opacificante como un porcentaje de sólidos totales del polímero aglutinante es de 0,01% a 200%, en peso, preferentemente de 1% a 150%, y más preferentemente de 50% a 150%, o de 50% a 140%, o de 50% a 110%. Los niveles de máxima preferencia pueden depender del pigmento opacificante. Preferentemente, el pigmento opacificante es dióxido de titanio. En las pinturas blancas, el nivel de máxima preferencia de dióxido de titanio es 90% a 140%.

Preferentemente, la cantidad de partículas del pigmento opacificante en la composición es menor que 140 partes en peso seco de partículas del pigmento opacificante a 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica. Más preferentemente, la cantidad de partículas del pigmento opacificante en la composición es menor que 110 partes en peso seco de partículas del pigmento opacificante a 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica, o menor que 100 partes en peso seco de partículas del pigmento opacificante a 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica.

El colorante puede incluir uno o más de pigmentos o tinturas de color, y pigmentos negros. Las partículas de colorante incluyen partículas de colorante inorgánico y partículas de colorante orgánico. Normalmente, las partículas de colorante tienen diámetros de partícula promedio en el intervalo de 10 nanómetros (nm) a 50 micrómetros, preferentemente en el intervalo de 20 nm a 5 micrómetros, y más preferentemente, en el intervalo de 40 nm a 2 micrómetros. También se pueden usar colorantes solubles.

Las partículas de colorante inorgánico adecuado incluyen pero sin limitación, pigmentos de óxido de hierro tales como goetita, lepidocrocita, hematita, maghemita, y magnetita; pigmentos de óxido de cromo; pigmentos de cadmio tales como amarillo de cadmio, rojo de cadmio, y cinabrio de cadmio; pigmentos de bismuto tales como vanadato de bismuto y molibdato y vanadato de bismuto; pigmentos de óxidos metálicos mixtos tales como verde de titanato de cobalto; pigmentos de cromato y molibdato tales como amarillo de cromo, rojo de molibdato y anaranjado de molibdato; pigmentos ultramarinos; pigmentos de óxido de cobalto; titanatos de níquel y antimonio; cromo de plomo; pigmentos de hierro azul; y negro de carbón. Un grupo de partículas de colorante inorgánico preferido se selecciona de pigmentos de bismuto; pigmentos de óxidos metálicos mixtos; pigmentos de cromato y molibdato; pigmentos ultramarinos; pigmentos de óxido de cobalto; titanatos de níquel y antimonio; cromo de plomo; pigmentos de hierro azul; y negro de carbón.

Las partículas de colorante orgánico adecuado incluyen, pero sin limitación, pigmentos azo, pigmentos monoazo, pigmentos diazo, lacas de pigmentos azo, pigmentos de  $\beta$ -naftol, pigmentos de naftol AS, pigmentos de benzimidazolona, pigmento de condensación de diazo, pigmentos de complejo metálico, pigmentos de isoindolinona, y pigmentos de isoindolina, pigmentos policíclicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perileno y perinona, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de antrapirimidona, pigmentos de flavantrona, pigmentos de antantrona, pigmentos de dioxazina, pigmentos de triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, y pigmentos dicetopirrolol pirrol.

En las pinturas de tonos oscuros o pasteles, el nivel de máxima preferencia del colorante puede ser de 0,01 % a 20%.

