



PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
C-08
SUBCLASE F

Ref: ICI Case Z/PV.22329 - SPAIN.

ICIANZ Case 393.

# Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de obtención de composiciones de revestimiento.

===== | 374006 |

*Solicitante:* BAIM PAINTS LIMITED, entidad australiana, residente en 1 Nicholson Street, Melbourne, Victoria, Australia.

=====

El presente invento se refiere a gránulos de polímero vesiculados y a composiciones de revestimientos que comprenden dichos gránulos.

Se ha propuesto el empleo de partículas de ciertos polímeros, por ejemplo polietileno y polipropileno

5.



- 7 FEB 1971

- como componentes insolubles para composiciones de revestimientos y películas poliméricas. Las partículas, siendo de un índice de refracción similar al medio en el cual se hayan incorporadas, tienen solo un pequeño efecto en la opacidad de las películas de las composiciones de revestimiento o láminas de polímero, pero
5. cuando tienen un tamaño apropiado pueden ocasionar una disrupción en las superficies expuestas de los mismos introducir un efecto mate o texturado.
10. Se ha encontrado ahora, que los gránulos de polímero preparados de manera que se imparta a ellos una estructura vesicular pueden ser empleados en composiciones de revestimientos y películas poliméricas a fin de impartir una opacidad que es sorprendentemente, al tiempo que útil, mayor que aquellas de los gránulos
15. no-vesiculados de la misma composición. Opcionalmente, el efecto de opacidad de los gránulos puede ser incrementado mediante la inclusión de partículas sólidas dentro de las vesículas individuales. Cuando los gránulos
20. se encuentran apropiadamente dimensionados, producen un efecto mate o texturado en las superficies de las películas.
- Con la expresión gránulos poliméricos vesiculados quiere significarse gránulos de polímero, preferentemente gránulos esferoidales, que tienen una estructura similar a una película, las paredes de las cuales están provistas por el polímero. Los gránulos comprenden una pluralidad de células o vesículas, es decir, que no son mono-celulares o con aspecto de globo, y aún cuando las
25. vesículas no son necesariamente de tamaño uniforme, la
- 30.



- relación del diámetro del gránulo al diámetro medio individual de la vesícula debe ser por lo menos de 5 a 1. Las vesículas deben ocupar entre 5 y 95 % del volumen total de los gránulos. Los volúmenes de vesículas bajos se encuentran normalmente asociados con gránulos de una resistencia mecánica elevada que son particularmente útiles para algunas aplicaciones pero, para lograr los efectos de opacidad más útiles se prefiere que las vesículas ocupen por lo menos 20 % del volumen total de los gránulos, preferentemente 20-75 % del volumen.

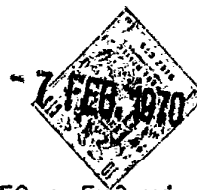
- Ideálmente cada vesícula debe estar encerrada en una cubierta continua de polímero, pero esto no es siempre fácil ni es tampoco esencial. Por ejemplo, si los gránulos se producen directamente en el tamaño físico y forma requeridos, por ejemplo mediante un proceso de polimerización en suspensión, habrá una distribución indiscriminada de vesículas imperfectas formadas en el mismo. Por otra parte, si los gránulos están preparados por ejemplo, mediante degradación mecánica del polímero vesiculado de partidas, substancialmente todas las vesículas adyacentes a la superficie externa de los gránulos ha de ser imperfecta; es decir, parte de la cubierta de polímero que preferentemente los encierra quedará rota.

- Aún cuando la forma de los gránulos no es crítica para lograr algún incremento en la opacidad de una película, se ha encontrado que una estructura troceada o esferoidal proporciona los mejores resultados.

- El diámetro medio de los gránulos, medidos ópticamente, está relacionado a su fin último. En tanto que

374006

- 4 -



gránulos presentando un diámetro medio de 50 a 500 micrones, pueden ser empleados para obtener efectos texturados en películas de composiciones de revestimientos y películas de polímero, se encuentra en general que

5. aquellos gránulos que tienen un diámetro medio comprendido entre 1 y 100 micrones son los más valiosos pues, por ejemplo, resultan adecuados como agentes productores de opacidad y opacidad máxima.

10. Preferentemente, cuando se emplean como agentes productores de opacidad mate, especialmente en composiciones de revestimientos, los gránulos deberán tener un diámetro medio comprendido entre 1 y 50 micrones.

15. Teniendo presente las limitaciones económicas y prácticas en la preparación y medida de los sólidos particulados, debe entenderse que los límites arriba expresados incluyen la presencia de una proporción menor, pero no mayor del 10 % en peso, de gránulos que se encuentran fuera de las dimensiones estipuladas. Preferentemente, cuando se emplean como agentes productores de opacidad o mate, esencialmente ningún gránulo deberá exceder los límites dimensionales superiores en más de 20 micrones.

20. Las vesículas, que son de forma aproximadamente esféricas, deberán tener un diámetro inferior a 20 micrones, y preferentemente inferior a 5 micrones. El diámetro máximo aceptable será, naturalmente, dependiente en cierto modo del diámetro promedio del gránulo, pero se ha encontrado que el efecto de opacidad de los gránulos tiende a incrementar en función del diámetro de las vesículas individuales y en sentido inverso, el efecto dis
- 25.
- 30.

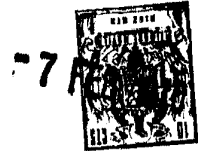


tribuidor de la luz óptimo de las vesículas que contienen aire se logra dentro de una gama de diámetro comprendida entre 0,2 - 0,5 micrones.

- Las vesículas pueden ser esencialmente gaseosas;
5. es decir, pueden ser burbujas de aire u otro gas. En composiciones de revestimiento líquidas pueden estar saturadas con vapor, por ejemplo con vapor difundido en las vesículas a través de sus paredes poliméricas desde un medio líquido en el cual los gránulos se encuentran
10. suspendidos, o puede estar al menos parcialmente lleno con líquido, por ejemplo, agua o un líquido orgánico embebido desde el medio líquido en el cual los gránulos se encuentran suspendidos. Cuando los gránulos se emplean en revestimientos superficiales, se prefiere que
15. cualquier líquido en las vesículas sea suficientemente volátil para difundirse fuera de los gránulos cuando se encuentra en contacto con el aire. Es decir, cuando se forma una película de revestimiento en un substrato de la composición y se seca al aire, opcionalmente a una
20. temperatura de horneado elevada, los gránulos proveen vesículas esencialmente gaseosas y esta forma física ejerce un efecto de opacidad preferido sobre la película.
- En una realización ulterior del invento, las
25. vesículas contienen sólidos particulados. Los sólidos particulados pueden estar dispersados en la misma en un líquido donde el polímero es insoluble o pueden estar asociados en las vesículas con componentes esencialmente gaseosos solamente. Por ejemplo, las vesículas pueden
30. consistir inicialmente de sólidos particulados, tales co



- no partículas de pigmentos, fungicida, insecticida, u otros materiales tóxicos o agentes sopladores dispersa dos en un líquido apropiadamente volátil que subsiguién temente se difunde fuera de los gránulos para dejar par tículas del pigmento esencialmente secas. La concentra ción de sólidos particulados se limita de acuerdo al rendimiento del invento, a un máximo de 60 % en volúmen de las vesículas pero en la práctica se ha encontrado generalmente que es económicamente deseable no exceder la concentración preferida de 45 % en volúmen respecto del volúmen de la vesícula.
- 5.
- 10.
- Opcionalmente, el polímero del gránulo puede ha llarse pigmentado por si mismo pero a fin de lograr una resistencia mecánica útil el grado de pigmentación no debe exceder la concentración volumétrica crítica de pig mento. Este parámetro es conocido como punto de transi ción en sistema de ligado de pigmentario y se encuentra definido, por ejemplo, en Industrial and Engineering Che mistry, "41, 17, 1470 (1949).
- 15.
- 20.
- Expresado de manera general, la naturaleza del polímero no es crítica siempre que sea insoluble en la composición de revestimiento en la cual los gránulos de ben ser empleados. Debe prestarse atención en la selec ción del polímero respecto a las condiciones de tempera tura y esfuerzos mecánicos a los cuales debe encontrar se sometido durante el uso. Por ejemplo, un gránulo que comprende un polímero que tiene una temperatura de tran sición a vidrio substancialmente inferior que aquella a la cual se contempla emplearlo, puede ser distorsionado irreversiblemente y perder su característica estructura
- 25.
- 30.



