

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

447247



19 ES

11

NUMERO

21

FECHA DE PRESENTACION

22

22-4-76

10 A1

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.811

2 36324

CASE I-1902 2

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
------------------------------	----------	---------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C090	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE PINTURA"
---

71 SOLICITANTE (S) SCM CORPORATION
---------------------------------------

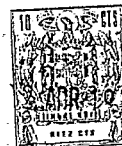
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 299 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de America
---

72 INVENTOR (ES) Alex Ramig, Jr. y F. Louis Floyd
--

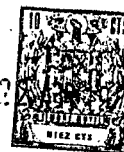
73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
--

BAD ORIGINAL



Esta invención se relaciona con pinturas de látex opacificadas. Las pinturas de látex convencionales se preparan dispersando una cantidad suficiente de pigmento de opacificación tal como dióxido de titanio en aglutinantes poliméricos transparentes formadores de película para proporcionar una película de pintura opacificada. Recientemente, se han sugerido películas de pintura opacas o decorativas basadas en la presencia de huecos de aire en las películas de pintura tales como las que se proporcionan mediante las partículas celulares o vesiculadas en la Patente Británica Número 1,178,162, la Patente Canadiense Número 856,863 y la Patente Británica Número 1,192,492. La opacificación se ha logrado además atrapando el aire en la película para proporcionar huecos en la película de pintura y por lo general se hace referencia a los mismos como "revestimientos de burbujas". Estos revestimientos, sin embargo tienen opacidad limitada y funcionan principalmente como revestimientos decorativos o semiopacos en vez de revestimientos de pintura opacificados que tienen poder cubridor adecuado. Por lo tanto, las películas de pintura opacificadas mejores son



las pinturas de látex convencionales revueltas con dióxido de titanio y pigmentos diluyentes tales como carbonato de calcio.

Un Parámetro convencional para describir las pinturas de látex del ramo anterior es el contenido en volumen del pigmento (CVP) que es el porcentaje en volumen del pigmento presente en la película de pintura seca con relación al volumen total de la película de pintura seca. A un cierto contenido en volumen de pigmentos el volumen de los pigmentos en la película de pintura ocasiona bruscamente huecos de aire considerables en la película de pintura seca debido a la deficiencia del aglutinante. La medida de CVP a este nivel del contenido de pigmento se caracteriza como el CVP crítico en donde ocurre una deficiencia del aglutinante de manera tal que hay presente una cantidad insuficiente del aglutinante en la película de pintura para encapsular las partículas de pigmento y llenar cualesquiera de los huecos restantes en la película. Al comienzo de esta porosidad en la película de pintura debido a la deficiencia del aglutinante, las propiedades de durabilidad física de la película de pintura seca disminuyen bruscamente con contenidos en volumen de pigmento más elevados ocasionando de esta manera una disminución considerable o discontinuidad de las propiedades físicas de la película de pintura convencionales debido a la carga de pigmento aumentada. Con las pinturas de látex del ramo anterior convencional, la opacidad y porosidad exhiben aproximadamente la misma sensibilidad a la



iniciación de huecos de aire en la película de pintura en donde la opacidad por lo general aumenta con la porosidad de película aumentada pero la mayoría de las propiedades físicas de la película de pintura (excepto la opacidad) tales como resistencia al lavado y duración de esmalte, disminuyen bruscamente a aproximadamente el mismo contenido en volumen de pigmento que se ha conocido en las pinturas del ramo anterior como un contenido en volumen de pigmento crítico. Las pinturas del ramo anterior convencionales adolecen de una pérdida drástica de propiedades de duración de esmalte simultáneamente con la obtención de características aumentadas de opacidad o poder cubridor de la película de pintura con el resultado de que el CVP crítico de las pinturas de látex convencionales es una escala estrecha de CVP (Figura 1) en donde el CVP crítico por lo general es un compromiso en un punto de opacidad mínima (para un nivel de  $TiO_2$ ) determinado y las propiedades físicas máximas de la película de pintura.

Se ha descubierto ahora que las pinturas de látex que contienen un pigmento plástico sólido no formador de películas y los pigmentos de opacificación proporcionan películas de pintura secas duras que tienen opacidad considerablemente aumentada así como propiedades físicas considerablemente mejoradas. La opacidad mejorada se obtiene a través de una amplia escala de contenidos en volumen de pigmento antes de que se inicie la porosidad excesiva en la película de pintura mediante lo cual la escala útil preferida de contenidos en volumen de



pigmento de la pintura de esta invención incorpora tanto una opacidad máxima como una duración de esmalte máxima así como otras propiedades físicas que se llevan al máximo. Esta invención ampliamente proporciona pinturas de látex mejoradas que tienen un contenido de pigmento en volumen mayor que el CVP crítico y capaces de proporcionar buenas películas de pintura opacificadas que tengan propiedades de integridad de película de pintura deseables.

Consecuentemente, de manera primordial esta invención proporciona una pintura de dispersión de látex mejorada que tiene una amplia escala de contenidos en volumen de pigmento mayor del CVP crítico tal y como se mide mediante opacidad para proporcionar películas de pintura considerablemente mejoradas que tienen altos contenidos en volumen de pigmento mientras que retienen buenas características de la película de pintura.

La pintura de dispersión de látex acuosa de esta invención consiste de un aglutinante de látex formador de película que tiene una preponderancia de partículas de polímero formadoras de película no menores de aproximadamente 1,000 unidades Angstrom en diámetro, partículas de polímero sólidas, no formadoras de película que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, pasado entre aproximadamente 1,000 unidades Angstrom y 10,000 unidades Angstrom, y por lo menos aproximadamente 5 por ciento de un pigmento de opacificación sobre una base en volumen de sólidos secos.

De conformidad con la invención, se proporciona una composición de pintura de dispersión de látex acuosa que tiene



- 5 -

aproximadamente 30 por ciento a 70 por ciento en peso de sólidos totales y que consiste sobre una base en volumen de sólidos secos:

De 25 por ciento a 70 por ciento de un aglutinante de látex formador de película que tiene una porción en peso predominante de partículas poliméricas de entre aproximadamente 1,000 unidades Angstrom y 10,000 unidades Angstrom y que tiene una temperatura de transición del estado vítreo por lo menos de aproximadamente 5°C. inferior a la temperatura de coalescencia mediante lo cual las partículas del aglutinante se juntarán en una matriz de ligazón, siendo el aglutinante de látex un polímero o un copolímero de monómeros etilénicamente no saturados;

De 10 por ciento a 60 por ciento de partículas poliméricas sólidas, no celulares no formadoras de película que tienen un diámetro promedio pesado entre aproximadamente 1,000 unidades Angstrom y 10,000 unidades Angstrom y que tienen una temperatura de transición del estado vítreo de por lo menos aproximadamente 30°C. superior a la temperatura de transición del estado vítreo del aglutinante, siendo las partículas no formadoras de película monómeros etilénicamente no saturados, polimerizados que tienen no saturación de carbono a carbono;

De 5 por ciento a 25 por ciento de un pigmento de opacificación que tiene un índice de refracción de por lo menos



- 6 -

aproximadamente 1.8;

De 0 por ciento a 60 por ciento del pigmento no opacificante; y

la pintura de látex tiene un contenido en volumen de pigmento (CVP) entre aproximadamente 30 por ciento y 75 por ciento, en donde el contenido en volumen de pigmento es mayor que el CVP crítico tal y como se mide mediante opacidad.

La Figura 1 es una gráfica a escala que indica una serie escalonada de contenidos en volumen de pigmento de una pintura de látex típica del ramo anterior que muestra las propiedades físicas de las películas de pintura como una función del contenido en volumen de pigmento (CVP);

La Figura 2 es una gráfica a escala que indica una serie escalonada de contenidos en volumen de pigmento de una pintura de esta invención que muestra las propiedades físicas de las películas de pintura como una función del contenido en volumen de pigmento (CVP);

La Figura 3 es una gráfica a escala que compara la opacidad de las distintas películas de pintura como una función de la porosidad de la película de pintura;

La película 4 es una gráfica a escala semejante de la Figura 2 que muestra la opacidad como una función del contenido en volumen de pigmento indicando varios niveles de  $TiO_2$ ;

La Figura 5 es una gráfica a escala semejante a la Figura 2 que indica una serie escalonada de contenidos en volu-



- 7 -

men de pigmento de una pintura de látex de esta invención que muestra la retención de las propiedades de integridad de la película a un contenido en volumen de pigmento elevado más allá del contenido en volumen de pigmento de la porosidad de superficie crítica (PSC);

La Figura 6 muestra el brillo ( $60^\circ$ ) y el lustre ( $85^\circ$ ) como una función del contenido en volumen de pigmento para películas de pintura de esta invención, en comparación con las películas de pintura del ramo anterior; y

La Figura 7 es una gráfica a escala que muestra la opacidad como una función del contenido de  $TiO_2$  a un contenido en volumen de pigmento constante con relación a las pinturas del ramo anterior.

Una serie escalonada de contenidos en volumen de pigmento es una gráfica a escala relacionada con las propiedades físicas de las películas de pintura secas como una función del contenido en volumen de pigmento (CVP). El CVP se varía cambiando el volumen relativo del aglutinante añadiendo o restando un componente de pigmento determinado mientras que se mantiene constante el porcentaje en volumen de los otros componentes del pigmento. Las características de la película de pintura que se muestran en los dibujos se definen con mayor particularidad en los Ejemplos.

Haciendo primero referencia al dibujo, la Figura 1 muestra una serie escalonada de contenidos en volumen de pigmento



de una película de pintura típica del ramo anterior que contiene 23 por ciento en volumen de dióxido de titanio y cantidades variables de un pigmento de carbonato de calcio como un pigmento diluyente para proporcionar un contenido en volumen de pigmento (CVP) variable. La opacidad y la duración del esmalte se trazan como una función del contenido en volumen de pigmento que es un parámetro descriptivo bien conocido para caracterizar las películas de pintura y se define como el porcentaje en volumen de pigmento en un volumen unitario de una película de pintura seca. Un contenido en volumen de pigmento crítico se indica como siendo una escala limitada en el eje del contenido en volumen de pigmento en donde hay disponible justamente la cantidad suficiente del aglutinante para encapsular cada partícula de pigmento y llenar los huecos residuales entre los pigmentos. El contenido en volumen de pigmento crítico se determina en la Figura 1 mediante la interrupción en la curva de opacidad y la interrupción en la curva de duración de esmalte en donde las interrupciones en cada curva quedan aproximadamente al mismo contenido en volumen de pigmento. Como puede verse en la Figura 1, la propiedad de duración de esmalte disminuye drásticamente a medida que aumenta la opacidad en donde ni la duración del esmalte ni la opacidad está simultáneamente a un máximo. La opacidad y duración de esmalte ambas exhiben sensibilidad a la iniciación de los huecos de aire en la película de pintura seca tal y como se indica mediante



el contenido en volumen de pigmento próximo y más allá del contenido en volumen de pigmento crítico. La mayoría de las otras propiedades físicas convencionales de las películas de pintura tales como la resistencia al lavado, resistencia a la tensión y propiedades semejantes disminuyen bastante drásticamente al llegar al contenido en volumen de pigmento crítico.

La Figura 2 muestra una gráfica a escala de la película de pintura de esta invención y relaciona la duración de esmalte y la opacidad como una función de los componentes no formadores de película del contenido en volumen del pigmento (CVP). Las películas de pintura consisten de un aglutinante, 23 por ciento (en volumen) del  $TiO_2$  de opacificación y cantidades variables de partículas plásticas sólidas no formadoras de película para lograr el contenido en volumen del pigmento variable indicado en eje X. El contenido en volumen de pigmento crítico tal y como se mide mediante opacidad, que se denominará a continuación el CVP-crítico (opacidad) se indica como la interrupción en la curva de opacidad y se determina mediante una línea recta que coincide con la porción inferior colocada horizontalmente de la curva de opacidad que se interseca con una línea recta que coincide con la porción colocada verticalmente de la curva de opacidad tal y como se describe con mayor particularidad por A. Ramig en Journal of Paint Technology, Volumen 47, páginas 60 a 66 (Marzo de 1975) o el Official Digest of the Federation of Societies for Paint Technology (Marzo de



- 10 -

1965) comenzando el artículo en la página 272 y que se incorpora en la presente por referencia. La Figura 2 indica rápidamente que las pinturas que contienen partículas de plástico no formadoras de película en combinación con una cantidad determinada de  $TiO_2$  de opacificación proporcionan sorprendentemente películas de pintura que tienen propiedades de duración de esmalte máximas más allá del aumento considerable en la opacidad que ocurre al CVP-crítico convencional. Consecuentemente, una ventaja predominante que se logra mediante esta invención es que pueden obtenerse niveles de opacidad considerablemente más elevados mediante películas de pintura antes de que se inicie la porosidad excesiva en la película de pintura además de mantener buenas propiedades de integridad de película a contenidos en volumen de pigmento llevados más allá de la porosidad de superficie crítica-CVP tal y como se hará evidente a continuación. La escala amplia de contenido en volumen de pigmento para obtener películas de pintura considerablemente mejoradas de conformidad con esta invención es entre aproximadamente 30 por ciento y 75 por ciento del contenido en volumen de pigmento. El nivel más bajo del contenido en volumen de pigmento (30 por ciento) en la escala amplia de 30 por ciento a 75 por ciento de contenido en volumen de pigmento representa el CVP-crítico más bajo para la opacidad, mientras que el nivel de contenido en volumen de película más alto representa el contenido en volumen de pigmento máximo permisible para mantener



las propiedades de integridad de película de la película de pintura. Las pinturas preferidas de esta invención proporcionan películas de pintura esencialmente exentas de porosidad de superficie y estas pinturas preferidas tienen un contenido en volumen de pigmento mayor que el CVP-crítico (opacidad) pero menor que la porosidad de superficie crítica-CVP-tal y como se mide mediante la duración de esmalte. El contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica tal y como se mide mediante la duración de esmalte, que a continuación, se denominará contenido en volumen de película de porosidad de superficie crítica (duración de esmalte) es el contenido en volumen de pigmento en la interrupción de la curva de duración de esmalte en donde disminuyen bruscamente las propiedades de duración de esmalte y esta interrupción en la curva de duración de esmalte puede determinarse de una manera semejante a la determinación de la interrupción en la curva de opacidad al CVP-crítico. La escala útil de contenido en volumen de pigmento depende de la formulación de la pintura. El diferencial deseable del contenido en volumen de pigmento entre el CVP crítico (opacidad) y el contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica (duración de esmalte) para las pinturas preferidas es por lo menos de aproximadamente 5 unidades de contenido en volumen de pigmento. La escala preferida de contenido en volumen de pigmento para pinturas preferidas de calidad superior es entre aproximadamente 48 por ciento y 64 por



ciento del contenido en volumen de pigmento. Por lo menos aproximadamente el 5 por ciento del pigmento de opacificación tal como el  $TiO_2$  se requiere para lograr una opacidad aceptable mínima para películas de pintura ordinarias hasta de un grueso de aproximadamente .213 milímetros.