El uno o más pigmentos de la invención puede comprender uno o más pigmentos de efectos especiales, que pueden incluir uno o más de, por ejemplo, pigmentos de efectos metálicos (tales como aluminio, cobre, óxido de cobre, bronce, acero inoxidable, níquel, zinc, y latón), pigmentos de efectos transparentes (que incluyen pigmentos nacarados), pigmentos luminiscentes (que exhiben fluorescencia y fosforescencia), pigmentos termocrómicos y fotocromáticos. Los pigmentos de efectos nacarados son pigmentos de efectos transparentes que producen efectos nacarados o iridiscentes, y se basan en plaquetas de materiales de índice de refracción bajo revestidas con un material de índice de refracción alto. Los pigmentos luminiscentes son materiales que emiten luz (visible, IR o UV) después de la excitación adecuada, sin volverse incandescentes. La fluorescencia es el efecto visual creado cuando un pigmento luminiscente está emitiendo luz bajo la excitación (por ejemplo, fluorescente a la luz natural). La fosforescencia es el efecto visual creado por la emisión de luz por un pigmento luminiscente después que ha cesado la excitación (por ejemplo, brillo en la oscuridad). Los pigmentos termocrómicos son los que alteran el color después de la exposición al calor. Los pigmentos fotocromáticos son los pigmentos que alteran el color después de la exposición a una fuente de luz rica en UV.

La composición opcionalmente también puede comprender cantidades menores de partículas de diluyente (relleno) diferentes de las partículas de diluyente orgánico que contiene uno o más huecos cuando se secan. Los diluyentes son sólidos inorgánicos que no imparten el color primario o propiedades de cubrimiento a la composición de revestimiento, si bien pueden tener influencias secundarias sobre estas propiedades. Como se indicó antes, los diluyentes convencionales, tales como diluyentes minerales, son perjudiciales para las propiedades de brillo de la pintura. Preferentemente, la cantidad total de tales diluyentes, combinada como un porcentaje de sólidos totales del polímero aglutinante es menor que 10%, en peso, o menor que 5%, más preferentemente menor que 3%, aún más preferentemente menor que 2%. Con máxima preferencia no hay diluyente mineral presente en la composición. Los ejemplos de diluyentes incluyen: óxidos metálicos tales como óxido de aluminio, óxido de silicio; carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario, mica, arcilla, arcilla calcinada, feldespato, nefelina sienita, wollastonita, tierras diatomáceas, silicato de magnesio, silicatos de alúmina, talco, y sus combinaciones. En una realización, las partículas de diluyente mineral pueden tener un tamaño de partícula que es de 10 nm a 50 micrómetros, preferentemente de 10 nm a 20 micrómetros. En otra realización, las partículas de diluyente mineral pueden tener un tamaño de partícula que es de 10 a 1000 nm, preferentemente de 10 a 500 nm.

La composición puede incluir opcionalmente pigmentos plásticos tales como perlas y microesferas sólidas que no contienen huecos o vesículas. Los ejemplos de tales perlas sólidas incluyen perlas de poliestireno y cloruro de polivinilo. Otros aditivos opcionales incluyen, por ejemplo, Expancel™ 551 DE20 partículas expandidas de acrilonitrilo/cloruro de vinilo (Expancel Inc. Duluth Georgia); Sil-Cell™ 35/34 partículas de silicato de sodio, potasio y aluminio (Silbrico Corporation, Hodgkins IL); Dualite™ 27 copolímero de cloruro de polivinilideno revestido con CaCO<sub>3</sub> (Pierce y Stevens Corporation, Buffalo NY); Fillitte™ 150 partículas esféricas de cerámica (Trelleborg Fillite Inc. Norcross GA); Microbeads™ 4A partículas de cal sodada (Cataphote Inc.); Sphericell™ partículas de vidrio hueco (Potter Industries Inc. Valley Forge PA); Eccosphere™ esferas de vidrio hueco (New Metals & Chemicals Ltd.; Essex Inglaterra); Z-light™ Sphere W-1200 esferas huecas de cerámica (3M St. Paul MN.); Scotchlite™ K46 burbujas de vidrio (3M St. Paul MN.); Vistamer™ UH 1500 partículas de polietileno; y Vistamer™ HD 1800 partículas de polietileno (Fluoro-Seal Inc., Houston TX).