- vesicular cuando se lo emplea de tal manera; lo cual sería una elección poco satisfactoria del polímero. Para lograr una estabilidad mecánica adecuada, especialmente cuando se lo emplea en composiciones de revestimiento, donde, por ejemplo, la distorsión de una película de revestimiento, tal como por abrasión, puede desfigurar o romper la película, es preferible que el polímero, opcionalmente pigmentado, sea relativamente rígido; es decir, con una elongación y rotura del orden del 40 % o inferior.
5. Polímeros apropiados son, por ejemplo, los productos de condensación de ácidos; policarbocíclicos con polioles; ácidos policarbocíclicos con poliamina; productos de condensación del caprolatamo del tipo nylon 6;
10. amidas de poliéster, poliuretanos que comprenden los productos de reacción de poliisocianatos con polioles; poliéters; poliésteres; resinas exóxido y poxi-amidas; poliamidas y polímeros iónicos tales como sales de nylon 66.
15. También resulta apropiado los condensados de formaldehído con urea, melamina y fenoles; ésteres de celulosa tales como nitrato de celulosa y butirato de acetato de celulosa; y gomas clorinadas.
20. Los polímeros preferidos son, no obstante, polímeros y copolímeros de monómeros  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados y monómeros apropiados son, por ejemplo:
25. etilenos aromáticos substituidos etileno, tales como estirenos,  $\alpha$ -metilestireno y "vinil tolueno";
30. opcionalmente estos pueden estar copolimerizados



- con un comonomero tal como anhídrido maleico o un poliéster insaturado;
- Acetato de vinilo;
- ésteres alcohólicos saturados de ácidos acrílicos y meta-acrílicos, tales como sus metil, etil y n-butil ésteres; opcionalmente estos pueden estar copolimerizados con un comonomero tal como el ácido acrílico o metacrílico;
- ésteres y ésteres ácidos de ácidos polibásicos insaturados, tales como el etil, n-butil y 2-etil hexil ésteres y ésteres ácidos de los ácidos maleicos y fumáricos.
- Preferentemente la resistencia y dureza del polímero se aumenta por medio de la introducción de una cantidad controlada de enlaces cruzados. En el caso de los polímeros deseados a partir de monómeros  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados, los enlaces cruzados pueden ser introducidos mediante el empleo de un comonomero di-funcional. Por ejemplo, un copolímero degradado puede estar formado por polimerización aditiva de monómeros de metilmetacrilato que contiene una pequeña proporción, tal como 1 a 5 % en peso, de di-vinil benceno o dimetacrilato de etileno glicol.
- Cuando se requiere que los gránulos liberen líquido volátil desde las vesículas en contacto con el aire, debe prestarse atención en la selección del polímero al respecto sobre el régimen de difusión del líquido. Por ejemplo, cuando las paredes del polímero que rodean las vesículas son normalmente suficientemente delgadas para permitir una latitud considerable en la selección del
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



polímero sin afectar de manera marcada el régimen de difusión, un homopolímero de cloruro de vinilideno resulta relativamente impermeable al vapor. Se puede ejercer, por lo tanto, un cierto grado de control sobre la difusión del líquido empleando cloruro de vinilideno como un comonomero en la preparación del polímero.

5.

Los sólidos particulados empleados en los gránulos pueden ser pigmentos. El pigmento se elige de entre aquellos comúnmente empleados en la técnica y, por ejemplo; aquellos apropiados son:

10.

pigmentos blancos primarios, es decir pigmentos opacos con un índice de refracción superior a 1,9, tales como dióxido de titanio, óxido de cinc, y óxido de antimonio;

15.

pigmentos de extensión, tales como carbonato de calcio, sílice, sulfato de varios, alumina y silicatos de aluminios naturales, tales como caolinita, dickita y montmorilonita;

tanto unitariamente como en combinación.

20.

El invento no se encuentra limitado, no obstante, al empleo de los tipos del pigmento arriba mencionado y pueden obtenerse efectos decorativos inusuales en películas mediante el uso de gránulos en los cuales el pigmento se encuentra al menos parcialmente coloreado. Por ejemplo, el pigmento puede comprender óxido de hierro, ftalocianina o pigmentos de cromo y plomo.

25.

30.

Los sólidos particulados no necesitan, no obstante ser pigmentos en el significado común del término, por ejemplo, los sólidos particulados pueden ser materiales fungicidas y/o preservativos, tales como fluoruro de

37200-9 -



- tri-n-butil estaño, pentacloro-fenato de sodio y metaborato de bario, insecticidas tales como D.D.T. y hexa clorobenceno, agentes sopladores y odorantes. Alternativamente las vesículas pueden contener líquidos que
5. tienen propiedades similares. Tales materiales, cuando se introducen directamente en un polímero formador de películas puede tener poco efecto de opacidad sobre la misma y la elección del polímero queda normalmente restringida por el requerimiento de que la relación de
10. blanqueo o difusión del material de la película debe ser limitada. Es una característica particular del invento que cuando estos materiales se incorporan a las vesículas de los gránulos, especialmente como sólidos particulares esencialmente secos, pueden contribuir a
15. la opacidad de las películas en las cuales los gránulos se encuentran incorporados y también, mediante una selección adecuada del polímero que comprende a los gránulos puede ejercerse un grado de control sobre el blanqueo o régimen de difusión de los sólidos particulados independientemente de las características del polímero formador
20. de película.

- Tal como se expresara anteriormente la cantidad de sólidos particulados, incorporados en las vesículas no debe exceder del 60 % del volumen de las vesículas y,
25. aún cuando el tamaño de las partículas elegidas depende del diámetro real de la vesícula, es preferible que el diámetro de partícula máximo sea de 1 micrón.

- Los gránulos pueden estar separados por degradación mecánica de un polímero apropiado en el cual se hayan implantado las vesículas, por ejemplo mediante la
- 30.



- aereación controlada del polímero en bruto. No obstante, las vesículas del tamaño que se especifica no se forma fácilmente en un polímero en bruto mediante, por ejemplo, aereación directa o esfumamiento, y el método preferido para la preparación del polímero vesiculado a partir de un monómero polimerizante es la siguiente.
5. Se dispersa un líquido incompatible a través del monómero polimerizable, el diámetro de las partículas dispersadas hallándose relacionado al tamaño de las vesículas que deben formar, y luego se polimeriza al monómero. El líquido incompatible queda encerrado en el polímero que así se forma en el cual constituye vesículas líquidas. El polímero se muele mecánicamente a un tamaño requerido así como también de la forma que Vd. desea
10. y cuando se encuentra adecuadamente volátil, el líquido incompatible puede ser eliminado, por ejemplo mediante extracción al vacío a fin de proporcionar vesículas esencialmente gaseosas. Similarmente, cuando el líquido incompatible comprende sólidos particulados, pueden formarse vesículas que son esencialmente de sólidos/líquidos particulados o sólidos/gas particulado.
15. Preferentemente, puede dispersarse en sí misma una dispersión de un líquido incompatible en un monómero polimerizable y en una fase continua líquida en la
20. cual el monómero es insoluble, a fin de formar gotículas del tamaño del gránulo requerido, y el monómero es luego polimerizado para formar gránulos vesiculados de las dimensiones requeridas. Opcionalmente los gránulos pueden ser separados del líquido en la fase continua y aquel
25. eliminado de las vesículas en la forma descrita anterior
- 30.



mente.

374006

5. Alternativamente, en vez de dispersar el líquido incompatible en el monómero, puede ser disuelto en monómero líquido que sea compatible con éste pero incompatible con el polímero. Cuando las gotículas de monómeros dispersadas se polimerizan entonces líquidos incompatibles forman vesículas de partículas de polímeros.

10. Como una alternativa en ambos procesos arriba descritos, puede emplearse una solución de polímeros en vez del monómero, siendo entonces el gránulo de polímero formado no mediante polimerización, pero por extracción del solvente de las gotículas dispersadas de solución poliméricas.

15. Los gránulos del invento resultan particularmente útiles como componentes de revestimientos superficiales, en los cuales pueden ser empleados, por ejemplo, para aumentar los sólidos poliméricos del revestimiento concurrentemente con un aumento en la opacidad de las películas formadas del mismo, y como agente de mateado opaco y texturado.
- 20.

25. Se proveen también composiciones de revestimiento que comprenden (a) un vehículo formador de películas (b) pigmento dispersado en este a un volumen de pigmento comprendido entre 0 a 85 % del volumen del sólido de (a) más (b), (c) gránulos vesiculados insolubles tal como se ha descrito anteriormente con una concentración volumétrica comprendida entre 5 y 95 % de sólidos totales (tales como no-volátiles) en volumen de la composición. Preferentemente la concentración en volumen de los gránulos se halla comprendida entre 45 a 85 % del
- 30.



volúmen total de sólidos. En el caso del bióxido de titanio el volúmen del pigmento se encuentra preferéntemente comprendido entre 10 y 35 % en volúmen de (a) mas (b).