La Figura 3 compara una pintura típica del ramo anterior con las películas de pintura de esta invención relacionando la opacidad con la porosidad de superficie de las películas de pintura. La porosidad de superficie se midió mediante porosimetría de intrusión HG usando el modelo Aminco 5-7121B de American Instrument Company. La porosidad de superficie está relacionada directamente con el contenido en volumen de pigmento pero ilustra principalmente el aumento de la porosidad de superficie de la película de pintura en la película de pintura a medida que se alcanza y sobrepasa la porosidad de superficie crítica. La Figura 3, al igual que la Figura 2 indica que la opacidad considerablemente mejorada puede lograrse mediante películas de pintura de esta invención antes de la iniciación de la porosidad excesiva en la película de pintura a contenidos en volumen de pigmento mayores que el CVP crítico de la película de pintura mediante lo cual la duración del esmalte y otras propiedades de integridad de película pueden mantenerse mientras que aumenta considerablemente la opacidad. Aún cuando no se desea quedar limitados mediante teoría alguna, se cree que la opacidad aumentada lograda en la región A en las curvas en la



Figura 3 se debe principalmente a una combinación de dispersión mejorada del pigmento de opacificación dentro de la película de pintura ocasionada mediante el espaciamiento eficiente del pigmento de opacificación mediante las películas de plástico y los microhuecos de celda cerrados en la película de pintura ocasionados mediante el empaque de las partículas de plástico. La opacidad que se logra en la escala B en la Figura 3 se debe principalmente a la formación de huecos de celda abierta dentro de la película de pintura a mediante empaque de las partículas de plástico en donde la frecuencia del microhueco aumenta dando por resultado una dispersión de luz dentro de las celdas con microhuecos que proporcionan a opacidad aumentada con porosidad de superficie mínima de la película de pintura seca. La región C en la Figura 3 queda más allá del contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica en donde la opacidad aumenta ligeramente y las propiedades de duración de esmalte se reducen pero sin embargo proporcionan sorprendentemente películas de pintura porosas muy útiles que tienen buenas propiedades de integridad de película a contenidos en volumen de pigmento elevados mayores que el contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica. Los contenidos en volumen de pigmento útiles de conformidad con esta invención quedan dentro de las regiones A, B y C siempre y cuando la porosidad de superficie de la película sea menor de aproximadamente 0.25 centímetros cúbicos por gramo, ventajosamente menor de 0.15 cen-



centímetros cúbicos por gramo y de preferencia menor de 0.10 centímetros cúbicos por gramo tal y como se mide mediante intrusión de mercurio de los poros de un diámetro menor de 1.5 micrones. Las películas de pintura de conformidad con esta invención quedan ampliamente dentro de las regiones A, B y C, las películas de pintura preferidas quedan dentro de las regiones A y B, y las películas de pintura especialmente preferidas quedan dentro de la región A en la Figura 3. Las partículas poliméricas no formadoras de película que son esencialmente mayores que 10,000 unidades Angstrom tienden a formar microhuecos grandes que, a su vez aumentan perjudicialmente la porosidad excesiva en las películas de pintura y por lo tanto las partículas poliméricas especialmente preferidas quedan entre aproximadamente 1,000 unidades Angstrom y 6,000 unidades Angstrom. Consecuentemente, las pinturas especialmente preferidas de calidad superior y gran opacidad de esta invención se formulan generalmente para que correspondan a la escala A en las curvas representativas de la Figura 3 y las pinturas preferidas dentro de las regiones B y C. Todas las pinturas de conformidad con esta invención exceden la opacidad máxima obtenida mediante las pinturas convencionales que se formulan a un CVP crítico y a niveles equivalentes de pigmentos de opacificación.

La Figura 4 es una vista a escala semejante a la Figura 2 que muestra la opacidad de las distintas películas de pintura de la invención en relación con el contenido de  $TiO_2$ . La



película de pintura a un contenido determinado de  $TiO_2$  más las partículas de plástico no formadoras de película se trazan con la opacidad (relación de contraste) como una función del porcentaje del contenido en volumen de pigmento (CVP). Aún cuando no se ha mostrado en la Figura 4, la opacidad del nivel de 0 por ciento de  $TiO_2$  es esencialmente insignificante a menos de un contenido en volumen del pigmento de 60 por ciento mientras que la opacidad a un contenido en volumen de pigmento de más del 60 por ciento es capaz de medirse pero da por resultado una opacidad menor que la aceptable para las películas de pintura opacificadas convencionales. Consecuentemente se requiere por lo menos aproximadamente 5 por ciento de  $TiO_2$  y de preferencia hay presente en las películas de pintura de esta invención por lo menos aproximadamente 10 por ciento de  $TiO_2$  basándose en el volumen de sólidos secos. La Figura 5 ilustra una serie escalonada de películas de pintura de conformidad con un aspecto adicional de esta invención indicando que las películas de pintura mejoradas pueden lograrse mediante pinturas de látex a contenidos en volumen de pigmento más allá del contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica mediante lo cual la película de pintura seca tiene propiedades bajas de duración de esmalte que retiene sorprendentemente las propiedades de integridad de película tales como resistencia al lavado, resistencia al ruido, resistencia al deterioro, resistencia a las manchas, resistencia al polvo,



resistencia a la suciedad adherida y resistencia a la abrasión tal y como se identifica mediante la curva de integridad de película de la Figura 5. Las composiciones de pintura de látex de conformidad con este aspecto de la invención pueden revolverse a contenidos en volumen de porosidad hasta de aproximadamente 75 por ciento de contenido en volumen de porosidad en donde los pigmentos de relleno y dilución no opacificantes, tal y como se describirá a continuación, pueden utilizarse eficazmente a altos niveles de contenido en volumen de pigmento en combinación con un pigmento de plástico y un pigmento de opacificación.

La Figura 6 relaciona el brillo de las películas de pintura como una función del contenido en volumen de pigmento. El brillo se mide a  $60^\circ$  y el lustre se mide a  $85^\circ$  de acuerdo con el Método D523-67 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales. Las pinturas convencionales disminuyen drásticamente en brillo en la proximidad de aproximadamente 30 por ciento de contenido en volumen de pigmento y continúan disminuyendo y se aproximan asintóticamente a un brillo de cero a contenidos en volumen de pigmento mayores que el CVP crítico. En contraste, tanto el brillo como el lustre se recuperan en las películas de pintura de esta invención a contenidos en volumen de pigmento mayores que el CVP crítico y continúan aumentando con el contenido en volumen de pigmento aumentado.

La Figura 7 muestra opacidad (relación de contraste)



de una serie de películas de pintura de esta invención como una función de cantidades disminuidas de  $TiO_2$  y compara esto con una pintura del ramo anterior (línea punteada) que contiene aproximadamente 113.500 kilogramos de  $TiO_2$  por 378.500 litros de pintura y un volumen de sólido de 33 por ciento. La serie de películas de pintura que se muestra en la Figura 7, contiene la cantidad indicada de  $TiO_2$  más las partículas de plástico para rendir contenidos en volumen de pigmento constantes.

Haciendo ahora referencia a la composición de pintura de esta invención, la pintura de dispersión de látex consiste de partículas poliméricas no formadoras de película, sólidas (partículas plásticas), el pigmento de especificación, y las partículas poliméricas formadoras de película. El contenido de sólidos totales en peso es entre aproximadamente 30 por ciento y 70 por ciento. Pueden agregarse varios aditivos convencionales a la pintura para fines de estabilidad y aplicación. Las películas de pintura se forman mediante la unión o aglutinante formador de película en una matriz de ligazón a la temperatura de aplicación para generar una película de pintura dura, exenta de pegajosidad. Las partículas no formadoras de película son sólidas y no celulares y asimismo no forman una película bajo las condiciones de la aplicación de la pintura. Las partículas poliméricas no formadoras de película pueden identificarse por lo general como teniendo una temperatura de transición de estado vítreo de, por lo menos aproximadamente  $5^{\circ}C$ . ventajosamente



y aproximadamente 15°C. y de preferencia de aproximadamente 25°C. mayor que la temperatura de coalescencia ambiente en donde la película de pintura se junta o une a la película de pintura seca endurecida. Por lo tanto, las películas de pintura de esta invención que están aplicadas y formadas a temperatura ambiente de aproximadamente 25°C. contendrán partículas poliméricas no formadoras de película que tiene una temperatura de transición del estado vítreo de por lo menos aproximadamente 30°C., ventajosamente mayor de 40°C. y de preferencia por lo menos de aproximadamente 50°C. De manera semejante, las películas de pintura que se secan de manera forzada mediante procedimientos de calentamiento contienen partículas poliméricas no formadoras de película que tienen una temperatura de transición del estado vítreo de preferencia de por lo menos 25°C. mayor que la temperatura de coalescencia ambiente del aglutinante. El término "temperatura de transición del estado vítreo" es un término bien conocido en el ramo y por lo general define la iniciación del movimiento molecular de alcance grande en donde el polímero conserva la apariencia exterior de un sólido, pero adquiere una apariencia de naturaleza del caucho y luego una apariencia pegajosa con el aumento de temperatura y experimenta flujo plástico y deformación elástica. Una partícula polimérica que tiene una temperatura de transición del estado vítreo mayor que la temperatura ambiente, será una partícula no formadora de película a temperatura ambiente. La temperatura de transición



del estado vitreo puede medirse de acuerdo con 41 Journal of Paint Technology, páginas 167-178 (1969). La temperatura de transición del estado vitreo ( $T_g$ ) puede medirse mejor cuando las partículas poliméricas están en la pintura de látex en donde se toman en cuenta los efectos de interacción de los distintos ingredientes de la pintura tales como los agentes de coalescencia. La  $T_g$  puede calcularse de acuerdo con la ecuación de Fox o calcularse mediante pruebas para determinar un punto de reblandecimiento Vicat tal y como se da a conocer en el Método 1525 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales. Bajo condiciones de secado forzado de la película de pintura, las temperatura de coalescencia ambiente son más elevadas que la temperatura ambiente, tales como de 49°C. a 93°C. o aún tan elevadas así como de 204°C. En la curación a alta temperatura, la temperatura de transición del estado vitreo de la partícula polimérica no formadora de película puede ser mayor que la temperatura final de la película que se está secando.

Haciendo ahora referencia a las partículas no formadora de película, la temperatura de transición del estado vitreo ( $T_g$ ) para las partículas poliméricas sólidas no formadoras de película de la presente se miden cuando las partículas poliméricas están en una mezcla de pintura de emulsión de látex acuosa mediante lo cual los efectos de interacción de los distintos ingredientes de la pintura tales como auxiliares de coalescencia, son desde luego tomados en cuenta. Las partículas poliméricas



- 20 -

no formadoras de película tienen un diámetro de partícula promedio pasado de entre aproximadamente 1,000 unidades Angstrom y 10,000 unidades Angstrom (de 0.1 a 1.0 micrón). Ventajosamente, las partículas poliméricas sólidas tienen dentro de la escala de aproximadamente 1,000 unidades angstrom a 8,000 unidades angstrom y de preferencia entre aproximadamente 1,000 unidades angstrom y 6,000 unidades angstrom. Los diámetros promedio de la partícula pueden medirse de acuerdo con las técnicas de microscopía electrónica conocidas tal como se describe por S.H. Maron en Journal of Applied Physics, Volumen 23, página 900 (agosto de 1952) o mediante centrifuga de disco de acuerdo con Plymcr Engineering and Science, Volumen 14, páginas 332 a 337 (mayo de 1974). El índice de refracción de las partículas no formadoras de película es entre aproximadamente 1.3 y 1.7 tal y como se mide mediante el método D-542 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales en donde la densidad o gravedad específica de las mismas es entre aproximadamente 0.9 y 1.5. Las partículas poliméricas no formadoras de película son sólidas y no celulares y de preferencia son de forma geométrica esencialmente esférica. La pintura opacificada contiene de aproximadamente 5 por ciento a 70 por ciento de partículas poliméricas no formadoras de película, ventajosamente de 10 por ciento a 80 por ciento y de preferencia de 15 por ciento a 50 por ciento sobre una base en volumen de sólidos secos. De preferencia la pintura de látex, contiene por lo menos aproximadamente 10 por



ciento de partículas no formadoras de película que contiene alternativamente estas partículas en una proporción volumétrica mayor que la proporción volumétrica del pigmento de opacificación. Las partículas no formadoras de película de preferencia son de poliestireno, pero puede ser polímeros y copolímeros de otros monómeros etilénicamente no saturados tal como se ha dado a conocer en la Patente Norteamericana Número 3,423,351 siempre y cuando la temperatura de transición del estado vítreo de las partículas sea lo suficientemente elevada y permanezcan separada las partículas no juntándose a la temperatura ambiente de aplicación y curación. Las partículas poliméricas no formadoras de película pueden ser monómeros etilénicamente no saturados copolimerizados que tienen una no saturación de enlaces doble etilénico de carbono a carbono capaz de polimerización por adición a través del enlace doble etilénico y pueden incluir, por ejemplo estireno, estirenos sustituidos, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico y metacrílico y acrilato de butilo terciario en donde los polímeros o copolímeros de los mismos tienen una temperatura de transición del estado vítreo mayor de aproximadamente 30°C. Las partículas poliméricas preferidas son poliestireno, cloruro de polivinilo y metacrilato de polimetilo tal y como se ilustra adicionalmente en los Ejemplos.

Los pigmentos de opacificación que se usan en combinación con las partículas poliméricas no formadoras de película



por lo general son pigmentos que tienen un índice de refracción de por lo menos aproximadamente 1.8. Los pigmentos de opacificación blancos típicos incluyen rutilos, dióxido de titanio de anatasa, litopona, sulfuro de zinc, titanato de plomo, óxido de antimonio, óxido de zirconio, calcio de titanio, plomo blanco, bario de titanio, óxido de zinc, óxido de zinc con plomo, mezclas de los mismos y pigmentos semejantes. El pigmento de opacificación inorgánico blanco preferido es el dióxido de titanio de rutilo que tiene un tamaño de partícula promedio en peso de entre aproximadamente 0.2 y 0.4 micrones. Los pigmentos amarillos de titanio y pigmentos semejantes tienen un índice de refracción elevado se pueden utilizar como los pigmentos de opacificación así como para impartir tintes a la pintura. Aún cuando los pigmentos de opacificación en su mayoría son blancos, todos los pigmentos de opacificación que tienen un alto índice de refracción mayor de aproximadamente 1.8 deben considerarse como un pigmento de opacificación para los objetos de esta invención independientemente de su efecto de tinte (tintóreo) en la película de pintura resultante. Los pigmentos de opacificación consisten de por lo menos aproximadamente 5 por ciento y hasta 30 por ciento sobre una base de volumen de sólidos secos de la pintura de látex y de preferencia entre aproximadamente 10 por ciento a 25 por ciento sobre una base en volumen de sólidos secos.