La composición de revestimiento acuosa se prepara por técnicas que son bien conocidas en la técnica de revestimientos. Primero, el/los pigmento(s) orgánico(s), tal(es) como dióxido de titanio, y diluyentes minerales, si están presentes, se dispersan bien en un medio acuoso bajo cizallamiento alto, tal como se provee con un mezclador COWLES (R), para formar el "Molido". Posteriormente la emulsión alquídica acuosa se añade con

agitación de cizallamiento bajo junto con otros adyuvantes de revestimientos, según sea deseado. De modo alternativo, la mezcla molida posteriormente se puede añadir como un componente de "Dilución" para formular la pintura. En una realización, el alquido de la emulsión alquídica es un alquido modificado con vinilo, tal como, por ejemplo, un alquido modificado con acrílico, o un alquilo estirenado o un alquido vinil-toluenado. La dispersión acuosa del polímero opaco se puede combinar con la emulsión alquídica acuosa en una dispersión acuosa. De modo alternativo, la emulsión alquídica acuosa y el polímero opaco se añaden por separado. La composición de revestimiento acuosa puede contener, además de la emulsión alquídica y el polímero opaco, polímeros de formación de película o no formadores de películas basados en agua, tales como polímeros en emulsión, en una cantidad de 0% a 200% en peso de sólidos de la emulsión alquídica. La composición también puede contener uno o más adyuvantes de los revestimientos convencionales tales como, por ejemplo, secadores, agentes de curado, diluyentes, emulsionantes, agentes coalescentes, codisolventes, plastificantes, plastificantes derivados naturalmente, anticongelantes, tampones, neutralizantes, espesantes, modificadores de reología, humectantes, agentes humidificantes, biocidas, plastificantes, antiespumantes, absorbentes de UV, abrillantadores fluorescentes, estabilizantes de luz o calor, anti-oxidantes, biocidas, agentes quelantes, dispersantes, colorantes, ceras y repelentes de agua. En ciertas realizaciones, se puede añadir un compuesto fotosensible tal como, por ejemplo, benzofenona o una acetofenona sustituida o derivado de benzofenona como se enseña en la Patente de EE.UU. Núm. 5.162.415.

El contenido de sólidos de la composición de revestimiento acuosa puede ser de 10% a 70% en volumen. La viscosidad de la composición de revestimiento acuosa puede ser de 50 centipoise a 50.000 centipoise, medida mediante un viscosímetro de Brookfield; las viscosidades apropiadas para diferentes procedimientos de aplicación pueden variar de modo considerable.

Los procedimientos de aplicación de revestimientos convencionales tales como, por ejemplo, cepillado, con rodillo y aspersión tales como, por ejemplo, aspersión por atomizado de aire, aspersión asistida por aire, aspersión sin aire, aspersión a baja presión y volumen alto, y aspersión sin aire asistida con aire se pueden usar para aplicar la composición de la presente invención. En forma adicional, en algunos sistemas, se pueden usar otras técnicas de aplicación para aplicar la composición, tales como, pistola de calafateo, recubridores de rodillo y recubridores de cortina. La composición de polímero acuoso se puede aplicar ventajosamente a los sustratos tales como, por ejemplo, plástico, madera, metal, superficies imprimadas, superficies pintadas previamente, superficies pintadas con resistencia a la intemperie, vidrio, papel, cartón, cuero, materiales compuestos, y sustratos de cemento. El secado se deja normalmente que proceda en condiciones ambiente tales como, por ejemplo, a 0°C a 35°C pero se pueden acelerar con temperaturas más altas, flujo de aire, humedad baja, energía actínica tales como, por ejemplo, radiación de haz de electrones, UV, visible, infrarrojo o microondas o energía sónica.

#### Procedimientos experimentales

##### Abreviaturas:

OP = Polímero opaco  
TiO<sub>2</sub> = Dióxido de titanio

##### Brillo:

Se preparó una reducción de la muestra de ensayo sobre un panel de vidrio de tamaño apropiado por medio de un aplicador de pintura de abertura  $\mu$ . El panel se dejó secar en un cuarto a temperatura /humedad constante (25°C; 50% de humedad relativa). Se midió el brillo especular a 20° y 60° mediante un medidor de micro-TRI-brillo de BYK Gardner. El brillo se midió después de 1 y 7 días de secado.