- Mediante la expresión "vehículo formador de pelí-  
cula" quiere significarse un polímero formador de pelí-  
cula, opcionalmente disuelto o dispersado en un líquido  
adecuado y que incluye otros materiales diversos, tales  
como, catalizadores, agentes adherentes y estabilizado-  
res de dispersión, usualmente empleados en formulacio-  
nes para revestimientos. Por ejemplo el vehículo pue-  
de ser una solución o dispersión del polímero formador  
de película en un líquido acuoso ú orgánico. Alternativ  
amente, el polímero formador de película puede, en si  
mismo, hallarse presente en el vehículo como elemento  
precursor, usualmente al menos en parte polimérico. y  
que cuando se encuentra adecuadamente catalizado o co-  
-reaccionado forma el polímero formador de película.
5.  
10.  
15.

- La elección del vehículo formador de película no  
se encuentra limitado por otra razón que el requisito de  
que los gránulos vesiculados sean insolubles en él. Por  
ejemplo, el vehículo puede ser una dispersión acuosa de  
polimetil metacrilato/etil acrilato, en la cual deba dis  
persarse gránulos vesiculados de politireno. Un vehícu-  
lo apropiado para gránulos vesiculados de polimetil meta  
crilato/dimetacrilato de etileno glicol es, por ejemplo,  
una solución de una resina alquídica modificada de aceite  
secante en un hidrocarburo alifásico líquido.
20.  
25.

- Preferéntemente, cuando el vehículo es una solu-  
ción o dispersión de polímero formador de película en un  
líquido acuoso opcionalmente pigmentado.
- 30.



374006

Los gránulos resultan particularmente útiles en la preparación de pintura al látex acuosa mate con un pequeño brillo. En esta realización, se prefiere que los gránulos sean esferoidales con un diámetro esencialmente comprendido entre 1 y 50 micrones y un diámetro volumétrico medio comprendido entre 5 y 35 micrones.

5.

El diámetro volumétrico medio está definido con la expresión

$$\sum (V^i \cdot D^i)$$

En la cual  $V^i$  es la fracción de volumen de todas las partículas con un diámetro a la  $D^i$ .

10.

Al expresarse esencialmente de 1 a 50 micrones, se significa que puede hallarse presente una proporción pequeña, no mayor del 10 % en peso, de gránulos que se encuentran fuera de este límite, y preferentemente ninguna partícula, (otra que trazos de impurezas) deben tener un diámetro mayor a los 70 micrones.

15.

A fin de calcular los mencionados límites de composición de revestimiento, cualquier gránulo que tenga un diámetro inferior a 1 micrón debe considerarse como partículas de pigmentos.

20.

Los gránulos de polímeros vesiculados de este invento pueden ser incorporados al polímero a ser conformado en una película mediante moldeo, extrusión u otros procedimientos. Cuando la película debe ser moldeada desde una solución del polímero, los gránulos no deben ser disueltos por el solvente de la solución. Cuando la película deba ser formada por extrusión, el polímero de

25.

- 15 -  
374006



- los gránulos deben tener un punto de ablandamiento superior a la temperatura de extrucción. Los granos de polímeros termofraguantes o con los enlaces cruzados resultan particularmente útiles en proporciones de hasta 25 % en volúmen de la película. Preferétemente los gránulos tienen tamaños comprendidos entre 1 - 50 micrones de diámetro. Los gránulos vesiculados pueden también incorporarse en polímero en bruto bajo la forma de fundidos, moldes y extrucciones en proporciones de hasta 70 % en peso de los fundidos, moldes o extrucciones. Los gránulos vesiculados que tienen preferétemente diámetros inferiores a 50 micrones, pueden ser empleados como agregados en la manufactura de papel.
- 5.
- 10.

- El invento queda ilustrado por los siguientes ejemplos, en donde todas las partes se dan en peso:
- 15.

Ejemplo 1

- Preparación de gránulos de poliestireno vesiculado con un diámetro promedio volumétrico de aproximadamente 15 micrones y conteniendo aproximadamente 50 % en volúmen de vesículas acuosas de 1 micrón. Se forma priméramente un bloque de poliestireno vesiculado y luego se lo muele al tamaño de gránulo requerido.
- 20.

- Se preparó un agente tenso activo haciendo reaccionar 19,7 partes y un copolímero sólido de estireno/4-vinil piridina (42,9/2,5 en peso), 79,0 partes de propano-sultona en un recipiente de reacción durante 3 horas a 105°C.
- 25.

- Se agregó a 22 partes de la solución anterior, 22,0 partes de estireno y 1,1 parte de azodiisobutironitrilo.
- 30.

A esta mezcla se agregó léntamente con un mezclador

374006<sup>16</sup>



mecánico continuo de alta velocidad, 54,9 partes de una solución acuosa al 2 % de hidroxietil celulosa graduada que, como solución en agua al 1 % tenía una viscosidad de aproximadamente 2,00 poises a 25°C.

5. Se formó una emulsión blanca, viscosa, de líquido acuoso en estireno y ésta fué polimerizada calentando a 95°C durante 5 horas para formar un bloque de poliestireno vesiculado en el cual las vesículas se hallaban llenas con el líquido acuoso.

10. El bloque polimérico fué roto y molido en agua en un molino de bolas de laboratorio hasta que el diámetro promedio volumétrico de los gránulos determinados por examen microscópico, fué aproximadamente de 15 micrones. El diámetro vesicular promedio fué igualmente estimado en aproximadamente 1 micrón y el volumen vesicular

15. calculado en aproximadamente 50 % de los gránulos. Aún cuando tenían una estructura algo irregular, los gránulos eran de una forma esferoidal o generalmente gruesa.

20. La suspensión de gránulo en agua desde el molino fué concentrada por filtración a un contenido de sólidos de 30,2 % en peso (determinado por calentamiento durante 60 minutos en un horno de aire a 150°C) para proveer un lodo de gránulos identificado como Lodo de Gránulos N° 1.

#### Ejemplo 2

25. Preparación de gránulos de polímero vesiculado similares a aquellos del ejemplo 1, pero en los cuales las vesículas comprenden líquido acuoso y pigmento r-titanio.

30. Se preparó una suspensión de gránulos vesiculados en agua, por medio del método general del ejemplo 1 pero reemplazando la 54,9 partes de la hidroxietil celulosa al

-- 17 --  
374006



2 % de este ejemplo con una suspensión de 38 partes de pigmento r-titania en una mezcla de 0,12 parte de hexa-metafosfato de sodio, 1,1 parte de hidroxietil celulosa (grado de viscosidad como el ejemplo 1) y 62 partes de agua.

5.

El diámetro promedio en volúmenes de los gránulos se estimó mediante exámen microscópico en aproximádamente 15 micrones y la forma era similar a aquellas de los gránulos del ejemplo 1. Las micrografías electrónicas confirmaron la presencia de r-titania dentro de las vesículas, que tenían un diámetro de aproximádamente 1 micrón. La concentración volumétrica del pigmento en la vesícula se estimó aproximádamente 1,3 %.

10.

La suspensión fué concentrada a un contenido de sólidos de 39,5 % mediante filtración para proveer un lodo de gránulo identificado como Lodo de Gránulos N<sup>o</sup> 2.

15.

### Ejemplo 3

En este ejemplo se describe la preparación de gránulo de poliestireno vesiculado mediante la emulsificación de gotículas de agua en estireno y en la presencia de un estabilizador, y la subsiguiente polimerización por emulsión de estireno en una fase acuosa.

20.

Se mezcló un látex de un copolímero 95/5 estireno/dimetil-amino-etilmetacrilato (DMAEM) cuaternizado con cloruro de bencilo (10,4 parte) en agua (51 partes) estabilizado con bromuro de cetil-trimetil amonio (0,53 parte) empleando un agitador de alta velocidad con estireno (1,3 parte), monoestearato de sorbitan (3,0 parte), para producir una dispersión de agua en monómero en la cual las partículas de la fase inversa tenían un diámetro de apro-

25.

30.

374006



ximadamente 2 micrones.

- Esta dispersión fué entonces emulsificada en una fase acuosa consistente de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado Gelvatol 20/90 (50 partes de una solución en agua al 10 % en peso) hidroxietil celulosa (50 partes de una solución en agua al 2,5 % en peso) y agua (165 partes) empleando un agitador convencional como para evitar la rotura de la dispersión del agua en el monómero. Las partículas emulsificadas de monómero conteniendo agua tenían diámetro de aproximadamente 15 micrones. Se calentó la emulsión en un recipiente cerrado a presión y a 90°C durante 3 horas en un baño de agua para polimerizar la partícula del monómero. Los gránulos de polímero vesiculado resultantes se agregaron al agua (4,5 partes), se agitó y luego se dejó reposar para recuperar por decantación. Las medidas de porosidad indicadas en cada gránulo tenían un volumen de vesícula de 21 % del volumen total del gránulo. Se confirmó que el diámetro promedio de los gránulos y el diámetro promedio de vesículas eran sustancialmente iguales a los diámetros promedio del agua emulsificada en las partículas de monómero y las partículas de agua dispersas, respectivamente.

