

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 474 609**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2011 E 11177866 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2426166**

54 Título: **Composiciones de material compuesto acuosas estables**

30 Prioridad:

03.09.2010 US 402770 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.07.2014

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, US**

72 Inventor/es:

**BOHLING, JAMES CHARLES;
KRAVCHENKO, ARTHUR GRIGORIEVICH;
HOOK, III, JOHN WILLIAM;
MORETTI, JEFFREY J.;
KEEFE, MELINDA H. y
VARNER, JUDITH NIECE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 474 609 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de material compuesto acuosas estables

5 Esta invención se refiere a un método para formar una composición acuosa estable que incluye partículas de material compuesto, que incluye: mezclar partículas de TiO_2 y partículas poliméricas en emulsión adsorbentes a una intensidad de mezclado superior a $0,39 \text{ kW/m}^3$ (2 hp/kgal). También, se proporciona un método para proporcionar un revestimiento.

10 El dióxido de titanio (TiO_2) es un componente costoso de muchas pinturas. La eficacia del TiO_2 como pigmento cubriente se reduce cuando se permite que las partículas de TiO_2 se junten demasiado durante la formación de la partícula y el secado. Se ha descrito que el espaciado de TiO_2 y su eficacia resultante, se pueden mejorar y aplicar al emplear un polímero en emulsión adsorbente. Una partícula de material compuesto que tiene una partícula central de TiO_2 que lleva una pluralidad de partículas poliméricas en emulsión adsorbidas, genera un uso más eficiente del TiO_2 como pigmento cubriente.

15 La patente de EE.UU. n° 7.179.531 describe partículas poliméricas que tienen grupos funcionales o adsorbentes seleccionados, útiles para preparar partículas de material compuesto orgánicas-inorgánicas que son adecuadas para proporcionar revestimientos secos con opacidad mejorada. La estabilidad de las composiciones acuosas que comprenden partículas de material compuesto está sujeta a mejora. Los autores de la presente invención han encontrado que mezclar partículas de TiO_2 y partículas poliméricas en emulsión adsorbentes en, o por encima de, la relación crítica del material compuesto a un intervalo de viscosidad equilibrada de 200 cps a 4.000 cps, proporciona un nivel de estabilidad deseado. Los autores de la presente invención también han encontrado que mezclar partículas de TiO_2 y partículas poliméricas en emulsión adsorbentes, a una intensidad de mezclado superior a $0,39 \text{ kW/m}^3$ (2 hp/kgal), proporciona un nivel de estabilidad deseado.

La presente invención, en sus diversos aspectos, es como se explica en las reivindicaciones anexas

25 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar una composición acuosa estable que comprende partículas de material compuesto, que comprende: mezclar partículas de TiO_2 y partículas poliméricas en emulsión adsorbentes a una intensidad de mezclado superior a $0,39 \text{ kW/m}^3$ (2 hp/kgal).

En una realización de la presente invención, dicho método comprende además mezclar partículas de TiO_2 y partículas poliméricas en emulsión adsorbentes en, o por debajo de, la relación crítica del material compuesto, a un intervalo de viscosidad equilibrada de 200 cps a 4.000 cps.

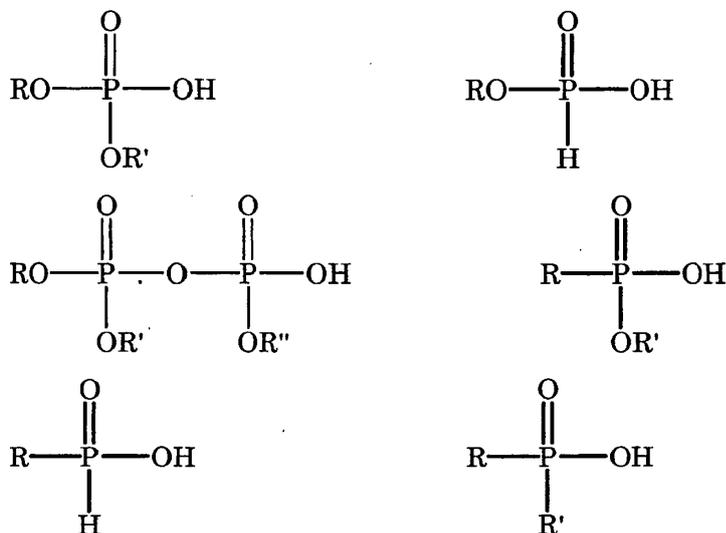
30 En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para formar un revestimiento, que comprende (a) formar dicha composición acuosa del primer aspecto de la presente invención; (b) aplicar dicha composición acuosa a un sustrato; y (c) secar, o dejar secar, dicha composición acuosa aplicada.

35 El primer aspecto de la presente invención, se dirige hacia un método para preparar una composición acuosa estable que incluye partículas de material compuesto. El término "acuosa" en la presente memoria se refiere a agua y de 0% a 30% en peso, basado en el peso del medio, de compuesto o compuestos miscibles en agua. La frase "composición acuosa estable" en la presente memoria significa que la composición acuosa tiene menos de 1.000 ppm de residuos sólidos, preferiblemente menos de 500 ppm de residuos sólidos, y más preferiblemente menos de 250 ppm de residuos sólidos.