##### Relación de contraste:

Se preparó una reducción de la muestra de ensayo en una Tabla de Opacidad blanco y negro (Ref. no. AG - 5305 / 2813 BYK Gardner) por medio de un aplicador de pintura de abertura de 100  $\mu$ . El panel se dejó secar en la CTR durante 7 días. Se midió la reflectancia Y de la pintura en varias áreas respecto de las áreas blanca y negra de la tabla de opacidad por medio de un reflectómetro Rhopoint 45% Novoshade. La relación de contraste (CR) es la relación de la reflectancia promedio respecto del área negra a la reflectancia promedio de la misma pintura respecto del área blanca.

##### Formulaciones de pintura, procedimiento de formulación:

Todas las composiciones de revestimiento acuosas de los ejemplos se prepararon de la siguiente manera (cantidades mostradas en la Tabla 1):

##### *Procedimiento de molienda:*

Se cargaron agua, dispersante (Orotan™ 731 A ER), y antiespumante (Byk-028) en un recipiente de molienda. Se añadió gradualmente el pigmento de dióxido de titanio (Kronos 2190) bajo agitación por medio de un dispersante de



velocidad alta. La velocidad de agitación se aumentó durante esta adición para mantener un vórtice, seguido por agitación a velocidad alta durante 20 minutos para asegurar la buena dispersión del pigmento. En esta etapa, se puede realizar una evaluación de la dispersión del pigmento por medio de un Calibre Hegman.

5 *Procedimiento de Dilución:*

Los materiales de Dilución se cargaron en el recipiente de la pintura, con agitación para mantener un vórtice.

La concentración del volumen del pigmento se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{PVC (\%)} = \frac{\text{volumen de pigmento(s)} + \text{volumen de diluyente(s)} \times 100}{\text{volumen de pintura seca total}}$$

10 La siguiente Tabla 1, muestra la formulación base para crear las pinturas descritas en los siguientes ejemplos. La pinturas con diluyente mineral (véase, por ejemplo, Tabla 2) utilizan Socal® P2 (en la Molienda); y las pinturas de emulsión alquídica para las cuales el aglutinante se modifica con una emulsión acrílica (por ejemplo, véase Tablas 3 y 4) utilizan una emulsión acrílica, Primal™ HG-98 (en la Dilución). Las formulaciones se ajustan conforme a ello para mantener la PVC constante.

15 Tabla 1. Ejemplo de formulación de la pintura de emulsión alquídica con polímero opaco

Nombre del material	Kilogramos	PVC	Proveedor
<b>Molido</b>			
Agua	6,35		
Orotan™ 731 A, Dispersante (25%)	0,89		R&H <sup>1</sup>
BYK®-028, Antiespumante	0,20		BYK <sup>2</sup>
Socal® P2, CaCO <sub>3</sub> Diluyente mineral	0,00		Solvay <sup>3</sup>
Kronos® 2190, Pigmento TiO <sub>2</sub>	22,19	16,3%	Kronos <sup>4</sup>
<i>Sub-total del molido</i>	29,63		
<b>Dilución</b>			
Uradil® AZ 554 Z-50, Emulsión alquídica (50%)	59,46		DSM <sup>5</sup>
Primal™ HG-98, Emulsión acrílica (45%)	0,00		R&H <sup>1</sup>
Ropaque™ Ultra E, Polímero opaco (30%)	4,46	6,3%	R&H <sup>1</sup>
Acrysol™ RM-5000, Espesante (18,5%)	2,67		R&H <sup>1</sup>
BYK®-345, Antiespumante	0,29		BYK <sup>2</sup>
Acrysol™ RM-8W, Espesante (21,5%)	0,70		R&H <sup>1</sup>
Agua	0,98		
Borchers® Dry 0511 Ca 4 Aqua, secador	1,11		Borchers <sup>6</sup>
Octa-Soligen® Zirconium 10 Aqua, Secador	0,50		Borchers <sup>6</sup>

(continuación)