- El diámetro de los gránulos puede variar mediante un cambio en el régimen de agitación. A regímenes inferiores de agitación, se obtuvieron gránulos con un diámetro de hasta 500 micrones con un tamaño de vesícula de 2-3 micrones. Los gránulos de tamaño mayor contenían un mayor volumen de vesícula, hasta el 60 % en volumen en el caso de los gránulos con un diámetro de 500 micrones. A regímenes más elevados de agitación el tamaño del gránulo

374006



- lo se redujo hasta aproximadamente 5 micrones con una correspondiente disminución en el tamaño de las vesículas. El volumen de las vesículas de los gránulos puede también variar mediante un cambio en la proporción del agua dispersa en el monómero.
- 5.

Ejemplo 4

En este ejemplo se describe la preparación de gránulos de poliestireno vesiculado en los cuales se ha incorporado pigmento a las vesículas.

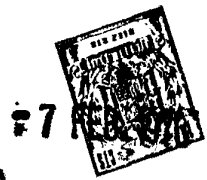
10. Se dispersó eficientemente en agua (20 partes) dióxido de titanio rutilo (30 partes), en presencia de hexametáfosfato de sodio (0,4 partes). Se agregó luego suficiente agua a esta dispersión para proveer el volumen relativo de pigmento, basado en el volumen total de pigmento y agua, requerido en la vesícula final. En es
- 15 te caso el contenido del pigmento de la vesícula sería de 10 % en volumen y la dispersión indicada (25,2 partes) se mezcló con agua (10 partes) para proveer este contenido de pigmento, juntamente con 0,880 de amoníaco (1 parte).
- 20.
- Se disolvieron 23 partes de copolímero 95/5 etileno/hidroxietilmetacrilato en el cual cada grupo hidroxilo había sido reaccionado con anhídrido maleico para producir un semiéster, en una mezcla de azodisobutironitrilo (1,3 partes), estireno (3,2 partes) y divinil benceno (3,6 partes) y dentro del producto se emulsificó la
25. arriba indicada dispersión acuosa del pigmento empleando un agitador de alta velocidad. La emulsión resultante fué entonces emulsificada en una fase acuosa consistente
30. de Gelvatol 20/90 (50 partes de solución de agua al 10 %

374006



- en peso) y agua (165 partes) empleando un agitador convencional. La emulsión final fué polimerizada en un recipiente cerrado bajo presión y calentado a 90°C durante 3 horas en baño de agua. Los gránulos pigmentados
5. resultantes fueron lavados y decantados. El diámetro granular promedio se estimó en aproximadamente 12 micrones y el diámetro vesicular promedio en 2 micrones. El volumen de vesícula se encontró en un 34 % basado en el volumen total de gránulos.
10. Se confirmó mediante el empleo de un microscopio de barrido electrónico que el pigmento se hallaba presente en las vesículas.
- Repitiendo este proceso pero cambiando el contenido del pigmento de las vesículas, ajuste apropiado de la proporción de dióxido de titanio en la dispersión inicial de pigmento, y variando los diámetros promedio de gránulos y vesículas mediante ajuste de los regímenes de agitación empleados, se prepararon gránulos con las siguientes características:
- 15.

- 21 -  
374006



<u>Diámetro Granular Promedio micrones</u>	<u>Diámetro vesicular Promedio micrones</u>	<u>Volúmen vesicular %</u>	<u>Contenido de pigmentos como % de volúmen vesicular</u>
14	3	27	0,5
15	3	23	1,1
18	3-4	25	7,5
15	3	22	5,0
12	2	20	10,0
20	4-5	16	26,5
22	4	12	40,0
20	4	25	11,0

Ejemplo 5

En este ejemplo se describe la preparación de gránulos de poliestireno vesiculado en los cuales el polímero ha sido pigmentado.

5. Se dispersó eficientemente óxido de titanio rutilo (13,6 partes) en una mezcla de divinil benceno (3,6 partes) en la cual se había disuelto 23 partes del semiéster del copolímero expuesto en el ejemplo 4.

10. Se agregó luego azodiisobutironitrilo (1,3 partes) a la dispersión y luego esta fué emulsificada con agua (22 partes) y 0,880 de amoniaco (1 parte) empleando un agitador de alta velocidad. La emulsión resultante fué luego emulsificada en una parte acuosa conteniendo Gelvatol 20/90 (50 partes de una solución de agua al 10 %) hidroxietil celulosa (50 partes de solución de agua en 2,5 % en peso) y agua (165 partes) mediante un agitador convencional. Esta emulsión fué polimerizada a 90°C durante 3 horas en un recipiente cerrado a presión.

374006



Los gránulos de polistireno vesiculado resultante se lavaron en agua por decantación.

5. Los gránulos contenían 5 % de pigmento por volúmen basado en el volúmen del polímero en el gránulo, y el empleo del microscopio de barrido electrónico confirmó que el pigmento se hallaba presente en el polímero mas que en las vesículas.

10. Se estimó que el diámetro granular promedio era de 2 micrones y que el diámetro vesicular promedio era de 4 micrones. El volúmen de vesículas de los gránulos era de 16 % basado en el volúmen granular total.

15. Repitiendo este proceso pero con diferentes proporciones de dióxido de titanio y variando los regímenes de agitación empleado, se prepararon gránulos con las siguientes características:

<u>Diámetro Granular promedio micrones</u>	<u>Diámetro vesicular promedio micrones</u>	<u>Volúmen vesicular %</u>	<u>Contenido de pigmentos como % de volúmen vesicular</u>
15	3-4	20,0	0,27
12	4	15,6	0,83
13	4	8,0	1,63
30	3	18,0	15,00
15	4	15,0	25,00
12	3	19,4	1,00

Ejemplo 6

En este ejemplo se describe la preparación de gránulos de poliestireno vesiculado con un diámetro promedio volumétrico de aproximadamente 15 micrones y en donde tanto las vesículas cuanto el polímero contienen pig-

374006



mentos r-titania.

- Un agente tenso activo fué preparado por reacción de un propolímero estireno-ácido metacrílico (25,8/0,74 en peso) con 0,4 partes de un condensado de epíclorhidrina y difenilolpropano que tenía un equivalente epóxido de aproximadamente de 190 y una viscosidad de 125 poises a 25°C. El agente se preparó como una solución al 32,9 % en peso en estireno, que tenía una viscosidad de 6,6 a 25°C.
- 5.
10. Empleando una mezcladora de alta velocidad, dispersaron 25,0 partes de r-titania en una mezcla de 17,5 partes de la solución anterior de 12,5 partes de estireno para dar una dispersión (a).
15. Se emulsificó una suspensión de 22,5 partes de pigmento r-titania en una mezcla de 18,9 partes de agua y 3,6 partes de trietanolamina en una dispersión (a) empleando una mezcladora de alta velocidad, para formar una emulsión blanca, viscosa, dispersión (b).
20. La dispersión (b) se agregó de golpe a una solución de 0,45 partes de hidroxietil celulosa (con un grado de viscosidad igual que en el ejemplo 1) y 0,6 partes de acetato de polivinilo con grado de hidrolización de 88 %, con un peso molecular promedio comprendido en aproximadamente en 125,000, en 69,95 partes de agua. La mezcla se agitó mecánicamente a un régimen que formó en 3 minutos partículas emulsificadas de dispersión (d) que tenía un diámetro de partículas promedio volumétrico de aproximadamente 15 micrones; dispersión (c).
- 25.
30. Se agregó a la dispersión (c) 0,75 partes de azo-diisobutironitrilo y el estireno fué polimerizado por ca



374006

5. lentamiento de la carga a 70°C en un recipiente a reacción provisto de un agitador y condensador de reflujo, de 10 horas. Se diluyó entonces la carga con 2000 partes de agua y se permitió reposar durante dos días. Los gránulos sedimentados se concentraron a un lodo acuoso con un contenido de 34,2 % en peso de sólidos, determinado de la misma forma que en el método del ejemplo 1.

10. El exámen microscópico de los gránulos confirmó la presencia de r-titanía tanto en el polímero cuanto en las vesículas, el diámetro promedio volumétrico de los gránulos siendo aproximadamente de 15 micrones.

15. Se estimó que los gránulos contenían aproximadamente 30 % en volúmen de vesículas y que las vesículas contenían aproximadamente 15 % en volúmen de r-titanía. El tamaño promedio de vesícula fué estimado mediante exámen microscópico de dispersión (b), en aproximadamente 1 micrón.