Se utiliza un aglutinante formador de película para que se una a la temperatura de la aplicación de la pintura para



secar la película de pintura a fin de formar una matriz de ligazón para los pigmentos de opacificación, las partículas poliméricas no formadoras de película (partículas plásticas), y otros aditivos no formadores de película tales como un pigmento de relleno y diluyente. El aglutinante de látex formador de película tiene una porción en peso predominante de partículas poliméricas de preferencia entre 1000 unidades angstrom y 10,000 unidades angstrom. Es deseable proporcionar un aglutinante formador de película que tenga una porción en peso predominante de partículas no menores de aproximadamente 1,000 unidades angstroms a fin de obtener la opacidad deseada que parece ser debida a la incapacidad de las partículas del aglutinante a penetrar en la estructura de microhuecos formado en la película como resultado del empaque de las partículas no formadoras de película. Las partículas poliméricas de látex formadoras de película deben tener un diámetro promedio en peso de entre aproximadamente 1,000 unidades angstrom y 10,000 unidades angstrom, y de preferencia de 3,000 unidades angstrom a 8,000 unidades angstrom para un comportamiento reológico deseable.

Los látex del aglutinante formadores de película acuosos mezclados pueden ser emulsiones o dispersiones de una clase muy amplia de resinas sintéticas apropiadas para mezclarse en las pinturas de látex. Los látex apropiados por si o cuando se mezclan con clasificantes, solventes y materiales semejantes contienen partículas poliméricas que tienen una temperatura de

22. A



- 24 -

transición del estado vítreo apropiada para fundirse y unirse en una película bajo las condiciones de aplicación. De esta manera, para el secado al aire de las pinturas de látex a temperatura ordinaria, v. gr., de 25°C., el látex del aglutinante formador de película tendrá partículas poliméricas que tienen una temperatura de transición del estado vítreo de menos de 20°C. y por lo menos de aproximadamente 5°C. y de preferencia menos de 15°C. menor que la temperatura de coalescencia ambiente, y por lo tanto formarán una película o matriz aglutinante a la temperatura de coalescencia ambiente prevalecente. Cuando la película se secase forzosamente, por ejemplo calentándose en el horno, la temperatura de transición del estado vítreo de las partículas poliméricas del aglutinante formadoras de película puede ser considerablemente más elevada pero de preferencia todavía es aproximadamente 15°C. menor que la temperatura de coalescencia de secado de manera que el aglutinante formará una película de la matriz de ligazón bajo las condiciones de secado forzado. La temperatura de transición del estado vítreo del aglutinante formador de película debe ser por lo menos aproximadamente 10°C. menor que la temperatura de transición del estado vítreo de las partículas poliméricas no formadoras de película que deben tener una temperatura de transición del estado vítreo mayor que la temperatura máxima final de la película que se está tratando. De preferencia, el diferencial entre la temperatura de transición del estado vítreo de las partículas poliméricas



formadoras de película y no formadoras de película es aproximadamente de 30°C. Las temperaturas de transición del estado vítreo pueden medirse cuando las partículas poliméricas formadoras de película están en la mezcla de pintura de látex en donde los efectos de interacción de los distintos ingredientes de pintura tales como los auxiliares de coalescencia, son tomados en cuenta.

Los aglutinantes poliméricos típicos formadoras de película apropiados para las pinturas de dispersión de látex de esta invención que van a aplicarse a temperatura ambiente, incluyen una amplia variedad de polímeros y copolímeros de monómeros etilénicamente no saturados tales como los polímeros que contienen unidades de acetato de vinilo, acrilato, metacrilatos, isopreno, butadieno, estireno, estireno alquilado y/o maleato de dibutilo y frecuentemente se mezclan con estabilizadores y aditivos que se dan a conocer por ejemplo en las siguientes Patentes Norteamericanas .

2,498,712; 2,676,930; 2,700,026; 2,702,284; 2,728,737;  
2,731,434; 2,731,435; 2,739,136; 2,773,849; 2,807,597;  
2,809,950; 2,833,747; 2,837,444; 2,852,475; 2,852,476;  
2,868,752; 2,875,166; 2,881,143; 2,883,355; 2,884,397;  
2,886,546; 2,887,460; 2,888,421; 2,888,422; 2,888,505;  
2,889,236; 2,889,314; 2,892,802; 2,894,927; 2,895,930;  
2,897,100; 2,897,165; 2,899,397; 2,905,649; 2,907,720;  
2,902,721; 2,904,523; 2,912,399; 2,913,429; 2,914,497;



2,917,476; 2,921,046; 2,922,781; 2,933,467; 2,933,469;  
2,934,529; 2,936,295 y 2,937,156.

Otros aglutinantes formadores de película útiles para tratamiento a temperatura más elevada son los polímeros que frecuentemente incluyen unidades de cloruro de vinilo, unidades de tetrafluoretileno, unidades de etileno y unidades de acrilonitrilo. Son útiles varios aglutinantes acrílicos formadores de película para la práctica de esta invención, y estos incluyen polímeros de ácido metacrílico, ácido acrílico, y sus mezclas, copolímeros o terpolímeros de ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico con estireno y/o acetato de vinilo y copolímeros o terpolímeros de ésteres del ácido metacrílico y/o ésteres de ácido acrílico con acrilnitrilo, así como materiales copolimerizados por emulsión tales como aceites con cuerpo y monómeros fenólicos como se muestra en la Patente Norteamericana Número 2,962,151. Los aglutinantes del látex formadores de película apropiados incluyen: aquellos que son polímeros de vinilo y vinilideno y que contienen unidades tal como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y semejantes; aquellos que son polímeros y copolímeros de hidrocarburo y contienen unidades de etileno o propileno y los derivados oxigenados y halogenados ya sea de butadieno, butadieno oxigenado, isopreno, isopreno oxigenado, butadieno-estireno, viniltolueno de butadieno, isopreno-estireno y semejantes; aquellos que son acrílicos y contienen unidades de ácido acrílico, ácido metacrílico, sus



ésteres y acrilonitrilo; los copolímeros que contienen monómeros de hidrocarburo con materiales no saturados, tales como el producto de reacción de ácido maléico con estireno; y ampliamente, varios otros productos de látex elastoméricos resinosos y de la naturaleza del caucho que son polímeros y copolímeros de monómeros etilénicamente no saturados y son polímeros que se obtienen en forma de látex acuoso estable y son capaces de unirse en un aglutinante pigmentado formador de película cuando se aplican con brocha, se rocían o se extienden sobre una superficie para curación a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. Los auxiliares de coalescencia tales como acetato de éter de monobutilo de dietilenglicol, acetato de éter de monoetilo de dietilenglicol, éter de monofenilo de etilenglicol o 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodio-monoisobutirato, son útiles para modificar las propiedades de los aglutinantes de látex formadores de película a fin de obtener la coalescencia deseada de las partículas poliméricas formadoras de película a la temperatura de coalescencia ambiente.

El pigmento de opacificación interacciona eficientemente con el pigmento plástico y se dispersa uniformemente a través de la película de pintura mediante el pigmento plástico. La opacidad aumentada lograda antes de que comience la porosidad de superficie elevada, se atribuye principalmente a una combinación de dispersión y separación aumentadas del



pigmento de opacificación, ocasionadas por el efecto de separación de las partículas plásticas y mediante la formación de una estructura de microhuecos de celda esencialmente cerrada dentro de la película de pintura. Las películas de pintura ordinarias usualmente son de un grueso de aproximadamente 0.0254 a 0.0762 milímetros cuando se aplican mediante brocha o rodillo y, en ese caso, se requieren entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 25 por ciento del pigmento de opacificación, tal como  $TiO_2$  de rutilo sobre una base en volumen de sólidos secos para la pintura opacificada de esta invención. Por lo general, cuando más delgada es la película, mayor será el contenido del pigmento de opacificación requerido. Para el mejor poder cubridor en estas películas, el  $TiO_2$  de rutilo pigmentario de preferencia se usará a un nivel de aproximadamente 10 por ciento a 25 por ciento sobre una base en volumen de sólidos secos.

La pintura de esta invención puede además contener pigmentos de relleno o diluyentes no opacificadores, a los cuales se hace referencia frecuentemente en el ramo como pigmentos inertes e incluyen arcillas, tales como arcillas de caolinita, sílice, talco, mica, wollastonita, baritas, harina de pizarra, carbonato de calcio y otros pigmentos de relleno convencionales. Todos los pigmentos de relleno o diluyentes tienen Indices de Refracción bastante bajos y pueden describirse generalmente como un pigmento que no sea el pigmento



opacificador. Los pigmentos de relleno y diluyentes pueden constituir de 0 por ciento al 60 por ciento de la pintura de látex sobre una base en volumen de sólidos secos y ventajosamente entre aproximadamente 5 por ciento y 50 por ciento, de conformidad con los aspectos de esta invención de cargas más elevadas de pigmento. Los pigmentos de relleno y diluyentes preferidos incluyen arcilla calcinada, sílice amorfa, sílice cristalina y sílice de diatoméas que se ha encontrado que no desmerecen significativamente de la interacción deseable y ventajosa de las partículas no formadoras de película y el pigmento opacificador dispersos en las películas de pintura opacificadas secas, de conformidad con esta invención. En contraste, las pinturas de látex convencionales que contienen pigmentos de relleno y diluyentes, muestran invariablemente una reducción considerable en las propiedades de integridad de la película a contenidos en volumen de pigmento más allá del CVP crítico.

La pintura de látex de esta invención puede contener pigmentos tintóreos que son materiales pigmentarios apropiados para impartir un matiz o tono específico a la pintura de emulsión de látex resultante. Los pigmentos tintóreos incluyen, por lo general, como un ejemplo, óxido amarillo de ferrita, óxido férrico, óxido de hierro "pardo" (que es una mezcla de óxidos de hierro rojo, amarillo y negro), óxido de hierro color canela (que es una mezcla semejante), siena cruda



y siena quemada, tierra de sombra cruda y quemada, verde de óxido de cromo, verde de ftalocianina (ftalonitrilo de cobre clorado), la sal de hierro verde de beta-naftol nitroso, cobre, azul de ftalonitrilo, azul ultramarino, negro de carbón, negro de humo, rojo de toluidina, rojo de paraclor, para-matizador (rojo, rojo resistente al álcali, rojo BON y marrón) rojos y amarillos de cadmio, rojo Watchung, laca de rubia (roja), rojo Duratone, rojo carmín, amarillo de cromo (cromato de plomo), anaranjado de cromo, amarillos Hansa (que son también copulaciones axóicas de metranitroparatoluidina y acetoacetanilida) y complejos azóicos de níquel dorados, tales como aquellos mostrados en la Patente Norteamericana Número 2,396,327. Otros aditivos pigmentarios convencionales son el grafito nacarado, frita de vidrio nacarada, etc. y los materiales fluorescentes, perlados y opalescentes pueden clasificarse ampliamente como pigmentos tintóreos, puesto que estos aditivos pigmentarios proporcionan efectos ópticos especiales tales como efectos perlados y nacarados. Los pigmentos tintóreos constituyen de 0 por ciento a 20 por ciento y venotajosamente de 0 por ciento a 10 por ciento de la base en volumen de sólidos secos de la pintura de látex opacificada de esta invención, y estos pigmentos tintóreos son generalmente opacificadores pero pueden ser ya sea opacificadores o no opacificadores, dependiendo del Índice de Refracción.



Una característica interesante y valiosa de la pintura de emulsión de látex de esta invención es que pueden obtenerse lustre y brillo mayores que los convencionales a contenidos en volumen de pigmento elevados, los cuales pueden lograrse particularmente con partículas poliméricas de monodispersión, no formadoras de película que tienen aproximadamente el mismo tamaño. Las partículas poliméricas de monodispersión útiles pueden producirse mediante polimerización cuidadosa por siembra y por emulsión, tal como se ha sugerido en la Patente Norteamericana de Pierce y otros, Número 3,423,351 y que se incorpora en la presente por referencia. En la patente de Pierce, el líquido orgánico polimerizable y emulsionable con agua que de preferencia tiene no saturación etilénica de carbono a carbono puede polimerizarse en un estado disperso en un medio acuoso que contiene surfactantes aniónicos y no iónicos bajo condiciones de polimerización por emulsión, en donde la relación de los surfactantes se controla cuidadosamente junto con la temperatura y la solubilidad en agua del líquido polimerizable en la mezcla de reacción. El diámetro de la partícula de la suspensión o emulsión puede determinarse rápidamente mediante técnicas de microscopía electrónica. Al determinar la uniformidad o el diámetro de las partículas, el diámetro promedio en peso ( $D_p$ ) se divide entre el diámetro promedio en número ( $D_n$ ) para proporcionar una relación  $D_p/D_n$  o índice de polidispersidad que determina



si una suspensión de las partículas poliméricas es del tipo de monodispersión o polidispersión. Cuando la relación de  $D_p/D_n$  es de 1.00, las partículas son perfectamente monodispersibles y, para los objetos de esta invención, todas las partículas poliméricas se consideran monodispersibles cuando la relación de  $D_p/D_n$  es de 1.0 a aproximadamente 1.1 y de preferencia de 1.00 a 1.05.

Una ventaja sorprendente adicional se puede lograr con las composiciones de pintura con carga elevada de los componentes no formadores de película y que tienen contenidos en volumen de pigmento elevados, más allá del contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica (duración de esmalte), mediante lo cual las películas de pintura secas producidas tienen poca duración de esmalte pero mantienen sorprendentemente propiedades considerables de integridad de la película, tales como resistencia a la tierra, resistencia a la suciedad adherida, resistencia al deterioro, resistencia a las manchas, resistencia a la abrasión y resistencia al lavado y propiedades semejantes de integridad de película. La relación elevada del pigmento al aglutinante es mayor que el nivel del contenido en volumen de pigmento, en donde hay disponible una cantidad suficiente del aglutinante formador de película para encapsular totalmente los componentes sólidos no formadores de película. En contraste, las pinturas de látex convencionales sin partículas poliméricas plásticas carecen de cohesividad e integridad de película a contenidos en volumen de pigmento elevados mayores que el CVP crítico, debido a una fase de pintura no continua. De conformidad con



este aspecto de la invención, la pintura de látex está basada de preferencia en aglutinantes formadores de película de polímeros acrílicos que contienen cuando menos aproximadamente 40 por ciento en peso de monómeros copolimerizados acrílicos no saturados, tales como por ejemplo, ácido acrílico y metacrílico, acrilato y metacrilato de metilo, acrilato y metacrilato de etilo, acrilato y metacrilato de butilo, acrilato y metacrilato de propilo, acrilato y metacrilato de 2-etilhexilo, y varios productos de reacción, tales como éteres de butilo, fenilo y cresilo que se hacen reaccionar con ácidos acrílico y metacrílico, acrilato y metacrilatos de hidroalquilo tales como acrilatos y metacrilatos de hidroxietilo e hidroxipropilo, así como acrilatos y metacrilatos de amino. Otros aglutinantes útiles para pinturas mezcladas a contenidos en volumen de pigmento mayores que el contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica, incluyen los copolímeros acrílicos que contienen hasta un 60 por ciento de estireno, copolímeros de estireno y butadieno que contienen entre aproximadamente 35 por ciento y 65 por ciento de estireno copolimerizado o derivados de estireno y copolímeros de acrilonitrilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, que frecuentemente se copolimerizan con monómeros plastificantes, tales como maleato de dibutilo, acrilatos de butadieno o alquilo.