Nombre del material	Kilogramos	PVC	Proveedor
Octa-Soligen® Cobalt 7 Aqua, Secador	0,19		Borchers <sup>6</sup>
<b>Totales</b>	<b>100,00</b>		
<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>		
PVC (%)	22,6		
Volumen de sólidos (%)	44,2		
Peso de sólidos (%)	53,3		
1. Rohm y Haas Company, Filadelfia, PA, USA.			
2. BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania.			
3. Solvay S.A., Bruselas, Bélgica			
4. Kronos International, Inc., Leverkusen, Alemania.			
5. Royal DSM N.V., Heerlen, Países Bajos.			
6. OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania			

Emulsiones alquídicas

- 5 Los formuladores de pintura han hallado que las formulaciones acuosas de pintura blanca se deben formular a aproximadamente una PVC de 18% de TiO<sub>2</sub> a fin de alcanzar un buen nivel de brillo y propiedades de cubrimiento aceptables (por ejemplo, un brillo especular a 20° de más que 70%, y una relación de contraste, CR, de más que 93%). Además, si bien las propiedades de brillo de las pinturas semibrillantes o satinadas acuosas no pueden ser afectadas adversamente por el uso de diluyentes minerales, se ha hallado que las propiedades de brillo están gravemente comprometidas por la adición de diluyentes minerales en el caso de las pinturas basadas en agua de alto brillo. Esto limita la libertad de formulación y los esfuerzos para la reducción de costos.

15 La siguiente Tabla 2, muestra el efecto sobre las propiedades del brillo para una serie de pinturas de emulsión alquídica formuladas con PVC creciente del polímero opaco (y PVC total creciente), y lo compara con el caso análogo del PVC creciente de un diluyente mineral convencional de similar tamaño de partícula (aproximadamente 0,4 micrómetros). Las pinturas de la Tabla 2 se basan en la formulación de la Tabla 1. Es decir, el OP es Ropaque™ Ultra E (cuyo nivel varía de acuerdo con la Tabla 2), y el diluyente mineral es Social® P2 (que varía del mismo modo).

Tabla 2. Efecto del polímero opaco sobre las propiedades del brillo de las pinturas de la emulsión alquídica

Formulación No.	Control	Reformulación con polímero opaco <sup>1</sup>			Reformulación con diluyente mineral <sup>2</sup>		
		2	3	4	5	6	7
TiO <sub>2</sub> (%PVC)	18,1	16,3	15,4	14,5	16,3	15,4	14,5
OP (% PVC)	0	6,3	10,8	15,0			
Diluyente (% PVC)					6,3	10,8	15,0
PVC total	18,1	22,6	26,2	29,5	22,6	26,2	29,5

(continuación)

Formulación No.	Control	Reformulación con polímero opaco <sup>1</sup>			Reformulación con diluyente mineral <sup>2</sup>		
		2	3	4	5	6	7
Relación de TiO <sub>2</sub> a 100 partes de aglutinante seco	78,3	74,3	74,0	72,9	74,6	74,0	72,9
Relación de OP seco/diluyente a 100 partes aglutinante seco <sup>3</sup>	0	4,5	8,0	11,7	20,1	36,0	52,3
Brillo 1 día (%)							
20°	89	88	84	79	64	30	12
60°	95	96	96	95	87	70	48
Brillo 7 días (%)							
20°	88	86	81	71	47	19	8
60°	95	96	94	92	80	60	38
CR <sup>4</sup> a 100 μ (%)	95,0	95,0	95,2	95,2	94,4	93,4	93,0
1. Opaque™ Ultra E, disponible en Rohm y Haas Company, Filadelfia, PA. 2. Socal® P2, disponible en Solvay S.A., Bruselas, Bélgica. 3. Relación de peso sobre la base del peso de sólidos secos de los componentes. 4. CR es la relación de contraste (una medición del "cubrimiento"), ver anteriormente.							