Ejemplo 7

20. En este ejemplo se describe la preparación de gránulos vesiculados de poliéster insaturado/estireno mediante un método similar al empleado en el ejemplo 3.

25. A 30 partes de una solución n al 58 % en estireno de un poliéster insaturado basado en ácido fumárico, anhídrido ftálico y propileno glicol (aproximadamente 3:1:4 en moles) se agregó 1,8 partes de un copolímero 86/14 de acetato de vinilo y dimetil-amino etil metacrilato cuaternizado con cloruro de bencilo y 0,6 partes de peróxido de benzoilo. Se agregó agua (15 partes) a esta solución empleando un agitador de alta velocidad para producir una  
30. dispersión de gotículas de aguas en la solución de políme



374006

ros, en la cual las gotículas de aguas de las partes dispersas tenían un diámetro máximo de 4 micrones.

5. La dispersión fué entonces emulsificada a una fase acuosa consistente en Gelvatol 20/90 (20 partes de una solución en agua a 13,6 %) hidroxietil-celulosa (100 partes en una solución en agua al 2,25 % en peso y agua (230 partes) para dar partículas emulsificadas de gotículas poliéster/estireno conteniendo agua con un diámetro promedio de 25 micrones. Se calentó la emulsión en un
10. recipiente cerrado y a presión a 90 °C. durante 5 horas. Los gránulos de polímeros vesiculados resultante fueron lavados con agua y recuperados por sedimentación.

15. Las vesículas en los gránulos ocupaban aproximadamente el 40 % del volumen total de los gránulos, y tenían un diámetro promedio de aproximadamente de 3 micrones. El diámetro granular promedio era de 25 micrones.

20. Al repetir el proceso e incorporando pigmentos a las vesículas mediante el proceso del ejemplo 4, se obtuvieron gránulos que tenían las siguientes características: Diámetro granular, 40 micrones, diámetro vesicular promedio 5 micrones, volumen vesicular 15,9 %, contenido de pigmento 10 % del volumen vesicular.

#### Ejemplo 8

25. Este ejemplo describe la preparación de gránulos de epoxiamida-vesiculados empleando un método similar a aquel descrito en el ejemplo 3, pero en el cual se ha reemplazado el agua con un hidrocarburo alifático.

30. Se mezclaron profundamente 100 partes del condensado de epiclorhidrina líquida empleada en el ejemplo 6 con 100 partes de una poliamida líquida que tenía grupos

374006



1970

amina libres (valor amina 400 mgms de equivalente KOH/gm). En el líquido resultante fué finalmente dispersada una solución de 1:1 de copolímero de metacrilato de metilo vertebrado con un peso molecular de 5000 y cadenas laterales de ácido polihidroxiesteárico, con un peso molecular de 1500 (12,3 partes de una solución de hidrocarburo alifático al 32,5 %) y luego hidrocarburo alifático (b.p. 130°C) (62 partes).

5.

10.

15.

Esta dispersión fué a su vez dispersada en una mezcla de hidrocarburo alifático (300 partes) y copolímero tal como el empleado anteriormente (9,24 partes) para producir gotículas de resina de epoxi-amida conteniendo hidrocarburo alifático, y de un diámetro promedio comprendido entre 10 y 20 micrones. La emulsión se agitó durante 2-3 horas para mantener pequeñas gotículas durante la polimerización a temperatura ambiente.

20.

Los gránulos vesiculados resultantes fueron separados y se estimó el diámetro vesicular promedio era de 1 micrón y el diámetro granular promedio de 10-20 micrones.

#### Ejemplo 9

Este ejemplo describe la preparación de gránulos de acetato-butirato de celulosa vesiculados.

25.

30.

Se agregaron 5 partes de alcohol absoluto a una solución de 10 partes de acetato-butirato de celulosa en 90 partes de acetato de etilo. La solución fué luego dispersada en una fase acuosa consistente de agua (16,5 partes), Gelvatol 20/90 (50 partes de una solución en agua al 10 %) hidroxietil-celulosa (50 partes de una solución en agua al 2½ %) y acetato de etilo (26,5 partes).

374006



5. La dispersión de la solución de acetato-butirato de celulosa se diluyó con una gran cantidad de agua para blanquear acetato de etilo, con lo cual el alcohol absoluto precipitó en el acetato-butirato de celulosa para formar pequeñas vesículas.

Los gránulos vesiculados se aislaron y se estimó que tenían un diámetro vesicular promedio de 1 micrón y un diámetro granular promedio de 5-10 micrones.

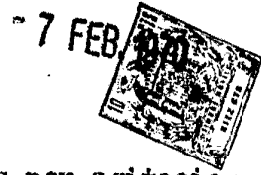
Ejemplo 10

10. En este ejemplo se describe la preparación de gránulos de copolímeros de metil metacrilato vesiculados, mediante la dispersión de gotículas de agua en una solución de copolímeros de metil metacrilato y la subsiguiente emulsificación de esta dispersión en una fase acuosa, y de extracción del solvente.

15. Se disolvieron en tolueno (40,0 partes), 16,2 partes de un copolímero 86/14 de metil metacrilato y dimetil amino etil metacrilato cuaternizado con cloruro de bencilo. La solución se agregó a agua (50,0 partes) empleando un agitador rápido de alta dispersión para producir una dispersión de gotículas de agua en la solución de polímeros y en la cual las gotículas de agua de fase dispersa tenían un diámetro máximo de 4 micrones.

20. Esta dispersión se emulsificó en una fase acuosa consistente de Gelvatol 20/90 (11 partes de una solución de agua al 13,6 % en peso), hidroxietilcelulosa (55 partes de una fusión en agua al 2,25 % en peso) y agua (133 partes) empleando un agitador convencional. Las partículas emulsificadas de solución polimérica conteniendo agua
25. tenían un diámetro promedio de aproximadamente 35 micrones.
- 30.

374006



- El tolueno fué extraído de las partículas por agitación de la emulsión con un hidrocarburo alifático (500 partes), y los gránulos de polímeros vesiculados resultantes fueron diluidos con agua (4000 partes) recuperados por decantación y secado. Las medidas de porosidad indicaron que los gránulos tenían un volumen de vesículas de 61 % del volumen total de los gránulos. El diámetro máximo era de 4 micrones y el diámetro granular promedio era de aproximadamente 25 micrones.
- 5.
10. Ejemplo 11
- Se repitió el proceso del ejemplo 10 pero en vez de copolímero de metil metacrilato, se empleó una goma clorada de tipo comercial. Las vesículas ocupaban el 39 % del volumen granular total, y tenían un diámetro máximo de 10 micrones. El diámetro granular promedio era de 20 micrones.
- 15.
- Ejemplo 12
- En este ejemplo se prepararon gránulos mediante el proceso del ejemplo 10, pero en vez de copolímero metil-metacrilato, se empleó un copolímero de cloruro de acrílo nitrilo comercial, y en vez de tolueno se utilizó una mezcla de acetato de amilo y metil etil cetona (120 partes de una mezcla de 1:1).
- 20.
- Se agregó trietanolamida (0,5 partes) al agua dispersada en la solución de polímero. En vez de ser extraída con solvente se destiló. Las vesículas en los gránulos ocupaban aproximadamente 30 % del volumen granular total y tenían un diámetro máximo de 20 micrones. El diámetro granular promedio era de 60 micrones.
- 25.

29  
374006



Ejemplo 13

En este ejemplo se describe la preparación de gránulos de copolímeros de estireno vesiculados, mediante un proceso similar a aquel dado en el ejemplo 10 pero extrayendo el solvente por dilución en un exceso de agua. Dispersando una gran cantidad de agua en la solución de polímeros se obtienen gránulos altamente porosos.

5.

Se disolvieron 40 partes de un copolímero 92/8 de estireno y dimetil amino etil metacrilato cuaternado con cloruro de bencilo, en acetato de butilo (100 partes) y agua (300 partes) fué agregada lentamente empleando una mezcladora de alta velocidad para producir una dispersión de gotículas de agua en la solución de polímeros.

10.

Esta dispersión fué emulsificada en una fase acuosa consistente en Gelvatol 20/90 (28 partes de una solución en agua al 13,6 % en peso), hidroxietilcelulosa (140 partes de una solución de agua al 2,25 % en peso), agua (332 partes) y acetato de butilo (6 partes) para dar partículas emulsificadas de solución polimérica conteniendo agua y un diámetro promedio de 200 micrones. Se extrajo el acetato de butilo de las partículas diluyendo la emulsión con agua (3000 partes) y los gránulos vesiculados resultantes fueron dejados asentar recuperados por decantación y secado. Las medidas de porosidad indicaron que

15.

20.

25.

los gránulos tenían un volumen vesicular de 76 % del volumen total de los gránulos. El diámetro máximo de las vesículas era de 5 micrones, y el diámetro granular promedio era de aproximadamente 150 micrones.