Los aglutinantes formadores de película utilizados para unirse a la temperatura de aplicación de la pintura



- 34 -

proporcionan el secado de la película de pintura y forma una matriz de ligazón para los pigmentos opacificadores, el polímero no formador de película (partículas plásticas), los diluyentes y pigmentos de relleno no opacificadores y otros aditivos no formadores de película. Los auxiliares de coalescencia tales como acetato de éter de monoetilo de dietilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodio-monoisobutirato, o ftalato de dibutilo son materiales coalescentes útiles para las pinturas de látex de la invención.

La composición de pintura de látex de esta invención tiene un contenido en volumen de pigmento ampliamente entre aproximadamente 30 por ciento y 75 por ciento, en donde el contenido en volumen de pigmento de una composición de pintura es mayor que el CVP crítico, tal y como se mide mediante la opacidad. Las pinturas de látex pueden tener un contenido en volumen de pigmento hasta del 75 por ciento y producen películas de pintura secas que tienen excelentes propiedades de integridad de película, tales como resistencia al lavado, resistencia al bruñido, resistencia al deterioro, resistencia a las manchas, resistencia al polvo, resistencia a la suciedad adherida y resistencia a la abrasión, que pueden todas representarse aproximadamente mediante una curva de resistencia al lavado medida de acuerdo con la Prueba Número 2486 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales modificada en que no se usa una calza. La prueba de lavado se lleva a cabo con una suspensión espesa acuosa al 10 por



cientode jabón Crest que se usa como un medio de lavado abrasivo y que se da a conocer como el número de ciclos de lavar necesarios para remover el 50 por ciento del grueso de la película de pintura. Las propiedades de integridad de película pueden medirse rápidamente mediante la resistencia al lavado en donde las propiedades de integridad de película mínimas de las películas de pintura producidas de conformidad con esta invención resisten por lo menos aproximadamente 100 ciclos de lavado, ventajosamente más de 450 ciclos de lavado para buenas películas de pintura y de preferencia por lo menos aproximadamente 600 ciclos de lavado para películas de pintura de calidad superior. Las pinturas especialmente preferidas tiene un contenido en volumen de pigmento mayor que el CVP crítico (opacidad) y menor que el contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica (duración de esmalte) indicando que las películas de pintura especialmente preferidas tienen porosidad de superficie de película muy baja. Las películas de pintura producidas de conformidad con los aspectos más amplios de esta invención a contenidos en volumen de pigmento mayores que el contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica tienen propiedades de duración de esmalte menores que las películas preferidas producidas en donde no se excede el contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica. Sorprendentemente, sin embargo, estas películas de contenido en volumen



de pigmento más elevado de esta invención, retienen excelentes propiedades de integridad de película. Se cree que esto puede lograrse mediante el empaque denso de las partículas plásticas sólidas, no celulares.

Las partículas poliméricas sólidas no formadoras de película parece ser que resisten eficazmente el lavado y, aún cuando estas partículas pueden desgastarse in situ, tienen la ventaja de exhibir un material polimérico sólido expuesto, en vez de aberturas como las que se obtendrían si estas partículas poliméricas desgastadas fueran huecas, o vesiculadas. Consecuentemente, la pintura de esta invención es de esperarse que presente una superficie más resistente a la tierra y a la suciedad adherida aún cuando se someta levemente a la abrasión, y quedaría expuesta menor cantidad del pigmento mineral seco por área unitaria que en el caso de una película de pintura convencional correspondiente, cuyo pigmento seco frecuentemente es bastante receptor a las marcas de superficie absorbentes. Consecuentemente, aún cuando la película de pintura de la invención en estas escalas superiores de contenido en volumen de pigmento claramente está "falto de aglutinante", puede exhibir buenas propiedades de integridad de película hasta un contenido en volumen de pigmento del 75 por ciento. Este funcionamiento inesperadamente bueno es atribuible posiblemente a cierta clase de interacción entre las partículas plásticas sólidas, no formadoras de película y el aglutinante



de pintura de látex, funcionando el primero posiblemente como un diluyente o adyuvante del aglutinante, de cierta manera.

La pintura de emulsión de látex de la invención puede elaborarse en un molino de dispersión tal como un dispositivo de dispersión Cowles. De preferencia, los ingredientes de la dispersión de pigmento convencional, con excepción hecha de las partículas poliméricas no formadoras de película y el aglutinante formador de película se mezclan juntos primero en un molino de dispersión, o alternativamente, en un molino de arena, un molino de guijarros, un molino de rodillos o un molino de bolas. Luego, las partículas poliméricas no formadoras de película y el aglutinante formador de película más los ingredientes de reducción convencionales se añaden a la mezcla resultante y se combinan, apropiadamente con un agitador de tanque convencional. La pintura resultante es una dispersión íntima.

Los siguientes Ejemplos ilustran las ventajas de la invención y proporcionan métodos para llevar a la práctica la invención, pero no deben interpretarse como limitando el alcance de esta invención.

EJEMPLO 1

Una pintura de emulsión de látex pigmentada se pre-



- 38 -

paró de la siguiente manera:

<u>Molienda de Pigmento</u>	<u>Kg.</u>	<u>Litros</u>
Agua	7.94	7.95
Bactericida; cloruro de 1-(3-cloralil)-3, 5,7-triazo-1-azoniodomantano. (Dowicil 100, T.M. de Dow Chemical Co.)	0.45	0.45
Espesador (sol. acuosa al 2.5% de hidro- xietilcelulosa que tiene una viscosidad de solución de 15,000 cps.) Cellosize QR 1500	45.50	45.87
Despumante, derivados de aceite mineral y sílice. Drew L-475	0.91	0.98
Dispersante de pigmento, sal de sodio del ácido poliacrílico. Tamol 731, T.M. de Rohm & Haas, Co.	3.54	2.99
Agente Humectante (Triton CF-32, T.M. de Rohm & Haas, Co.	0.11	0.11
TiO <sub>2</sub> de Rutilo	79.45	19.79
<u>Dilución</u>		
Agua	53.62	53.63
Auxiliar de Coalescencia (monoisobutira- to de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol)	1.08	1.10
Auxiliar de Coalescencia (acetato de éter de butilo de dietilenglicol)	4.45	4.50



(continuación)

	<u>Kg.</u>	<u>Litros</u>
<u>Dilución</u>		
Látex aglutinante formador de película (copolímero de acetato de vinilo y maleato de dibutilo)	94.30	86.71
Látex de partículas plásticas no formadoras de película (polietileno de 2325 unidades Angstrom)	115.54	111.28
Despumante Dow L-475	0.91	0.98
Espesasador (solución acuosa al 2.5 por ciento de hidroxietil celulosa)	41.95	42.32
TOTALES	464.32	378.57

El contenido en volumen de pigmento resultantes (CVP) fué de 65 por ciento, el contenido en volumen de sólidos fué de 33 por ciento y el contenido en peso de sólidos fué de 45.3 por ciento.

Las películas de pintura se secaron al aire a temperatura ambiente (22.5°C.) durante por lo menos 16 horas antes de que se efectuaran las siguientes medidas. La opacidad se midió en una película húmeda de 0.0762 milímetros aplicada a la gráfica Lenata Forma 3B y se secó a 22.5°C. durante 16 horas en donde la reflectancia se midió a través de las porciones negro y blanco de una gráfica usando un espectrofotómetro de ojo de Color para proporcionar una relación en contraste que



se dió a conocer como la relación de reflectancia a través del negro hasta la reflectancia a través del blanco. La porosidad de superficie se midió mediante duración de esmalte en donde una pintura de prueba de una película húmeda de 0.0762 milímetros se aplicó mediante un aplicador Bird en una gráfica de opacidad Lenata, Forma 3B y se secó a temperatura de 22.5°C. durante por lo menos 16 horas. Después una película húmeda de .0381 milímetros de esmalte alquídico (esmalte alquídico blanco Y-5950 que consiste de 17.3 por ciento de  $TiO_2$ ; 14.5 por ciento de sustancias inertes; 30.7 por ciento de un material alquídico de aceite de resina; 37.5 por ciento de esencia mineral, un producto de Glidden-Durkee División of SCM Corporation) se aplicó a través de la película de pintura seca y el esmalte alquídico se secó a temperatura ambiente durante 24 horas. El brillo del esmalte alquídico sobre la película de pintura de látex seca se comparó con el brillo del mismo esmalte alquídico aplicado a un sustrato sellado. La duración del esmalte se da a conocer como la relación del porcentaje de brillo sobre la pintura de prueba cuando se compara con el brillo del esmalte alquídico sobre el sustrato sellado. La porosidad de superficie también se midió mediante la duración de la Tinta K & N en donde una película húmeda de 0.0762 milímetros de pintura de prueba se diluyó en una gráfica de opacidad Lenata 2C mediante un aplicador Bird de 0.0762 milímetros y se secó al aire durante 16 horas.



La Tinta K & N se vació luego a ángulos rectos hacia la pintura de prueba sobre las porciones blancas en la gráfica 2C y se dejó secar durante dos minutos. El exceso de tinta luego se dotó con toallas de papel. La penetración de la tinta en la película de prueba se midió luego leyendo el porcentaje de reflectancia en la escala Y del espectrofotómetro colorímetro de Ojo de Color IDL (Instrument Development Labs, Kollmorgan Corp.) usando una alarma de vitrolita blanca. La porosidad se indica mediante el porcentaje de reflectancia. Unas películas de pintura semejantes de 0.0762 milímetros húmedas y secadas a temperatura de 22.5°C. durante 16 horas se sometieron a resistencia a la abrasión (Prueba Número D-2486 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales modificada) y a la resistencia a las manchas (Prueba Número D-2198). Los resultados se dan a conocer en el Cuadro 1.

Cuadro 1

Propiedades

Contenido en volumen de pigmento	65%
Sólidos en volumen	33%
Nivel de $PiO_2$ (.454 kg/378.500 litros)	175
Opacidad (relación de Contraste)	.970
Porosidad de Superficie (duración de esmalte)	80%
Porosidad de Superficie (duración de Tinta K & N)	80%



22

- 42 -

Propiedades

Resistencia a la abrasión (capacidad de lavado)	Excelente
Resistencia a las manchas	Excelente
Resistencia al ruido	Excelente
Lustre (% de reflectancia a 85°)	60%
Brillo (% de reflectancia a 60°)	8%

EJEMPLO 2

Una pintura semejante a la del Ejemplo 1 se mezcló a un contenido en volumen de pigmento de 56 por ciento y conteniendo partículas poliméricas no formadoras de película de 5,200 unidades Angstrom. Las películas de pintura se probaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 y los resultados se enumeran en el Cuadro 2 que se da a continuación.

EJEMPLO 3

Una pintura semejante a la del Ejemplo 1 se mezcló a un contenido en volumen de pigmento de 64 por ciento y conteniendo partículas poliméricas no formadoras de película de 2,310 unidades Angstrom. Las películas de pintura se probaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 y los resultados se enumeran en el Cuadro 2 que se da a continuación.



EJEMPLO 4

Una pintura semejante a la del Ejemplo 1 se mezcló a un contenido en volumen de pigmento de 70 por ciento. Las películas pintura de la misma se probaron de la manera que se ha dado a conocer en el Ejemplo 1 y se dan a conocer en el Cuadro 2 que se da a continuación.

EJEMPLO 5

Una pintura del ramo anterior se formuló conteniendo un aglutinante de látex formador de película que era un copolímero de 82 por ciento de acetato de vinilo y 18 por ciento de maleato de dibutilo, 175.77 kilogramos (23 por ciento) de  $TiO_2$  y sustancias inertes. La pintura contenía en volumen 21 por ciento de  $TiO_2$ ; 5.3 por ciento de  $CaCO_3$ ; 7.7 por ciento de sílice y silicatos; 16.2 por ciento del aglutinante; 2 por ciento de aditivos; 2.8 por ciento de glicol y éteres de glicol y 45 por ciento de agua mediante lo cual los sólidos fueron del 33 por ciento en volumen y el contenido en volumen de pigmento fué de 42.6 por ciento. La pintura del ramo anterior se probó tal y como se describe en el Ejemplo 1 y los resultados de esta prueba se dan a conocer en el Cuadro 2 que se da a continuación.

CUADRO 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5 (Ramo Anterior)
enido en volumen de pigmento (%)	65	56	64	70	42
dos en volumen (%)	33	33	33	33	33
(.454 kg/378.500 litros)	175	175	175	175	255
idad (relación de contraste)	.970	.970	.976	.984	.970
idad: duración de esmalte (%)	80	80	80	45	80
Tinta K & N (%)	80	75	75	40	75
stancia al lavado	Excelente	Excelente	Excelente	Regular	Excelente
ción de Manchas	Excelente	Excelente	Excelente	Regular	Excelente
stancia al Bruñido	Excelente	Excelente	Excelente	Regular	Excelente
o de 60° (%)	8	5	5	15	2
re de 85° (%)	60	55	50	85	4
ño de Partícula Plástica	2325 Å	5200 Å	2310 Å	2325 Å	-
ce de Polidispersidad	1.01	1.04	1.16	1.01	-





EJEMPLO 6

Se preparó una pintura de emulsión de látex pigmentada de la siguiente manera:

A. Los siguientes ingredientes se dispersaron mediante un aparato de disolución Cowles durante aproximadamente 55 minutos:

255 partes de  $TiO_2$  pigmentario de rutilo

50 partes de arcilla calcinada.