5 Los resultados muestran que para la pintura brillante basada en la emulsión alquídica se puede añadir una cantidad significativa del polímero opaco sin producir una caída significativa de las propiedades del brillo (Formulaciones 1-3). Esto es particularmente válido para la medición con ángulo de 20° (por ejemplo, el brillo especular de 7 días), que disminuye solo ligeramente, desde un brillo a 20° de 88% (OP cero, Formulación 1) a un brillo a 20° de 81% (para 8 partes de OP seco en 100 partes de aglutinante seco, Formulación 3). La pintura de emulsión alquídica muestra una pérdida más significativa de brillo para las adiciones de polímero opaco mayores de 10 partes de OP seco en 100 partes de aglutinante seco (Formulación 4, con 11,7 partes de OP seco en 100 partes de aglutinante seco, tiene un brillo a 20° de 7 días de 71%). Los resultados del brillo a 20° obtenidos para adiciones similares de un diluyente mineral convencional de tamaño de partícula similar (Formulaciones 5-7), muestran una disminución de brillo mucho más pronunciada, de un brillo a 20° de 88% (diluyente cero, Formulación 1) a un brillo a 20° de 19% (para 8 partes de diluyente seco en 100 partes de aglutinante seco, Formulación 6) y un brillo a 20° tan bajo como 8% (Formulación 7) para 11,7 partes de diluyente seco en 100 partes de aglutinante seco. También se puede observar que el brillo a 60° no se afecta tanto por la adición de los diluyentes minerales, si bien las tendencias, descritas antes, son similares.

20 Los datos indican que la adición de OP permite la remoción de alguna cantidad de TiO<sub>2</sub> de la formulación sin pérdida de "cubrimiento"; es decir, la relación de contraste está esencialmente sin cambios. El reemplazo de alguna cantidad de TiO<sub>2</sub> sólido con una dispersión de OP proporciona numerosas ventajas al formulador que incluyen la libertad de formulación, reducción del consumo de energía en la formulación del molido, así como reducción del costo.

#### Modificación del aglutinante

Las pinturas basadas en emulsión alquídica a menudo se modificadas con otro aglutinante en emulsión, por ejemplo, por medio de polímeros acrílicos o estireno-acrílicos, a fin de proporcionar un equilibrio optimizado de las propiedades.

25 Las siguientes Tablas 3 y 4, comparan el efecto del brillo para la adición de varios niveles de polímero opaco o diluyente mineral (de similar tamaño de partícula, ~0,4 micrómetros) en pinturas brillantes basadas en una emulsión alquídica modificada con la emulsión acrílica. La Tabla 3 muestra la comparación con la modificación por medio de 10% de polímero de emulsión acrílica en una mezcla de 90/10 emulsión alquídica / emulsión acrílica; la Tabla 4 muestra la misma comparación con la modificación por medio de 30% de polímero de emulsión acrílica en una

## ES 2 372 663 T3

mezcla 70/30. Las formulaciones se basan en la que se muestra en la Tabla 1.

Tabla 3. Efecto del polímero opaco sobre las propiedades de brillo de las pinturas de emulsión alquídica modificada con aglutinante: aglutinante modificado con un polímero de emulsión acrílica<sup>1</sup> (10%)

Formulación No.	Control	Reformulación con polímero opaco <sup>2</sup>			Reformulación con diluyente mineral <sup>3</sup>		
		2	3	4	5	6	7
TiO <sub>2</sub> (%PVC)	18,1	16,3	15,4	14,5	16,3	15,4	14,5
OP(%PVC)	0	6,3	10,8	15,0			
Diluyente (% PVC)					6,3	10,8	15,0
PVC total	18,1	22,6	26,2	29,5	22,6	26,2	29,5
Relación de TiO <sub>2</sub> a 100 partes de aglutinante seco	78,3	74,3	74,0	72,9	74,6	74	72,9
Relación de OP seco/ Diluyente a 100 partes de aglutinante seco <sup>3</sup>	0	4,5	8,0	11,7	20,1	36,0	52,3
Brillo 1 día (%)							
20°	83,9	80,9	76,0	69,6	25,9	10,4	4,4
60°	92,4	92,8	92,3	90,8	65,9	44,4	25,2
Brillo 7 días (%)							
20°	83,7	80,1	75,4	68,4	23,4	9,7	4,1
60°	92,4	92,6	92,1	90,4	63,3	42,8	23,9

1. El aglutinante es una mezcla 90/10 de emulsión alquídica / emulsión acrílica. La emulsión alquídica es Uradil® AZ 554 Z-50, y la emulsión acrílica es Primal™ HG-98.