30.

Se repitió el proceso pero las cantidades de copolímeros de estireno y acetato de butilo en la solución

374006



inicial, así como las cantidades de agua dispersadas en la solución fueron aquellas indicadas mas abajo. Además la solución polimérica conteniendo agua se emulsificó en una fase acuosa consistente en hidroxietil celulosa (25 partes de una solución de agua al 2,25 % en peso), agua (275 partes) y acetato de butilo (3 partes). El diámetro granular promedio, el diámetro vesicular máximo y la concentración volumétrica de los gránulos obtenidos fueron los siguientes:

5.

<u>Copolí- mero de estireno partes</u>	<u>Acetato de buti lo par- tes</u>	<u>Agua dis persada partes</u>	<u>Diámetro granular promedio</u>	<u>Diámetro máximo de vesí- cula</u>	<u>Volúmen ve- sicular de los granu- los</u>
6,7	40,0	133	150 micrón	10 micrón	89 %
5,0	42,0	150	75 micrón	20 micrón	95 %

10.

Los gránulos vesiculados que tenían un volúmen vesicular de 95 % eran extremadamente prácticos.

Ejemplo 14

15.

Este ejemplo se describe la preparación de gránulos de policicloexil metacrilato vesiculados, mediante un proceso que incorpora elementos de los ejemplos 3 y 12.

20.

Se disolvieron 11,5 partes de copolímero 92/8 de cicloexil metacrilato y dimetil amino etil metacrilato cuaternario con cloruro de bencilo y azodisobutilo nitrilo, en una mezcla de cicloexil metacrilato y tolueno (40 partes), y se agregó lentamente agua, (70 partes) empleando una mezcladora de alta velocidad para producir una dispersión de gotículas de agua en la solución de polímeros.

25.

La dispersión fué entonces emulsificada en una fase acuosa consistente de Gelvatol 20/90 (20 partes de una solución en agua al 13,6 % en peso), hidroxietil celulosa



- (100 partes de una solución en agua al 2,25 % en peso) y agua (230 partes) para dar partículas emulsificadas de solución polimérica conteniendo agua y un diámetro promedio de 20 micrones, la emulsión se calentó en un
5. recipiente de vidrio provisto con agitador y condensador y el tolueno fué léntamente eliminado por destilación sobre un periodo de cuatro horas. La polimerización del monómero ocurrió simultáneamente. Los gránulos de polímero resultantes se diluyeron con agua, se
10. dejaron asentar y fueron recuperados por decantación.

- Las medidas de porosidad indicaron que los gránulos tenían un volúmen vesicular de el 15 % del volúmen total de los gránulos. El diámetro máximo de las vesículas era de 4 micrones y el diámetro granular promedio
15. era aproximadamente 10 micrones.

#### Ejemplo 15

- Este ejemplo describe la preparación de gránulos de copolímeros de metil metacrilato vesiculado, mediante la dispersión de gotículas acuosas en una solución
20. de copolímeros de metil metacrilato y la subsiguiente emulsificación de esta dispersión en una fase acuosa y la extracción del solvente. Las vesículas contienen pentaclorofenato de sodio como fungicida.

- Un lodo de gránulos vesiculados se preparó mediante el método general del ejemplo 10, pero reemplazando
25. toda el agua de dicho ejemplo con un peso igual de una solución en agua al 2 % de pentaclorofenato de sodio. El lodo fué dejado asentar, el líquido sobrenadante se decanto, y los gránulos se lavaron y secaron. El diámetro
30. máximo de las vesículas era de aproximadamente 5 micrones

- 32-374006



y el diámetro granular promedio 25 micrones.

5. Se dejó estacionar un lodo de los gránulos en agua destilada durante 24 horas y la presencia de pentaclorofenato de sodio traspasada al agua fué confirmada analíticamente. Los gránulos se transfirieron a una cantidad nueva de agua destilada y el proceso se repitió. Al cabo de varios días el pentaclorofenato de sodio continuó transpasándose al agua desde los granos. Es decir que a pesar de la elevada solubilidad del pentaclorofenato de sodio en agua, dicha solubilidad fué modificada, ubicando al fenato dentro de las vesículas de los granos.

#### Ejemplo 16

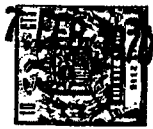
15. Preparación de una composición de revestimiento a base de látex acuoso comprendiendo gránulos vesiculados del ejemplo 1. El volumen de pigmentos de la composición es del 30 % y el volumen de los gránulos vesiculados del 86 %; tal como se definiera anteriormente.

20. Una base de moler fué preparada mezclando durante 30 minutos en una mezcladora de alta velocidad los siguientes componentes:

r-titania	8,4 partes
25 % (c/b) de solución acuosa de un agente tensoactivo aniónico polimérica comercial	0,4 partes
1,2 propileno glicol	2,9 partes
Agente antiespumante comercial (sal sódica del ácido aril sulfónico condensado)	0,1 partes

Se agregó a la base de moler así preparada, y con agitación conforme al orden expuesto, lo siguiente:

374006



Látex de copolímero acrílico acuoso, 46,5 % de sólido (peso) y diámetro de partícula 0,4 micrones	12,20 partes
Agente anti-microbiano del tipo amonio cuaternario	0,04 partes
Agua	1,30 partes
Eter mono n-butílico del etileno glicol	0,60 partes
Sulfosuccinato de di-octadecil	0,04 partes
Sodio gránulos del ejemplo 1	74,00 partes

La pintura que así se preparó fué cepillada sobre un substrato coloreado no poroso y dejada secar para formar una película blanca, opaca. La opacidad era mayor que aquella asociada a una película similar de la misma composición general y contenido de pigmentos pero no llevaba gránulos vesiculados.

Ejemplo 17

Preparación de una composición de revestimiento de látex acuoso que comprende gránulos vesiculados del ejemplo 2. El volumen de pigmentos de la composición es de 33 % y el volumen de gránulos vesiculados de 88 %, tal como definido anteriormente.

Una base de moler fué preparada mezclando durante 30 minutos en una mezcladora de alta velocidad los siguientes componentes:

r-titania	7,0 partes
25 % (c/p) de solución acuosa de hexametafosfato de sodio	0,1 partes
Agua	2,1 partes

Se agregó a esta base de moler así preparada y con agitación y en el orden dado, los siguientes:

3740067



Látex de copolímero acrílico aniónicamente estabilizado, conteniendo sólidos 46,5 % y tamaño de partículas aproximadamente 0,1 micrón	8,5 partes
Agua	7,1 partes
Gránulos del ejemplo 2	75,2 partes

La pintura así preparada fué extendida mediante pincel en un substrato; coloreado, no poroso y dejada secar para formar una película blanca, opaca. La opacidad era mayor que aquella asociada a una película similar de la misma composición general y contenido de pigmentos, pero que no llevaba gránulos vesiculados.

5.

Ejemplo 18

Preparación de una composición de recubrimiento de látex acuoso que comprende partículas vesiculadas del ejemplo 6. El volumen de pigmentos de la composición es 29 % y el volumen de gránulos vesiculados de 77 %; tal como definido anteriormente.

10.

A 79,8 partes de los gránulos obtenidos en el ejemplo 6 se agregaron 7,0 partes de pigmento r-titania y la mezcla fué sometida a un agitador de alta velocidad durante 10 minutos. La velocidad de agitación fué luego reducida y 10,4 partes de un látex acuoso de copolímero acrílico y iónicamente estabilizado (sólidos 46,5 %, diámetro aproximado de partículas 0,1 micrón) junto con 2,7 partes de una solución acuosa al 2,5 % (b/p) de hidroxietil celulosa (grado de viscosidad como en el ejemplo 1).

15.

20.

La pintura así preparada se extendió a pincel sobre un substrato coloreado no poroso y secada para formar una película blanca mate de gran opacidad.

25.

Ejemplo 19

Se preparó una composición de revestimiento disper



sando priméramente dióxido de titanio rutilo (62 partes) en agua (160 partes) en la presencia de hexametáfosfato de sodio (0,06 partes) y luego mezclando la dispersión con un látex acrílico comercial (258 partes) de un látex que tenía un contenido de sólidos del 46 %; AC - 34 ex Rohm & Haas.

Una porción de la pintura fué íntimamente mezclada con gránulos pigmentados vesiculados obtenidos conforme al ejemplo 4, la proporción volumétrica de los gránulos siendo igual al total de sólidos de la pintura. Esta pintura que contenía gránulos fué aplicada como una película sobre una superficie de vidrio y comparada para opacidad con una película similar de la pintura que no contenía gránulos. El coeficiente de difusión fué determinado empleando el método Kubelka Munk y la relación de esta concentración volumétrica de pigmentación fué calculada en ausencia de los gránulos de polímeros y se obtuvo 137 con respecto a la pintura convencional.