60 partes de carbonato de calcio

3 partes de un surfactante no iónico de iso-octil fenoxi etanol que contiene de 9 a 10 unidades de óxido de etileno por mol de fenol (Triton X-100)

8 partes de una solución en agua al 15 por ciento de una sal de sodio del ácido polimérico-carboxílico (Tamol 731)

1 parte de agente antiespumante, una mezcla de aceites minerales y derivados de sílice (Drew 913SX)

12 partes de etilén glicol

2.4 partes de un espesador celulósico soluble en agua de hidroxipropil metilcelulosa que contiene aproximadamente 19 a 24 por ciento de metoxilo y 4 a 12 por ciento de hidroxipropoxilo.

1 parte de un agente antimicrobiano, cloruro de 1-(3-cloroalil)-3,5,7-triazo-1-azonioadomantano.



- 46 -

150 partes de agua.

B. Se añadió lo siguiente a la Parte A:

2.3 partes de un espesador celulósico, hidroxipropil metilcelulosa

16 partes de éster de monoéster de dietilén glicol

4 partes de monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

4 partes de un surfactante no iónico de la sal de amonio del éster de sulfato de un étanol de octil fenoxi polioxiétileno (Alipal CO-436, T.M. de GAF Co.

4 partes de un agente dispersante, la sal de sodio del ácido polimetacíclico como una solución en agua al 30 por ciento (Tamol 850)

4 partes de un agente antiespumante, una mezcla de aceites minerales y derivados de sílice (Drew 913SX).

C. Se elaboró una serie de pinturas de látex mezclando

la parte B (que contiene la parte A) con una dispersión acuosa de partículas de poliestireno y un látex formador de película. Las partículas de poliestireno tenían un tamaño de partícula promedio en peso de 2450 unidades Angstrom, un  $D_p/D_n$  de 1.1, un contenido de sólidos en peso de 51.4 por ciento y una densidad de 1.03 kg. por litro y una temperatura de transición del estado vítreo de aproximadamente 100°C. El



- 47 -

aglutinante de látex formador de película era una dispersión acuosa del aglutinante de látex formador de película que consistía de 82 por ciento de acetato de vinilo copolimerizado con 18 por ciento de maleato de dibutilo, teniendo un contenido de sólidos en peso de 54.5 por ciento con un tamaño de partícula promedio en peso de aproximadamente 6500 unidades Angstrom y una temperatura de transición de estado vítreo ( $T_g$ ) de 15°C.

A cada dispersión de pintura se añadió agua de manera que el volumen de los sólidos de cada formulación indicada fué de 33.1 por ciento. El contenido en volumen de pigmento (CVP) de la película seca resultante de cada formulación se indicó en el Cuadro 3. Los porcentajes indicados para el poliestireno de dispersión acuosa y para la dispersión acuosa del aglutinante de látex formador de película se calcularon sobre una base en volumen de sólidos secos. La muestra indicada como "control" era una pintura de látex convencional que consistía sobre una base en volumen de sólidos secos de 57.5 por ciento de copolímero de 82 por ciento de acetato de vinilo y 18 por ciento de maleato de dibutilo y sobre una base en volumen de sólidos secos de 23 por ciento de  $TiO_2$  de rutilo, 19.5 por ciento de sustancias inertes tal y como se ha descrito en el Ejemplo 5.



CUADRO 3

Número de la muestra	Partículas de Poliestireno de Monodispersión	Aglutinante de látex formador de película	Contenido en volumen de pigmento (CVP)
A-61	3.4%	57.5%	42.5%
B-65	12.4%	48.5%	51.5%
C-69	23.5%	37.4%	62.6%
D-70	33.5%	27.4%	72.6%
Control	0	57.5%	42.5%

Las películas de pintura de las muestras anteriores se secaron al aire a temperatura ambiente (22.5°C.) durante por lo menos 16 horas. El látex formador de película se juntó en una matriz en donde las partículas restantes del poliestireno se dispersaron en la misma. Se probaron otras películas de pintura secas para dispersión y opacidad tal y como se manifestará a continuación y los resultados se enumeran en el Cuadro 4.

CUADRO 4

Número de la Muestra	S*, dispersión recíproca-milímetros	X(0.98)** Grueso de La Película seca para una relación de contraste de 0.98
A-61	.140 mm <sup>-1</sup>	.048 mm.
B-65	.150 mm <sup>-1</sup>	.047 mm.
C-69	.137 mm <sup>-1</sup>	.051 mm.
D-70	.203 mm <sup>-1</sup>	.036 mm.
Control	.117 mm <sup>-1</sup>	.061 mm.



en donde:

\*S = el Coeficiente de Dispersión Kubelka-Munk y las unidades son milímetros recíprocos; y

\*\* X(0.98) = grueso de la película seca de un grueso X que

proporciona una relación de contraste a través de una gráfica de opacidad Lenata Forma 3B de 0.98 y las unidades son en milímetros. La opa-

acidad se determina con la solución de Kubelka-Munk para dispersión de luz múltiple de acuerdo con la página 106 y las siguientes de Reflectance

Spectroscopy, Springs-Verlog, Nueva York, (1969).

Se probaron películas de pintura secas semejantes para determinar la duración del esmalte y la capacidad de lavado de la manera que se describirá a continuación y los resultados de las mismas se indican en el Cuadro 5.

CUADRO 5

<u>Número de la Muestra</u>	<u>Duración de Esmalte</u>	<u>Capacidad de lavado</u>	<u>Lavado relativo-% de Control</u>
A-61	88.4%	947 ciclos	105%
B-65	83.7%	1347 ciclos	150%
C-69	89.0%	1800 ciclos	200%
D-70	3.8%	700 ciclos	78%
Control	84.9%	900 ciclos	100%



La duración del esmalte se prueba aplicando una película húmeda de 0.0762 milímetros mediante un aplicador Bird en una gráfica de opacidad Lenata Forma 3B y se seca al aire a temperatura de 22.5°C. durante por lo menos 16 horas. Luego, una película húmeda de 0.381 milímetros de esmalte alquídico (Glidden, semibrillante blanco Y-5950) se aplica sobre la película de pintura látex seca y se seca a temperatura ambiente durante 24 horas. El esmalte alquídico tenía propiedades de duración insatisfactorias. El brillo del esmalte alquídico sobre la pintura de látex se compara con el brillo del mismo esmalte alquídico aplicado a un sustrato sellado. La duración del esmalte se da a conocer como la relación o porcentaje de brillo sobre la pintura de látex con respecto al brillo sobre el sustrato sellado. La capacidad de lavado se midió aplicando una película húmeda de .152 milímetros de pintura de látex mediante un aplicador Bird hacia una gráfica Lenata Forma F-121-ION y secado al aire a temperatura de 22.5°C. durante por lo menos 16 horas. Las películas secas se sometieron a una máquina de lavar Gardner usando una solución al 10 por ciento de Jabón Crest 105 en agua. La capacidad de lavado se da a conocer como el número de ciclos hasta la falla (50 por ciento de la película de pintura removida).

Pueden lograrse propiedades inmejoradas de película de pintura a una escala considerablemente más amplia de contenidos en volumen de pigmento en donde resultan películas de pin-

10 8 1976  
22 APR 19 76

tura excelentes a contenidos en volumen de pigmento más elevadas. Las pinturas convencionales tienen un contenido en volumen de pigmento crítico limitado en donde se comprometen la opacidad y las propiedades de duración de esmalte. Las pinturas de látex convencionales de calidad superior exhiben por lo general duración de esmalte de aproximadamente 85 por ciento y capacidad de lavado de menos de 1000 ciclos hasta la falla.

EJEMPLO 7

Se formularon las muestras de pintura tal y como se ha indicado en el siguiente Cuadro 6 de un a manera semejante a la del Ejemplo 6. El contenido de  $TiO_2$  de rutilo pigmentario se redujo de una manera escalonada. La opacidad se mantuvo aumentando la concentración de las partículas poliméricas plásticas mientras que se disminuía simultáneamente la concentración de dióxido de titanio. El volumen de las partículas poliméricas de poliestireno se ajustó a fin de mantener la concentración en volumen del pigmento (CVP) de la película seca a aproximadamente 62.6%. La fracción del volumen de los ingredientes que se indican en el Cuadro 6 son fracciones en volumen de la película seca enumerada como volumen de sólidos sobre una base en volumen de sólidos secos.



CUADRO 6

No. de Muestra	TiO <sub>2</sub> Fracción en Volumen	Poliestirano-Fracción en Volumen	Substancias Inertes-Fracción en Volumen	Látex Formador de película-Fracción en Volumen
E-69	23.0%	23.5%	16.1%	37.4%
F-76	21.7%	24.8%	16.1%	37.4%
G-75	19.0%	27.5%	16.1%	37.4%
H-74	16.2%	30.3%	16.1%	37.4%
I-73	13.5%	33.0%	16.1%	37.4%
Control	23.0%	0.0%	18.5%	57.5%

Las películas de pintura del cuadro anterior se probaron de la manera indicada en los Ejemplos 1 y 6 y los resultados de las mismas se indican en el siguiente Cuadro 7.

CUADRO 7

No. de la Muestra	Dispersión S, mm <sup>-1</sup>	Grueso de Película par a relación de Contraste de 0.98	Capacidad de Lavado	Duración de Esmalte
E-69	.140 mm <sup>-1</sup>	.051 mm.	1800 ciclos	89.0%
F-76	.132 mm <sup>-1</sup>	.056 mm.	1200 ciclos	86.6%
G-75	.137 mm <sup>-1</sup>	.051 mm.	1850 ciclos	84.3%
H-74	.142 mm <sup>-1</sup>	.051 mm.	2000 ciclos	88.4%
I-73	.137 mm <sup>-1</sup>	.051 mm.	1400 ciclos	78.6%
Control	.117 mm <sup>-1</sup>	.061 mm.	900 ciclos	84.9%



EJEMPLO 8

Se formularon muestras de pintura de manera semejante a la del Ejemplo 6. Como se indica en el siguiente cuadro 8, la concentración del dióxido de titanio de rutilo pigmentado se mantuvo constante y se varió el contenido de partículas de poliestireno. Se añadió una cantidad suficiente de sustancias inertes tal y como se ha indicado para mantener la concentración en volumen del pigmento (CVP) de la película seca a aproximadamente 63.0 por ciento. La fracción en volumen de los pigmentos y del látex formador de película basadas en la película seca se ha indicado asimismo.

CUADRO 8

No. de la Muestra	TiO <sub>2</sub> -Fracción en Volumen	Poliestireno de Monodispersión-Fracción en Volumen	Substancias Inertes-Fracción en Volumen	Látex Formador de Película-Fracción en Volumen
J-9D	13.5%	8.4%	41.1%	37.0%
K-9C	13.5%	16.8%	32.7%	37.0%
L-9B	13.5%	25.1%	24.4%	37.0%
M-9A	13.5%	33.5%	16.0%	37.0%
N-7B	13.5%	37.5%	12.0%	37.0%
O-7C	13.5%	41.5%	8.0%	37.0%
P-7D	13.5%	45.5%	4.0%	37.0%
Q-7E	13.5%	49.5%	0	37.0%
Control	13.5%	0	49.5%	37.0%



Las películas de pintura de las composiciones anteriores se probaron de manera semejante a la del Ejemplo 6. Los resultados se indican en el siguiente Cuadro 9. El vidrio se midió a 85° mediante la prueba D-523-67 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales.

CUADRO 9

No. de la Muestra	Dispersión S, mm.	Grueso de la Película para relación de Contraste de 0.98	Duración de Esmalte	Lectura de Brillo de 85° Prueba D-523-67 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales
J-9D	.102 mm <sup>-1</sup>	.066 mm.	84%	3.2
K-9C	.107 mm <sup>-1</sup>	.063 mm.	90%	4.8
L-9B	.112 mm <sup>-1</sup>	.061 mm.	96%	7.8
M-9A	.135 mm <sup>-1</sup>	.053 mm.	94%	20.6
N-7B	.140 mm <sup>-1</sup>	.051 mm.	95%	31.8
O-7C	.142 mm <sup>-1</sup>	.051 mm.	94%	47.0
P-7D	.137 mm <sup>-1</sup>	.051 mm.	94%	60.6
Q-7E	.140 mm <sup>-1</sup>	.051 mm.	98%	73
Control	.096 mm <sup>-1</sup>	.086 mm.	35%	2.8

Lo anteriormente expuesto demuestra las ventajas de esta invención en donde las mezclas de pintura producen películas que tienen alto lustre aún cuando las películas secas contienen 63 por ciento en volumen de pigmento mientras que las películas de pintura de látex convencionales a 63 por ciento



producen películas "opacas" con respecto al lustre. El lustre se mide de acuerdo con la Prueba Número D-523-67 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales. Las ventajas notables adicionales de esta invención se demuestran incluyen opacidad aumentada a medida que aumenta el contenido del polímero plástico desde 5 a 37 por ciento mientras que al mismo tiempo la porosidad disminuye lo cual no es característico de las películas de pintura convencionales que tienen una concentración en volumen de pigmento de 63 por ciento.

EJEMPLO 9

Se formularon mezclas de pintura de manera semejante a la del Ejemplo 4. En el siguiente Cuadro 10 se utilizaron varios aglutinantes de látex formadores de película que se han indicado en cantidades suficientes en la formulación de pintura para mantener el contenido en volumen del pigmento en la película seca a aproximadamente 63 por ciento. El volumen total de los sólidos se mantuvo a aproximadamente 33 por ciento.

CUADRO 10

No. de la Muestra	Aglutinante de Látex Formador de Película	% en peso de sólidos	Tamaño de la Partícula	Temperatura de Transición del Estado Vítreo T <sub>g</sub>
R-23	Copolímero de 82% de Acetato de vinilo y 18% de maleato de dibutilo	54.4%	65000 Å	21°C.



CUADRO 10

(continuación)

No. de la Muestra	Aglutinante de Látex Formador de Película	% en peso de sólidos	Tamaño de la Partícula	Temperatura de Trasmisión del Estado Vítreo T <sub>g</sub>
S-24	Terpolímero de metacrilato de metilo, acrilato de butilo, y ácido acrílico	50.0%	4800 Å	5°C.
T-25	Copolímero de vinilo y acrilato de butilo	55.0%	1100 Å	desconocida
U-26	Copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de butilo	46.5%	1100 Å	9°C.
V-27	Copolímero de 83% de acetato de vinilo y 17% de acrilato de 2-etil-hexilo.	51.0%	3500 Å	10°C.
W-28	Terpolímero de acetato de vinilo, cloruro de vinilo y etileno	52.0%	4800 Å	15°C.
X-29	Terpolímero de metacrilato de metilo, ácido metacrílico y acrilato de butilo	65.0%	30% 850 Å 70% 6000 Å	0°C.