2. Ropaque™ Ultra E, disponible en Rohm y Haas Company, Philadelphia, PA.

3. Socal® P2, disponible en Solvay S.A., Bruselas, Bélgica.

Tabla 4. Efecto del polímero opaco sobre las propiedades de brillo de las pinturas de emulsión alquídica modificada con aglutinante: aglutinante modificado con un polímero de emulsión acrílica<sup>1</sup> (30%)

	Control	Reformulación con polímero opaco <sup>2</sup>			Reformulación con diluyente mineral <sup>3</sup>		
		1	2	3	4	5	6
Formulación No.							
TiO <sub>2</sub> (% PVC)	18,1	16,3	15,4	14,5	16,3	15,4	14,5
OP (% PVC)	0	6,3	10,8	15,0			
Diluyente (% PVC)					6,3	10,8	15,0
PVC total	18,1	22,6	26,2	29,5	22,6	26,2	29,5
Relación de TiO <sub>2</sub> a 100 partes de aglutinante seco	78,3	74,3	74,0	72,9	74,6	74	72,9
Relación de OP seco/ Diluyente a 100 partes de aglutinante seco <sup>3</sup>	0	4,5	8	11,7	20,1	36	52,3
Brillo 1 día (%)							
20°	70,7	58,8	52,7	43,5	11,5	5,6	2,7
60°	87,3	83,9	82	77,8	46,8	31,7	17,2
Brillo 7 días (%)							
20°	67,3	54,5	48,3	38,8	9,8	4,8	2,4
60°	86,4	82,1	79,9	75	43,1	28	14,9
<p>1. El aglutinante es una mezcla 70/30 de emulsión alquídica / emulsión acrílica. La emulsión alquídica es Uradil® AZ 554 Z-50, y la emulsión acrílica es Primal™ HG-98.</p> <p>2. Ropaque™ Ultra E, disponible en Rohm y Haas Company, Filadelfia, PA.</p> <p>3. Socal® P2, disponible en Solvay S.A., Bruselas, Bélgica.</p>							

5 Los datos muestran que incluso en el caso de la modificación del aglutinante de una pintura basada en emulsión alquídica el polímero opaco aún tiene un impacto mucho menor en las propiedades de brillo que un diluyente mineral.

#### Sistemas de emulsión alquídica comparativos

10 La Solicitud de Patente Japonesa Número JP61246264A describe el uso de un polímero opaco para dar cubrimiento en un sistema de emulsión alquídica basado en agua. La referencia no describe las propiedades del brillo de los revestimientos desvelados en el presente documento. En la Tabla 1 de la referencia, las composiciones pigmentadas con 40 partes de TiO<sub>2</sub> por 100 partes de polímero de aglutinante seco se comparan para los sistemas con y sin polímero opaco (Realización 4 de la referencia y Ejemplo Comparativo 1 de la referencia,

respectivamente). A continuación se comparan sistemas similares en la Tabla 4.

Tabla 4. Efecto de los niveles altos de polímero opaco sobre las propiedades de brillo de las pinturas de emulsión alquídica

Formulación	Ejemplo comparativo 1 de la referencia	Realización 4 de la referencia
TiO <sub>2</sub> (% PVC)	10	7
OP <sup>1</sup> (% PVC)	0	29
PVC total	10	36
Relación de TiO <sub>2</sub> a 100 partes de aglutinante seco	40	40
Relación de OP seco a 100 partes de aglutinante seco	0	25
Brillo 7 días (%)		
20°	88	74
60°	95	98
CR a 100 μ (%)	92	93
1. OP es el Polímero Opaco E-1742, fabricado por Rohm y Haas Company, Filadelfia, PA, USA.		