Ejemplo 20

Preparación de cuatro pinturas de látex acuosas mates comprendiendo distintos gránulos de polímeros vesiculados.

Se agregó dióxido de titanio (12,1 partes) y hexametáfosfato de sodio (0,06 partes) a un lodo acuoso de gránulos vesiculados (66,4 partes), contenido de gránulos 18 % y la mezcla fué agitada con un agitador de disco mecánico de alta velocidad durante 30 minutos. Se agregó sílice (0,84 partes) y 1,2-propileno-glicol (3,40 partes), y se continuó la agitación durante 10 minutos, disminuyendo luego la velocidad de agitación a fin de re-

- 36 - 374006



ducir la aireación y se agregó el copolímero acrílico de látex acuoso (17,2 partes, 46,5 % de copolímero).

Las pinturas diferían al emplear gránulos de las siguientes características, siendo el gránulo (a) el tipo preferido:

5.

<u>Gránulos vesiculados</u>	<u>Muestra de Pintura</u>			
	<u>(a)</u> <u>micrones</u>	<u>(b)</u> <u>micrones</u>	<u>(c)</u> <u>micrones</u>	<u>(d)</u> <u>micrones</u>
Diámetro aproximado	1-48	1-128	1-45	1-45
diámetro volumétrico promedio	25	20	aprox. 3	25
Diámetro de vesícula	aprox. 1	aprox. 1	aprox. 0,5	aprox. 1,5
Volúmen de vesícula	50 %	50 %	50 %	50 %
Elongación a la ruptura del polímero	menos 10%	menos 10%	menos 10%	sobre 80%
Composición del polímero en gránulos de dióxido de titanio	10 % en peso	10% en peso	10% en peso	10% en peso
Polímero	polimetilmetacrilato	polimetilmetacrilato	polimetilmetacrilato	poli-2-etil hexil acrilato/divinil benceno (95/5 en peso).

Se aplicaron con pincel películas de cada pintura a paneles de vidrio a un régimen de aplicación de aproximadamente 12 metros cuadrados por litro se permitió secar al aire, a 25°C y 50 % de humedad relativa. Todas las composiciones formaron películas coherentes secas en menos de 1 hora. Algunas propiedades de las películas secas fueron las siguientes:

10.

- 37  
374006



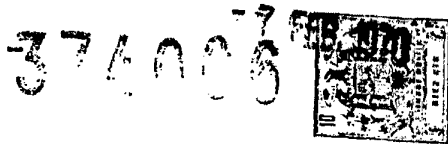
Muestra

	(a)	(b)	(c)	(d)
Aspecto superficial	mate uniforme	Mate regular	Mate irregularidad pronunciada	Mate uniforme
Propiedades de limpieza	Muy buenas	Muy buenas	Muy buenas	Pobres

- Con respecto a la muestra de pintura (a), la película de pintura (b) mostraba algún aspecto regular debido a la presencia en la superficie de partículas gruesas de gránulos vesiculados. La muestra de pintura (c) que contenía un nivel debidamente elevado de gránulos con diámetro de partículas pequeños exhibía una irregularidad. Aún cuando en otros aspectos la muestra de película (d) recogía polvo atmosférico con mucha facilidad, los intentos para eliminar este polvo, frotando la película con un trapo húmedo resultaban en una lesión de la misma, y en la cual el polvo parecía haber quedado firmemente introducido. Además, las medidas de densidad de la película seca mostraban una mayor densidad que aquella predecía, lo cual parece debido a un colapso de los gránulos vesiculados al aplicarse la película.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 21

- Una composición de revestimiento se preparó dispersando dióxido de titanio rutilo (12,1 partes) en agua (5 partes) en presencia de hexametifosfato de sodio (0,06 partes). La dispersión fué entonces mezclada con un látex de un copolímero de acetato de vinilo y acrilato de 2-etil exilo 85/15 (15 partes de látex sobre un contenido de sólidos del 50 %).
- 20.



Se agregó a la mitad de esta composición de revestimiento un lodo en agua de gránulos vesiculados hechos mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 3 (50 partes de lodo con un contenido de gránulos del 15 %).

5. A la otra mitad de la composición de revestimiento se agregó un lodo de; gránulos (50 partes de un lodo con un contenido de gránulos del 30 %), de la misma composición y tamaño pero que no contenían vesículas.

10. Las 2 muestras de composiciones de revestimientos fueron cepilladas a un régimen de 12 metros cuadrados por litro sobre Cartas Morest. La opacidad de la película de composición de revestimiento que contenía gránulos vesiculados era substancialmente mayor que aquella de la película en el otro ejemplo de composición de revestimiento.

15. Se obtuvieron resultados similares cuando un látex de polistireno butadieno y un látex de un terpolímero/de estireno/acrílico fueron empleados en vez del látex acetato/acrilato.

20. Se prepararon también composiciones de revestimientos comparativos mediante el procedimiento anteriormente descrito empleando las mismas proporciones de gránulos vesiculados preparados conforme a los ejemplos 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12 y 14, y correspondientes gránulos no vesiculados. En cada caso se notó un grado substancialmente mayor de opacidad de las películas de las composiciones que contenían gránulos vesiculados, comparados con aquellas de gránulos no vesiculados.

25. Ejemplo 22
30. Se preparó una composición de revestimiento dispersando dióxido de titanio rutilo (12,1 partes) en agua (5



- 39 - 374006

partes) en la presencia de hexametafosfato de sodio (0,06 partes). La dispersión fué entonces mezclada con un látex de un copolímero acrílico termo fraguado comercial (17 partes de látex con un contenido de sólidos de un 46 %).

5. La mitad de esta composición de revestimiento se agregó a un lodo en agua de gránulos vesiculados obtenidos mediante el proceso descrito en el ejemplo 7 (50 partes de lodo con un contenido de gránulos de un 25 %), se agregó también hidroxietil celulosa (10 partes de una solución acuosa con un contenido de sólidos de 2,25 %).

10. La composición de revestimiento fué cepillada a un régimen de 7 metros cuadrados por litro en una Carta Morest, y luego se dejó secar la película a temperatura ambiente horneándosela después a 100°C durante 2 horas.

15. La capacidad de la película de la composición de revestimiento fué significativamente mayor que aquella que la película de control en la cual los gránulos vesiculados habían sido reemplazados por una base volumétrica igual con gránulos de composiciones similares y tamaños pero que no contenían vesículas.

Ejemplo 23

20. Se preparó una composición de revestimiento de acuerdo con el ejemplo 22 excepto que el látex acrílico fué reemplazado con una alkida (15 partes de solución alquídica con un contenido de sólidos del 50 %), y no se agregó hidroxietil celulosa.

25. Una película sobre una Carta Morest tenía una opacidad significativamente mejor respecto al secado a temperatura ambiente que una composición de control en la cual

30.



374006

los gránulos habían sido reemplazados por una base volumétrica con gránulos de composición y tamaños similares, pero que no contenían vesículas.

Ejemplo 24

5. Se preparó una composición de revestimiento dispersando dióxido de titanio rutilo (12,1 partes) en una dispersión no acuosa en nafta de un copolímero 60/40 de acrilato de etilo y metacrilato de metilo (20 partes de la dispersión con un contenido de sólidos del 40 %).
10. Se agregó a la mitad de la composición de este revestimiento 12 partes de gránulos secos preparados mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 10, y 50 partes de nafta. Los gránulos se dispersaron en la composición empleando un agitador de alta velocidad con la ayuda de arena. Luego de eliminar esta arena la tintura se depositó por aspersion sobre una Carta Morest, y se dejó secar a temperatura ambiente. La película obtenida era más opaca que una película de espesor similar preparada de una composición en la cual los gránulos vesiculados habían sido reemplazados con el mismo volumen de gránulos de composición y tamaño similar, pero que no contenían vesículas,
15. Se obtuvo un resultado similar cuando la dispersión acrílica formadora de película se reemplazó con una dispersión no acuosa de copolímero de acetato de vinilo.
20. Se obtuvo un resultado similar cuando la dispersión acrílica formadora de película se reemplazó con una dispersión no acuosa de copolímero de acetato de vinilo.
25. Se obtuvo un resultado similar cuando la dispersión acrílica formadora de película se reemplazó con una dispersión no acuosa de copolímero de acetato de vinilo.

Ejemplo 25

30. Se preparó una composición de revestimiento dispersando dióxido de titanio rutilo (10 partes) en una solución de aceite desoja (ftalato de glicerol alquídic) 50 % de aceite en aguarrás mineral (20 partes de una solución

- 7 FEB



al 40 %). Se agregaron gránulos de copolímeros-poliéster/estireno insaturado y vesiculados (5 partes), preparados mediante el método descrito en el ejemplo 17, y xileno (10 partes) a la dispersión, y los agregados fueron dispersados con arena utilizando un agitador de alta velocidad.