Los aglutinantes de látex formadores de película anteriormente citados se mezclaron con partículas de poliestireno, pigmentos opacificadores y sustancias inertes de manera semejante a la de los Ejemplos anteriores. Los aglutinantes de látex formadores de película dados a conocer en el Cuadro 10 se usaron en cantidad suficiente para mantener el contenido en volumen del pigmento en la película seca a aproximadamente 63 por ciento. Los aglutinantes formadores de película del Cuadro 10 se utilizaron a 37 por ciento, las partículas de poliestireno



de monodispersión a 33.0 por ciento y el  $TiO_2$  a 13.5 por ciento sobre una base en volumen de sólidos secos. Manteniendo constante la relación de los ingredientes, sin embargo, las pinturas indicadas en el siguiente Cuadro 11 no necesariamente se llevaron al óptimo puesto que la escala de contenido en volumen de pigmento útil preferida depende del tamaño promedio de la partícula de las partículas plásticas así como del tamaño relativo de las partículas del aglutinante. Las películas de pintura se probaron de manera semejante al Ejemplo 10 y los resultados se indican en el siguiente Cuadro 11.

CUADRO 11

<u>Número de la Muestra</u>	<u>Aglutinante de Látex Formador de Película</u>	<u>Relación de Contraste</u>	<u>Duración de Esmalte</u>
X	37% de R-23	0.965	99.5%
Y	37% de S-24	0.967	87.6%
Z	37% de T-25	0.951	86.5%
AA	37% de U-26	0.949	95.1%
AB	37% de V-27	0.965	47.7%
AC	37% de W-28	0.961	86.5%
AD	37% de X-29	0.967	86.0%

La relación de contraste se midió aplicando una película húmeda de .0762 milímetros a una gráfica de opacidad Lenata Forma 3B y secando el aire de la película a temperatura de 22.5°C. durante por lo menos 16 horas. Se hicieron medidas



de reflectancia tanto de las porciones blanca como negra de la gráfica usando un Espectrofotómetro de Ojo de Color. La relación en contraste se dió a conocer como la relación de la reflectancia sobre el negro hasta la reflectancia sobre el blanco.

El Cuadro 12 indica los aglutinantes en el Cuadro 10 y en el Cuadro 11 mezclados en formulaciones llevadas al óptimo al contenido en volumen de pigmento especialmente preferido.

CUADRO 12

No. de la Muestra	Aglutinante de Látex Formador de Película	CVF	Relación de Contraste	Duración	Fracción en Volumen de $TiO_2$
AE	R-23	65	.979	89.0%	13%
AF	S-24	52	.973	88.0%	13%
AG	U-26	62	.969	88.5%	13%
AH	X-29	60	.976	89.5%	13%
Control del Ramo Anterior	R-23	42	.970	87.0%	23%

EJEMPLO 10

Se prepararon mezclas de pintura de manera semejante a aquella del Ejemplo 1 usando un látex de metacrilato de metilo, homopolimérico como las partículas plásticas. El contenido en volumen de pigmento fué del 44 por ciento, El  $TiO_2$  era de 13 por ciento en volumen de los sólidos de la pintura, el



volumen de sólidos de la pintura era de 33 por ciento dejando 31 por ciento en volumen de partículas de plástico en la película de pintura seca. El contenido en volumen de pigmento apropiado se seleccionó tal y como se describe en la presente como siendo el punto de la porosidad de superficie crítica. El Cuadro 13 resume los resultados de los períodos de opacidad y porosidad.

EJEMPLO 11

Se formularon mezclas de pintura de manera semejante al Ejemplo 1 usando el cloruro de vinilo o polimérico como las partículas plásticas. El contenido en volumen de pigmento fue de 52 por ciento, el volumen de sólidos de 33 por ciento; la película de pintura contenía 13 por ciento en volumen de  $TiO_2$  y 39 por ciento de partículas plásticas. El contenido en volumen de pigmento apropiado se seleccionó en el punto de la porosidad de superficie crítica tal y como se describe en la presente. El Cuadro 13 resume los resultados de las medidas de opacidad y porosidad.

CUADRO 13

<u>Composición de Partículas plásticas</u>	<u>Tamaño de la Partícula</u>	<u>Polidispersidad</u>	<u>CVP</u>	<u>Duración de Esmalte</u>	<u>Relación de Contraste</u>
Cloruro de vinilo homopolimérico.	1,790 Å	1.12	52	81%	.970

22. ABR



- 60 -

CUADRO 13

(continuación)

<u>Composición de Partículas Plásticas</u>	<u>Tamaño de la Partícula</u>	<u>Polidispersidad</u>	<u>CVP</u>	<u>Duración de Esmalte</u>	<u>Relación de Contraste</u>
Metacrilato de metilo homopolimérico	2.694 Å	1.06	44	80%	.966

EJEMPLO 12

La muestra de pintura anteriormente designada en el Ejemplo 6 como C-69 se modificó añadiendo uno por ciento en peso de un colorante negro que es una dispersión al 5.1 por ciento de negro de carbón en una base de etilenglicol. Una película de pintura húmeda de 0.0762 milímetros se vació sobre una gráfica de opacidad Lenata forma 3B mediante un aplicador Bird y el aire se secó a temperatura ambiente durante por lo menos 16 horas. La película seca tenía una reflectancia de 78.7 tal y como se midió a través de un filtro Y de un espectrofotómetro de Ojo de Color. Para comparación una película de pintura de látex seca convencional modificada de manera semejante mediante uno por ciento de un colorante negro tenía una reflectancia de 73.6 por ciento. Las películas de pintura convencionales requieren aproximadamente 50 por ciento más de  $TiO_2$  para igualar la resistencia al tinte mejorada de la emulsión de látex de esta invención tal y como se mide mediante la reflectancia.

Los siguientes Ejemplos 13 a 17 (Cuadros 14 a 17)



inclusive ilustran las pinturas de látex que contienen partículas poliméricas no formadoras de película a contenidos en volumen de pigmento elevados más allá del contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica como se mide mediante la duración del esmalte.

EJEMPLO 13

La Figura 5 es una serie escalonada de composiciones de pintura que se producen de la siguiente manera. Dos pinturas de emulsión de látex pigmentadas se prepararon dispersando la pigmentación a alta velocidad con un aparato de dispersión tipo inductor (v. gr. Aparato de Disolución Cowles) hasta un valor Hegman de 8, se redujo luego a baja velocidad con el látex de aglutinante y el látex del pigmento plástico no formador de película más los ingredientes auxiliares de la siguiente manera:

MOLIENDA DE PIGMENTO	(.454 Kg/378.500 Lts)	(.454 Kg/378.500 Lts)
Agua	30	10
Agente de Conservación: cloruro de 1-(3-cloroalil-3,5,7-triazo-1-azoyodomantano (Dowicil 100)	1	1
Hidroxi-Etil Celulosa (solución acuosa al 2.5% de Cellulose QP-15,000)	50	100
Etilen Glicol	25	25



(continuación)

MOLIENDA DE PIGMENTO	(.454 Kg/378.500 Lts)	(.454 Kg/378.500 Lts)
Despumante: aceite mineral y derivados de sílice (Drew L-475)	2	2
Dispersante de Pigmento: poli-acrilato de sodio	8.3	8.3
Agente Húmedante (Triton CF-32)	0.26	0.26
TiO <sub>2</sub> de Rutilo (Zopaqua RCL-7, T.M. de SCM Corporation)	250	250
<u>DILUCION</u>		
Agua	100	135
Despumante	3	2
Látex del aglutinante, copolímero del 50% de acrilato de butilo más 50 por ciento de metacrilato de metilo, 5000 unidades Angstrom Tg=0°C. y 50 por ciento en peso de sólidos	370	123.4
Pigmento Plástico, poliestireno Tg=100°C. y 55.8 por ciento en peso de sólidos	90.7	300
Coalescente: isobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	11	4
Espesador, Hidroxietil Celulosa (solución acuosa al 2.5 por ciento)	101.7	76
NH <sub>3</sub> Acuoso Concentrado	1.5	1.5
Contenido en Volumen de Pigmento	49%	80%
Volumen de Sólidos	33%	33%
Peso de Sólidos	46.5%	46.1%

22. APR 1976



- 63 -

Se preparó una serie de pinturas mezclando las pinturas de contenido en volumen de pigmento de 40 y contenido en volumen de pigmento de 80 a relaciones apropiadas para rendir una serie escalonada a través de la escala de contenidos en volumen de pigmento de 40 por ciento a 80 por ciento. Después de 24 horas la equilibración de las pinturas terminadas las películas se vaciaron sobre substratos apropiados con un aplicador de película Bird para proporcionar una película húmeda de 0.0762 milímetros para prueba adicional.

La opacidad se probó en películas que se habían moldeado en la gráfica Lenata forma 3B con un aplicador Bird, de 0.0762 milímetros y se secaron durante 24 horas. Las lecturas de reflectancia a través de las porciones negra y blanca de la gráfica se efectuaron con un espectrofotómetro de Ojo de Color y la relación de contraste se definió como la reflectancia a través del negro dividido entre la reflectancia a través del blanco. Las relaciones más elevadas se indican en mayor opacidad o poder cubridor.

La porosidad de superficie se midió mediante duración de esmalte en donde las películas de la prueba de opacidad se reduce subsecuentemente con un esmalte alquídico brillante usando un aplicador Bird de .0381 milímetros. El brillo del esmalte alquídico a través de la pintura de prueba dividido entre el brillo del esmalte alquídico a través de la gráfica sellada sola se define como el porcentaje de la duración de esmalte.



22. APR 1964

- 64 -

Los números más elevados indican menor porosidad de superficie. El brillo se midió con un medidor brillo Hunter con un ángulo de incidencia y lectura de 60°.

La porosidad de superficie puede probarse alternativamente aplicando la Tinta de Prueba K & N a una película, tal como con duración de esmalte durante dos minutos y luego removiéndose con toallas de papel. La penetración de la tinta en la película de pintura ocasiona un oscurecimiento en el color que es proporcional a la porosidad de la película que se mide leyendo la reflectancia de la escala Y con un espectrofotómetro de Ojo de Color IDL usando una norma de vitrolito blanco. Los números más elevados indican menor porosidad.

La resistencia al lavado se mide de acuerdo con la prueba D-2486 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales excepto que no se usa una calza. Se usa un jabón Crest de suspensión que se usa al 10 por ciento como el medio de lavado abrasivo y los resultados se expresan como el número de ciclos para remover el 50 por ciento de la película de pintura. El lavado de preferencia se expresa como un porcentaje de una pintura de látex normal comercial aceptada que se prueba simultáneamente en el mismo panel de prueba. La norma aquí es Spred Satin Y3400 (Glidden-Durkee Div. of SCM) de una pintura de látex que contiene 21 por ciento de  $TiO_2$ ; 5.3 por ciento de  $CaCO_3$ ; 7.7 por ciento de silice y silicatos; 16.2 por ciento de copolímero de acetato de vinilo; 2.8 por ciento de



éter de glicol y glicoles; 45 por ciento de agua. Por lo tanto una resistencia al lavado de 100 por ciento indica una resistencia al lavado equivalente a la norma. El porcentaje más elevado o valores de lavado más elevados indican mejor resistencia al lavado.

La resistencia y remoción de manchas se mide junto con la prueba D-2198 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales con los resultados que se dan a conocer de la manera igual que para la resistencia al lavado.

Los resultados de esta prueba pueden verse convenientemente como una gráfica escalonada de la propiedad respectiva versus el contenido en volumen de pigmento. A cierto contenido en volumen de pigmento característico ocurre un cambio brusco en cada propiedad que se define como el contenido en volumen de pigmento crítico para esa propiedad física.

#### EJEMPLO 14

Se mezclaron varias composiciones de pintura de látex que tenían polímeros aglutinantes variables y se probaron comparativamente para determinar las propiedades de integridad de película (de lavado) así como la duración de esmalte y opacidad (relación de contraste). Las propiedades físicas de la película de pintura se dieron a conocer con relación a una pintura de látex convencional de calidad superior normal Sprad



Satin (T.M.) como en el Ejemplo 13. Las clasificaciones de funcionamiento en el Cuadro 14 son relativas a una clasificación de 100 por ciento (norma). Todas las pinturas en el Cuadro 14 se mezclaron a un contenido en volumen de pigmento del 60 por ciento. El volumen de sólidos se mantuvo a 32 por ciento consistiendo de 19.2 por ciento de componente no formadores de película y 12.8 por ciento del aglutinante formador de película. La Tg del aglutinante se calculó de acuerdo con la ecuación de Fox  $1/T_g = \sum W_i/T_i$  en donde Tg está en °C. para el copolímero;  $W_i$  es la fracción en peso de cada comonomero; y  $T_i$  es la Tg del homopolímero para cada monómero en °C. Las pinturas de prueba se mezclaron a partir de los siguientes componentes en donde la composición del aglutinante varía tal y como se indica:

Componente de la Pintura	Volumen de Sólidos/378.500 Lts
TiO <sub>2</sub>	16.96 litros
Arcilla Calcinada (Optiwhite)	20.67 litros
Silice (Min-U-Sil 10, T.M. de Pennsylvania Glass Company)	8.55 litros
Silice de Diatomeas (Colite 499)	4.92 litros
Poliastireno, partículas poliméricas no formadoras de película de 2,800 unidades Angstrom, Tg=100°C.	21.57 litros
Agulutinante de Látex-Formador de Película (Cuadro 14)	48.45 litros
Coalescente	9.08 Kg.