5 La pintura pigmentada sin polímero opaco (Ejemplo comparativo 1) es una pintura de alto brillo (brillo especular a 20°, después de 7 días, de 88%). Sin embargo, la pintura pigmentada análoga sin polímero opaco (Realización 4, que es la única composición de pintura pigmentada desvelada con polímero opaco) muestra un deterioro agudo del brillo a 20° (brillo especular a 20°, después de 7 días, de 74%).

10 La Solicitud de Patente Japonesa no consigue desvelar pinturas de emulsión alquídica de alto brillo que comprendan TiO<sub>2</sub> y polímero opaco, y no logra reconocer los beneficios de libertad de formulación y reducción de costos que se pueden alcanzar en las pinturas de alto brillo con el reemplazo de TiO<sub>2</sub> con pequeñas cantidades de polímero opaco. Este efecto deseable no es operativo (es decir, se pierden propiedades de alto brillo) a los niveles más altos de polímero opaco usados en la referencia, es decir, una relación de 25 partes de polímero opaco seco a 100 partes de polímero de aglutinante seco.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de pintura acuosa que comprende:
- i) una o más emulsiones alquídicas,
  - ii) una dispersión de partículas de diluyente orgánico, comprendiendo tales partículas, cuando están secas, uno o más huecos, y
  - iii) uno o más pigmentos;
- en la que la cantidad de partículas de diluyente orgánico en la composición es menor que 10 partes en peso seco de partículas de diluyente orgánico a 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica.
2. La composición de pintura acuosa de la reivindicación 1 en la que el pigmento comprende uno o más pigmentos opacificantes o colorantes.
3. La composición de pintura acuosa de la reivindicación 1 en la que el pigmento comprende dióxido de titanio.
4. La composición de pintura acuosa de la reivindicación 1 en la que las partículas de pigmento están presentes en la composición en una cantidad de menos de 140 partes en peso seco de partículas de pigmento por 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica.
5. La composición de pintura acuosa de la reivindicación 1 en la que las partículas de pigmento están presentes en la composición en una cantidad de menor que 100 partes en peso seco de partículas de pigmento por 100 partes en peso seco de la emulsión alquídica.
6. La composición de pintura acuosa de la reivindicación 1 que, después de la evaporación de la fase acuosa y después de 7 días de secado a 25°C y 50% de humedad relativa, produce un revestimiento sobre un sustrato de vidrio, presentando este revestimiento un brillo especular a 20° mayor que 75%.
7. La composición de pintura acuosa de la reivindicación 1 que, después de la evaporación de la fase acuosa y después de 7 días de secado a 25°C y 50% de humedad relativa, produce un revestimiento sobre un sustrato de vidrio, presentando este revestimiento un brillo especular a 20° mayor que 80%.
8. La composición de pintura acuosa de la reivindicación 1 en la que la emulsión alquídica comprende un vinil-alquido.
9. La composición de pintura acuosa de la reivindicación 1 en la que la emulsión alquídica comprende un alquido acrílico o estireno-alquido acrílico.
10. La composición de pintura acuosa de la reivindicación 1, que además comprende una dispersión polimérica de base acuosa en la que el polímero se elige de: un polímero acrílico, un polímero estireno-acrílico, Un polímero de acetato de vinilo, un acetato de vinilo-acrílico, un etileno-acetato de vinilo, un etileno-acetato de vinilo-cloruro de vinilo, un poliuretano, y una poliamida.
11. Un procedimiento para proporcionar una pintura de alto brillo que comprende:
- (a) formar la composición de pintura acuosa de la reivindicación 1;
  - (b) aplicar dicha composición de pintura acuosa a un sustrato; y
  - (c) secar o dejar secar dicha composición de pintura acuosa aplicada.