5.

Luego de eliminar la arena la composición fué cepillada en una Carta Morest a un régimen de 12 metros cuadrados por litro. La opacidad de esta película fué significativamente mayor que aquella de una película que tenía el mismo espesor y en la cual los gránulos vesiculados habían sido reemplazados por un volumen igual de gránulos de la misma composición y tamaño, pero que no tenían vesículas.

10.

Se obtuvo un resultado similar cuando la solución alquídica fué reemplazada con una mezcla de 15 partes con una solución en xileno de un copolímero 50:35:15 de estireno, acrilato de butilo y metacrilato de hidroxietilo, con un contenido de sólidos del 40 % y 5 partes de una solución en xileno y butanol (1:1) de una resina melamina formaldehído butilada con un contenido de sólidos del 60%. En este caso las películas fueron aplicadas sobre la Carta Morest mediante aspersión, y las cartas recubiertas fueron horneadas a 15°C durante 30 minutos.

15.

20.

Se obtuvieron resultados similares cuando los gránulos de copolímeros poliéster/estireno insaturado empleados en estos dos tipos de composiciones de revestimientos, fueron reemplazados por gránulos de copolímeros preparados conforme al método descrito en el ejemplo 8.

25.

#### Ejemplo 26

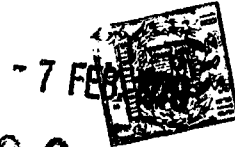
30.

Se preparó una composición de revestimiento disper

374006



- sando dióxido de titanio rutilo en una solución de una mezcla 1:1 de tolueno y acetona de otra solución 98/2 metacrilato de metilo/copolímero de ácido metacrílico (20 partes de una solución al 40 %). Se agregaron gránulos de copolímeros poliéster/estireno insaturados, secos y vesiculados (5 partes) preparados por el método descrito en el ejemplo 7, acetona (10 partes), tolueno (10 partes) y ftalato de n-bencilbutilo (5 partes), a la dispersión y los agregados fueron dispersados mediante agitación a alta velocidad con arena.
5. Luego de eliminar la arena, la composición fué distribuida por aspersion sobre una Carta Morest y luego del secado de la película a la temperatura ambiente durante 1 hora, la carta recubierta fué horneada a 150<sup>o</sup> C durante 30 minutos. La opacidad de esta película fué significativamente más elevada que aquella que una película de un mismo espesor en la cual los gránulos vesiculados habían sido reemplazados por un volumen igual de gránulos del mismo tamaño y composición, pero que no contenían vesículas.
10. Ejemplo 27
20. Composiciones de revestimiento fueron preparadas mezclando los lodos de gránulos vesiculados (40 partes del lodo) preparados por el método descrito en el ejemplo 13, con un látex acuoso acrílico comercial (20 partes del látex con un contenido de sólidos del 46 %). El contenido de sólidos de los lodos y la porosidad de los gránulos así como los diámetros promedio se dan en la tabla siguiente:
- 15.
- 25.



374006

<u>Porosidad de los gránulos</u>	<u>Diámetro promedio de los gránulos</u>	<u>Contenido de sólidos del lodo</u>
76	150	7,5
89	150	3,9
95	75	2,4

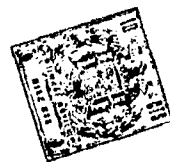
Las composiciones de revestimiento fueron extendidas sobre paneles de madera y dejadas a secar. Se obtuvieron revestimientos blancos texturados. El revestimiento que contenía los gránulos cuya porosidad era del 96 % del volumen total de los gránulos tenía propiedades mecánicas inaceptables, siendo muy fácilmente marcadas. Estos gránulos se encuentran fuera de los límites del presente invento.

Ejemplo 28

10. Se preparó una composición de revestimiento dispersando dióxido de titanio rutilo (25 partes) en una solución de un poliéster saturado (contenido de hidroxilo 10 %) en un acetato de éter monoetílico de etileno glicol (125 partes de la solución con un contenido de sólidos del 30 %). Se prepararon los gránulos vesiculados secos (25 partes) por el método descrito en el ejemplo 7 y se agregaron a la dispersión siendo dispersados los agregados empleando arena y un agitador de alta velocidad.

20. Luego de eliminar la arena un aducto de diisocianato de hexametileno (contenido de isocianato 11,5 %) disuelto en una mezcla 1:1 de acetato de etileno glicol y xileno (75 partes de la solución con un contenido de sólidos de 75 %) fué agregada. El revestimiento se cepilló en una Carta Morest a un régimen de 12 metros cuadrados por litro, y se dejó secar durante 72 horas a temperatura ambiente.

374006



5. te. La opacidad de la película fué significativamente más elevada que aquella de una película con el mismo espesor y en la cual los gránulos vesiculados habían sido reemplazados por un volúmen igual de gránulos de la misma composición y tamaño, pero que no contenían vesículas.

10. Se obtuvo un resultado similar cuando la solución de poliéster saturada se reemplazó con una solución de una resina epóxido (equivalente epóxido 500) en una mezcla 3:1 de éter monoetílico de etileno glicol y xileno (125 partes) de una solución con contenidos de sólidos del 40 %), y la solución del aducto de diisocianato de hexametileno fué reemplazada con una solución de una poliamida (valor amina 215 mgm KOM por gramo de poliamida)

15. en una mezcla 1:1 de metil isobutil cetona, monoetil éter de etileno glicol y xileno (50 partes de la solución con un contenido de sólidos del 50 %).

#### Ejemplo 29

20. Este ejemplo ilustra la preparación de gránulos vesiculados conteniendo papel.

Pulpa de madera seca (10 partes) fué mezclada con agua (190 partes) y el lodo golpeado en un aparato golpeador de laboratorio hasta uniformidad. Un lodo de gránulos vesiculados (2 partes del lodo con un contenido de sólidos del 26 %) preparado con el método descrito en el

25. ejemplo 7, fué luego agregado y el proceso de batido continuó durante 15 minutos. El lodo fué ulteriormente diluido con agua (800 partes) y después alimentado a una máquina productora de papel.

30. El papel seco obtenido tenía una opacidad más elevada

37006



da que una composición similar en la cual se había omitido los gránulos vesiculados.

Ejemplo 30

5. Este ejemplo ilustra la preparación de una lámina de polietileno conteniendo gránulos vesiculados.

Se mezclaron gránulos de polietileno (98 partes) con gránulos vesiculados secos (2 partes) preparados mediante el método descrito en el ejemplo 7. A fin de incorporar totalmente los gránulos vesiculados la mezcla  
10. fué ocluida bajo la forma de un tubo y alimentada a un granulador. El producto fué entonces excluido bajo la forma de una lámina opaca con un espesor de 1 milímetro.

- N O T A -

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de devalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Soli-  
20. tud de Patente, presentada en Australia, con fecha 28 de noviembre de 1968, bajo el número 46964/68, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Pa-  
25. tente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO; ca-  
racterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento de obtención de composiciones de revestimiento, caracterizado porque comprende mezclar (a)  
30. un vehículo formador de película, (b) un pigmento dispersa



do en el vehículo en una proporción de hasta un 85 % del volumen de (a) mas (b), y (c) gránulos de polímero vesiculado que tiene un diámetro medio de 1 a 500 micras, una relación del diámetro del gránulo al diámetro medio de la vesícula de por lo menos 5:1, un diámetro máximo de las vesículas de 20 micras y un volumen de las mismas de 5-95 % del volumen de los gránulos.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción de gránulos de polímero vesiculado es de 45 a 85 % del volumen total de sólidos de la composición.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ó 2ª, caracterizado porque el pigmento (b) es dióxido de titanio en una proporción de 10 a 35 % del volumen de (a) mas (b).

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el vehículo formador de película (a) es una dispersión de un polímero formador de película en un líquido acuoso.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el volumen de las vesículas es como mínimo del 20 % del volumen de los gránulos.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el diámetro de las vesículas es inferior a 5 micras.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el diámetro de los gránulos es de 1 a 50 micras.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el diámetro medio de los gránulos es



374006

de 5 a 35 micras.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las vesículas contienen hasta un 60 % en volumen de material sólido o líquido.

5. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque las vesículas contienen hasta un 45 % en volumen de material sólido o líquido.

10. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, o 10ª, caracterizado porque el material sólido es un pigmento.

12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero es reticulado.

15. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los gránulos tienen una forma esferoidal.

14ª.- Procedimiento de obtención de composiciones de revestimiento, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 47 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 7 FEB. 1970

BALM PAINTS LIMITED

GOMEZ ACEBO Y MODEI  
Firmado E. Hernández Rala