CUADRO 14

Adesivos Formador de Película

- a) 50 por ciento de acrilato de butilo 25 por ciento de metacrilato de metilo más 25 por ciento de metacrilato de isobutilo a 65 por ciento en peso de sólidos, Tg=40°C., y 4.950 unidades Angstrom
- b) acrilato de butilo más acrilato de metilo a 50 por ciento en peso de sólidos y 2.000 unidades Angstrom como sigue:  
 45.5 BA/54.5 MMA Tg=+11°C.  
 53 BA/47 MMA Tg= 0°C.  
 60 BA/40 MMA Tg= 10°C.
- c) 52 por ciento de acrilato de butilo más 46 por ciento de metacrilato de metilo más 2 por ciento de ácido metacrílico a 55 por ciento en peso de sólidos, Tg=20°C., y 6.500 unidades Angstrom
- d) 60 por ciento de acrilato de butilo más 39.5 por ciento de metacrilato de metilo más 0.5 por ciento de acrilamida a 50 por ciento en peso de sólidos, Tg=10°C., y 2,000 unidades Angstrom.
- e) 37 por ciento de acrilato de etilo más 13 por ciento de metacrilato de metilo a 50 por ciento en peso de sólidos, Tg=11°C., y 2.000 unidades Angstrom.
- f) Estirano-butadieno, Dow Número 305
- g) 50 por ciento de acrilato de butilo más 35 por ciento de metacrilato de metilo más 15 por ciento de Estireno (GVP.70)
- h) 37 por ciento de acetato de vinilo más 45.4 por ciento de acrilato de isobutilo más 1.5 por ciento de ácido metacrílico

	Duración de Esmalte	Levado de 7 Días	Opacidad
a)	75%	200%	106
b)	83%	280%	90%
	84%	390%	80%
	68%	>400%	34%
c)	63%	300%	102%
d)	66%	>400%	83%
e)	66%	150%	85%
f)	74%	160%	90%
g)	10%	110%	115%
h)	58%	70%	102%



CUADRO 14 (continuación)

Aglutinante Formador de Película

	Duración de Esmalte	Lavado de 7 Días	Opacidad
--	---------------------	------------------	----------

- |  |     |      |      |
|--|-----|------|------|
| i) 83 por ciento de acetato de vinilo más 17 por ciento de acrilato de 2-etil hexilo   | 85% | 63%  | 97%  |
| j) 54 por ciento de estireno más 41 por ciento de acrilato de 2-etil hexilo más 5 por ciento de ácido acrílico   | 66% | 120% | 80%  |
| k) 82 por ciento de acetato de vinilo más 18 por ciento de maleato de dibutilo a 54.4 por ciento en peso de sólidos Tg=2°C.; y 5.500 unidades Angstrom   | 29% | 58%  | 100% |
| l) 83 por ciento de acetato de vinilo más 17 por ciento de acrilato de 2-etil hexilo a 51 por ciento en peso de sólidos, Tg=2°C., y 3000 unidades Angstrom   | 90% | 63%  | 97%  |
| m) 37 por ciento de acetato de vinilo más 45.4 por ciento de acrilato de isobutilo más 10 por ciento de metacrilato de metilo más 6.1 por ciento de acrilonitrilo más 1.5 por ciento de ácido metacrílico a 48.5 por ciento en peso de sólidos, Tg=0°C., y 4,700 unidades Angstrom | 25% | 70%  | 102% |





EJEMPLO 15

Se mezclaron composiciones de pintura de látex de la manera dada a conocer en el Ejemplo 14 con la excepción de que los volúmenes tanto de las partículas poliméricas no formadoras de película como del aglutinante formador de película se variaron para proporcionar niveles de contenido en volumen de pigmento de 50 por ciento a 75 por ciento. El aglutinante era 60 por ciento de acrilato de butilo más 40 por ciento de metacrilato de metilo a 50 por ciento en peso de sólidos, Tg = 10°C., y 2,000 unidades Angstrom. El pigmento plástico era poliestireno de 2,800 unidades Angstrom. El pigmento plástico/látex del aglutinante se indica en 3.785 litros por 378.500 litros de pintura y películas de pintura se probaron tal como en el Ejemplo 14.

CU ADRO 15

CVP	<u>Pigmento Plástico</u> <u>Látex del Aglutinante</u>	Duración de Esmalte	Resistencia al Lavado	Opacidad
50	<u>2.50</u> 16.00	80%	>400%	78%
55	<u>4.10</u> 14.40	80%	>400%	85%
60	<u>5.70</u> 12.80	75%	>400%	90%
65	<u>7.30</u> 11.20	53%	325%	105%



CUADRO 15 (continuación)

CVP	<u>Pigmento Plás- tico</u> <u>Látex de Aglu- tinante</u>	<u>Duración de Esmalte</u>	<u>Resistencia al Lavado</u>	<u>Opacidad</u>
70	<u>8.90</u> 9.60	15%	260%	115%
75	<u>10.50</u> 8.00	0%	170%	125%

EJEMPLO 16

De la misma manera que en el Ejemplo 15 el aglutinante era 50 por ciento de acrilato de butilo más 25 por ciento de metacrilato de metilo más 25 por ciento de metacrilato de isobutilo a 65 por ciento en peso de sólidos,  $T_g=4^{\circ}\text{C}$ . y 4.950 unidades Angstrom. El contenido en volumen del pigmento se varió tal y como se indica en el Cuadro 16 y se probó en comparación con el Ejemplo 15.

CUADRO 16

CVP	<u>Pigmento Plás- tico</u> <u>Látex del Aglu- tinante</u>	<u>Duración de Esmalte</u>	<u>Resistencia al Lavado</u>	<u>Opacidad</u>
50	<u>2.50</u> 16.00	90%	270%	86%
55	<u>4.10</u> 14.40	85%	270%	95%

22. ABR 1977



- 71 -

CUADRO 16

(continuación)

GVP	Pigmento Plás- tico Látex del Aglu- tinante	Duración de Esmalte	Resistencia al Lavado	Opacidad
60	$\frac{5.70}{12.80}$	70%	215%	110%
65	$\frac{7.30}{11.20}$	35%	160%	120%
70	$\frac{8.90}{9.60}$	5%	120%	130%

Los ejemplos ilustrativos que anteceden de esta invención demuestran que las composiciones de pintura de látex pueden producirse con partículas poliméricas no formadoras de película en combinación con un pigmento opacificador para proporcionar películas de pintura opacificadas considerablemente mejoradas a contenidos en volumen de pigmento entre 30 por ciento y 75 por ciento en donde el contenido en volumen de pigmento es mayor que el contenido en volumen de pigmento crítico tal y como se mide mediante la opacidad. Los ejemplos ilustrativos que anteceden no se destinan a ser limitativos excepto tal y como se define en las cláusulas anexas.



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la preparación de una composición de pintura de dispersión de látex acuosa que se junta a una temperatura de coalescencia ambiente en una película de pintura endurecida, que comprende opacificar un pigmento opacificador dispersado en aglutinantes poliméricos formadores de película, caracterizado porque dicha pintura  
15 de látex tiene de aproximadamente 30 por ciento a 70 por ciento peso de sólidos totales y consiste sobre una base en volumen de sólidos secos: de 25 por ciento a 70 por ciento de un aglutinante de látex formador de película que tiene una porción en peso predominante de partículas poliméricas de en  
20 tre aproximadamente 1,000 unidades Angstrom y 10,000 unidades Angstrom y que tiene una temperatura de transición de estado vitreo por lo menos aproximadamente 5º C. menor que la temperatura de coalescencia, mediante lo cual las partículas del aglutinante se juntarán en una matriz de ligazón, siendo  
25 el aglutinante de látex un polímero o un copolímero de mo

*kg*



5 números etilénicamente no saturados; de 10 por ciento a 60 por ciento de partículas poliméricas sólidas, no celulares, no formadoras de película que tienen un diámetro promedio en peso de entre aproximadamente 1,000 unidades Angstrom y 10,000 unidades Angstrom y que tiene una temperatura de tran  
10 sición de estado vítreo por lo menos aproximadamente 30°C. su perior a la temperatura de transición de estado vítreo del aglutinante, las partículas no formadoras de película son monómeros etilénicamente no saturados polimerizados que tie  
15 ne no saturación de carbono a carbono; de 5 por ciento a 25 por ciento del pigmento opacificador tiene un índice de refracción de por lo menos aproximadamente 1.8; de 0 por cien  
to a 60 por ciento del pigmento no opacofocador; y la pintu ra de látex tiene un contenido en volumen de pigmento (CVP) de entre aproximadamente 30 por ciento y 75 por ciento, en donde el contenido en volumen de pigmento es mayor que el contenido en volumen de pigmento crítico, tal y como se mida mediante la opacidad.

20 2ª.- Un procedimiento de conformidad con lo rei vindicación 1ª, caracterizado en que el contenido en volumen de pigmento (CVP) es entre aproximadamente 48 por cien to y 64 por ciento.

25 3ª.- Un procedimiento de conformidad con las rei vindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado en que las partículas sólidas, no celulares, no formadoras de película son entre



aproximadamente 1,000 unidades Angstrom y 10,000 unidades Angstrom.

5 4ª.- Procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por que contiene entre aproximadamente 15 por ciento a 50 por ciento de partículas sólidas, no celulares, no formadoras de película.

10 5ª.- Procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que las poliméricas no formadoras de película consiste de polímeros que se seleccionan de estireno, metacrilato de metilo y cloruro de vinilo.

15 6ª.- Procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que contiene hasta aproximadamente 20 por ciento de pigmentos tintóreos sobre una base en volumen de sólidos secos.

20 7ª.- Procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la pintura contiene entre 5 por ciento y 50 por ciento del pigmento no opacificador sobre una base en volumen de sólidos secos.

25 8ª.- Procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el pigmento, en contenido en volumen de la pintura de látex es mayor que el contenido en volumen de pigmento crítico tal

22. ABR. 1976



- 75 -

y como se mide mediante la opacidad y menor que el contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica, como se mide mediante duración del esmalte.

5

9ª.- Procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el pigmento opacificador está en una proporción volumétrica menor que la proporción volumétrica de las partículas poliméricas no formadoras de película.

10

10ª.- Procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el aglutinante formador de película se selecciona de copolímeros acrílicos que contienen cuando menos 40 por ciento en peso de un monómero no saturado acrílico copolimerizado, conteniendo los copolímeros de estireno entre aproximadamente 35 por ciento y 65 por ciento de estireno copolimerizado, copolímeros de acrilonitrilo, copolímero de cloruro de vinilo y copolímero de cloruro de vinilideno.

15

20

11ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado en que el contenido en volumen de pigmento es mayor que el contenido en volumen de pigmento de porosidad de superficie crítica, tal y como se mide mediante duración del esmalte.

25

12ª.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1ª, caracterizado en que los pigmentos no opacificadores se seleccionan de arcilla calcinada, sílice amor



fa, sílice de diatoméas y sílice cristalina.

13<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la preparación de una composición de pintura.

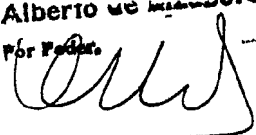
5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de setenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22. ABR. 1976

10

P.A.

Alberto de ~~Madrid~~  
Por ~~Madrid~~  




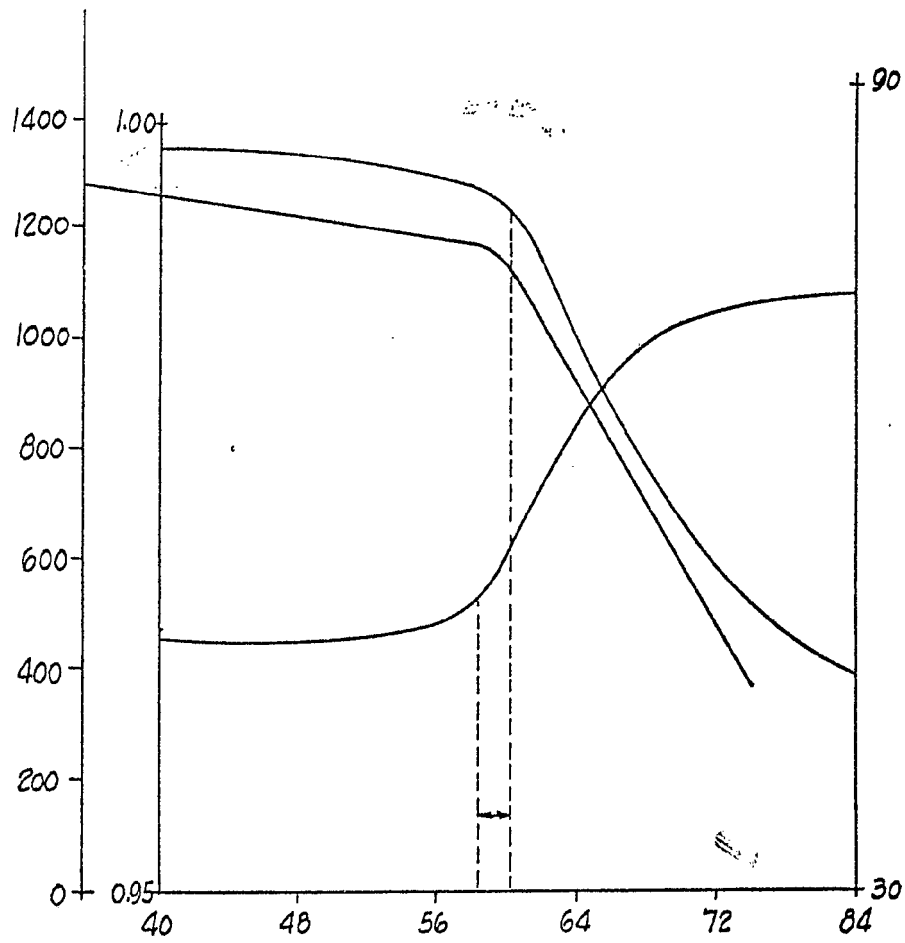


Fig. 1

Alberto J. [Signature]  
Por Poder [Signature]

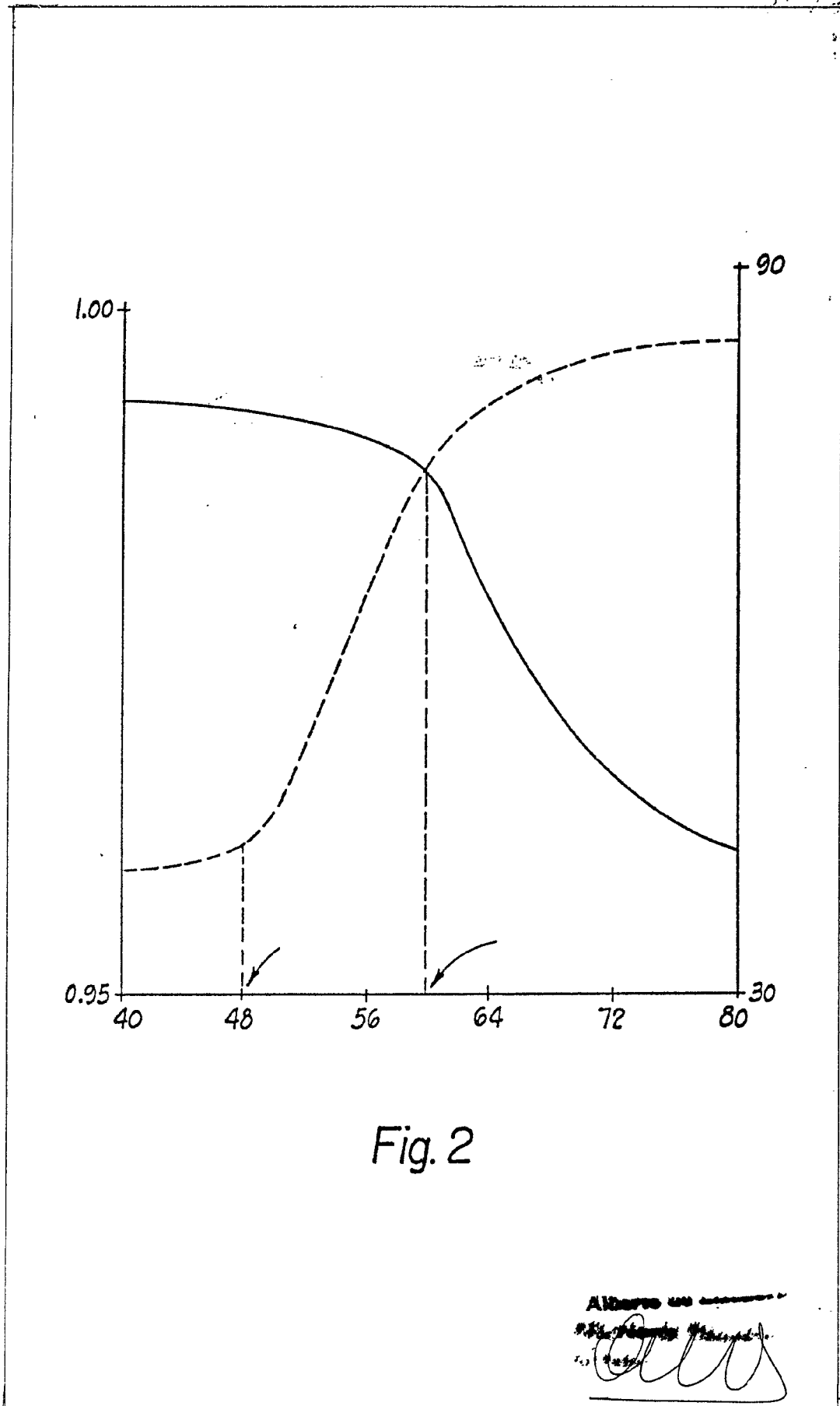


Fig. 2

Always use...  
\* \* \* \* \*  
*[Handwritten signature]*

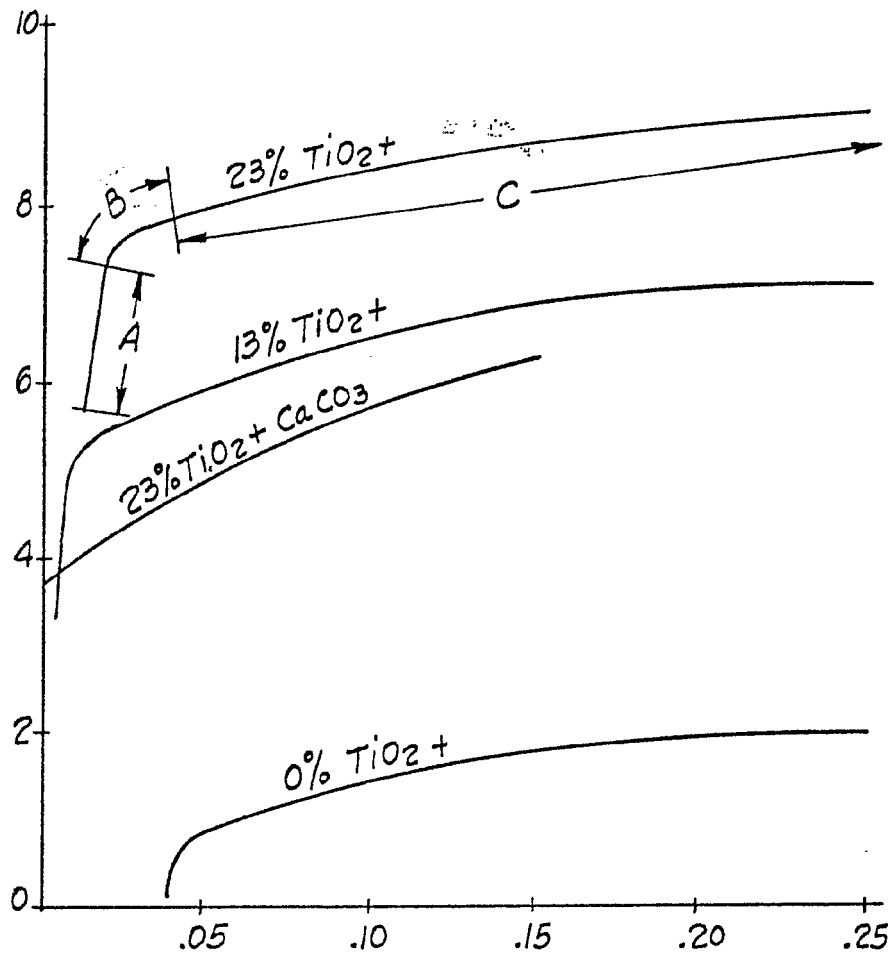


Fig. 3

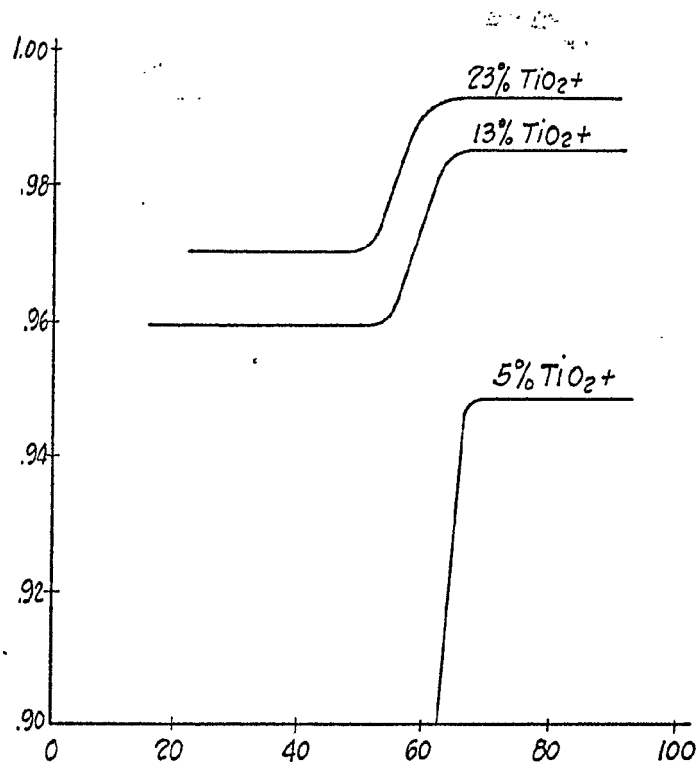


Fig. 4

~~CONFIDENTIAL~~  
*[Handwritten signature]*

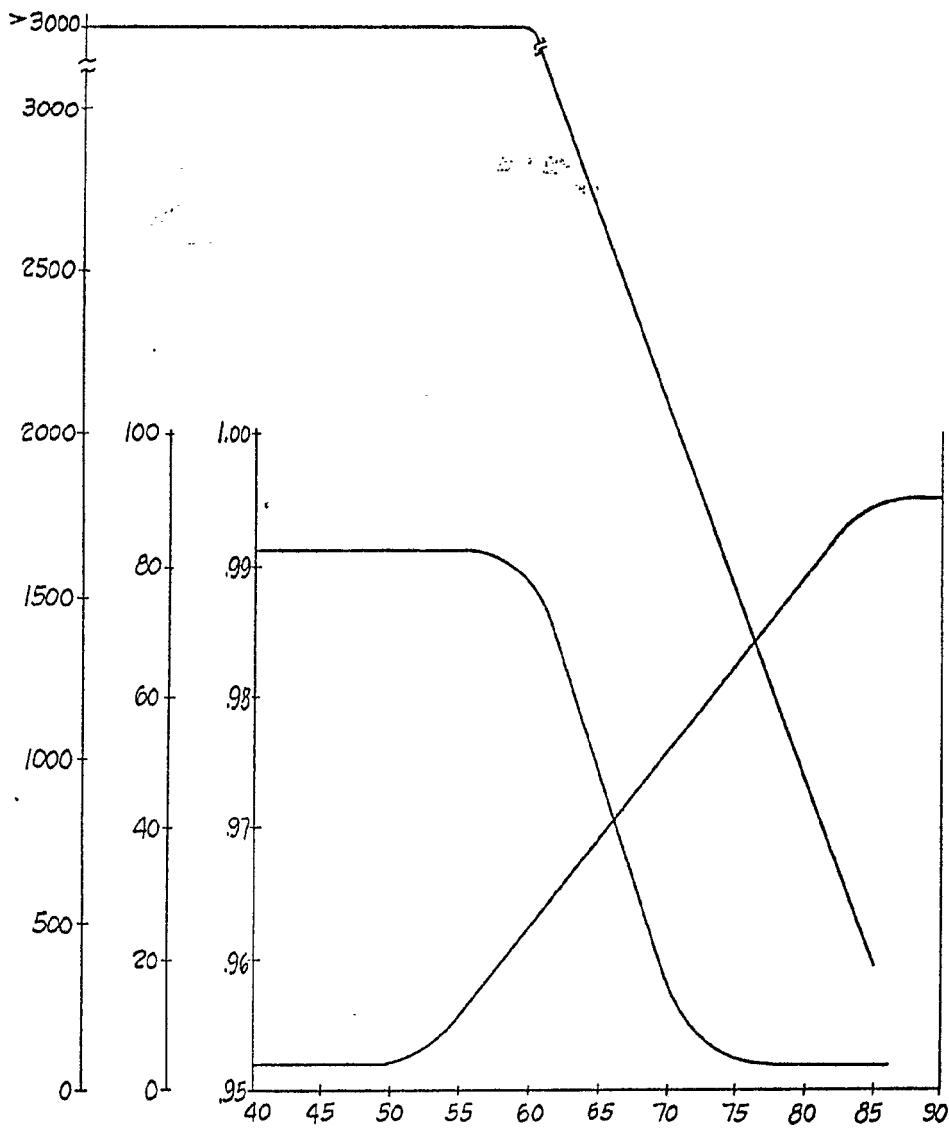


Fig. 5

Albert G. Fitzhugh  
Perkins  
Perkins

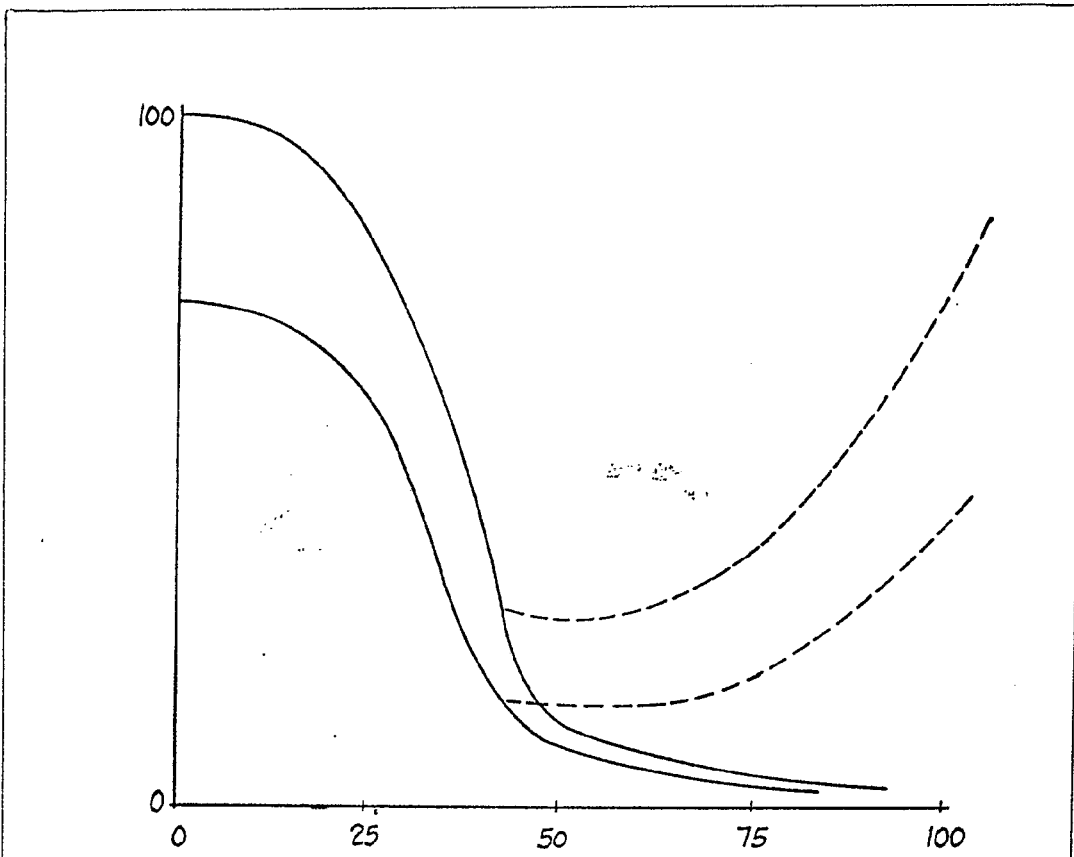


Fig. 6

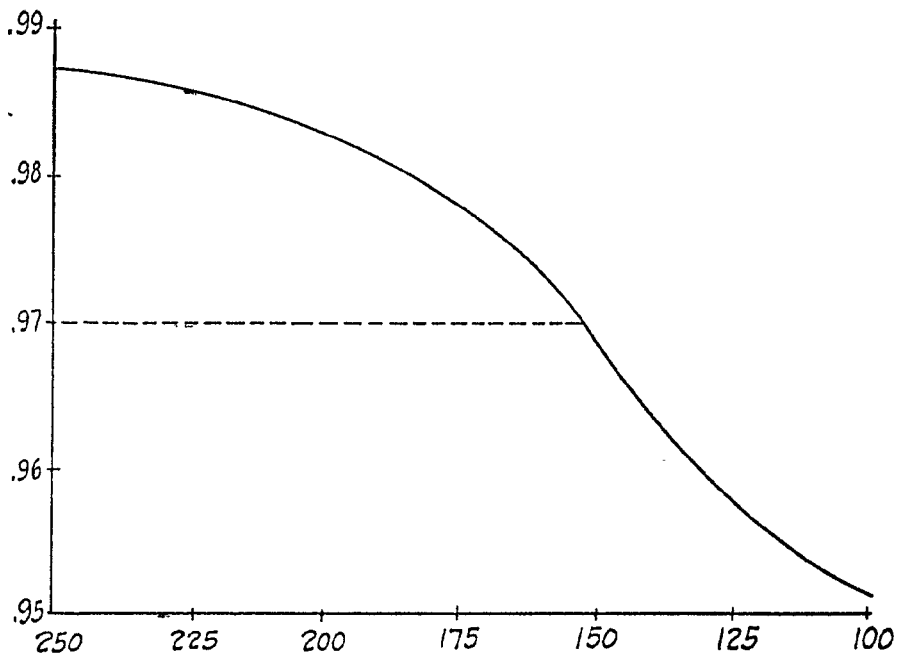


Fig. 7

Alberto de E. Estanovitz

Per. 1968