40 "Las partículas de material compuesto" como se define en la presente memoria, incluyen individualmente una partícula central de TiO_2 que tiene una pluralidad de partículas poliméricas en emulsión adsorbidas por el sustrato de la partícula de TiO_2 . Las partículas de material compuesto de la presente invención, se forman mezclando partículas de TiO_2 y partículas poliméricas en emulsión adsorbentes. La expresión "partícula de TiO_2 " en la presente memoria significa una partícula compuesta predominantemente de TiO_2 que incluye TiO_2 rutilo y TiO_2 anatase. El TiO_2 puede tener una composición uniforme o una composición heterogénea con dos o más fases. Típicamente, el TiO_2 puede tener al menos un revestimiento de uno o más de sílice, alúmina, óxido de cinc y circonia. Los autores de la presente invención han encontrado que tipos específicos de TiO_2 , requieren diferentes concentraciones de monómero adsorbente (monómero de ácido-P) en el polímero en emulsión. Por ejemplo, los autores de la presente invención han encontrado que una calidad de TiO_2 con una relación Al:Si relativamente alta, requiere que el polímero en emulsión adsorbente incorpore mucho menos monómero adsorbente copolimerizado que una calidad de TiO_2 con una relación Al:Si menor.

50 Las partículas poliméricas en emulsión adsorbentes incluyen típicamente, como unidades copolimerizadas, al menos un monómero que incluye un grupo adsorbente seleccionado de grupos de ácido de fósforo, grupos éster completos de ácido de fósforo y grupos de cadena lateral poliácido ; y sales de los mismos; Las partículas poliméricas en emulsión adsorbentes incluyen típicamente, como unidades copolimerizadas, de 0,5 a 5%, preferiblemente de 1 a 4%, más preferiblemente de 1% a 2,5%, en peso basado en el peso del polímero en emulsión, monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros de ácido de fósforo, monómeros de éster completos de ácido de fósforo, macromonómeros ácidos; y sales de los mismos; y al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado;

La expresión monómero de ácido de fósforo "monómero de ácido-P", en la presente memoria quiere decir un monómero de ácido que contiene fósforo, conteniendo el monómero al menos una insaturación etilénica y un grupo de ácido de fósforo. El monómero de ácido de fósforo puede estar en forma de ácido o como una sal de los grupos de ácido de fósforo. Ejemplos de monómeros de ácido de fósforo incluyen:



en donde R es un grupo orgánico que contiene un grupo acriloxi, metacriloxi, o un grupo vinilo; y R' y R'' se seleccionan independientemente de H y un segundo grupo orgánico. El segundo grupo orgánico puede ser saturado o insaturado.

Los monómeros de ácido de fósforo adecuados, incluyen monómeros con grupo funcional dihidrógenofosfato, tales como ésteres de dihidrógenofosfato de un alcohol, en donde el alcohol también contiene un grupo polimerizable vinilo u olefínico, tal como fosfato de aliilo, mono- o difosfato de fumarato o itaconato de bis(hidroxi-metilo), derivados de ésteres del ácido (met)acrilico, tal como, por ejemplo, fosfatos de (met)acrilatos de hidroxialquilo que incluyen (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilatos de 3-hidroxi-propilo y similares. Otros monómeros de ácido de fósforo adecuados incluyen $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{R}_{10})_n-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, en donde R=H o CH₃ y R₁₀= alquilo, tales como metacrilatos SIPOMER™ PAM-100, SIPOMER™ PAM-200, y SIPOMER™ PAM-400 y el acrilato, SIPOMER™ PAM-300, disponibles de Rhodia, Inc. Otros monómeros de ácido de fósforo adecuados son monómeros con grupo funcional fosfonato, descritos en la solicitud de patente internacional PCT WO 99/25780 A1, e incluyen ácido vinil fosfónico, ácido alil fosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico, α-fosfonoestireno, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanofosfónico. Otros monómeros con grupos funcionales de fósforo adecuados son monómeros de (met)acrilato de 1,2-(hidroxi)fosfinilalquilo etilénicamente insaturados, descritos en la patente de EE.UU. 4.733.005, e incluyen metacrilato de (hidroxi)fosfinilmetilo. Los monómeros de ácido de fósforo preferidos son monómeros de dihidrógenofosfato, que incluyen (met)acrilato de 2-fosfoetilo, (met)acrilato de 2-fosfopropilo, (met)acrilato de 3-fosfopropilo, y (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxi-propilo. Son preferidos (met)acrilato de 2-fosfoetilo, (met)acrilato de 3-fosfopropilo, (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxi-propilo, SIPOMER™ PAM-100, y SIPOMER™ PAM-200.

La partícula polimérica en emulsión adsorbente puede incluir un grupo éster completo de ácido de fósforo que se incorpora en el polímero en emulsión adsorbente mediante la polimerización del monómero de éster completo de ácido de fósforo.

La partícula polimérica en emulsión adsorbente puede incluir grupos de cadena lateral poliácido que se incorporan en el polímero mediante la polimerización de un macromonómero ácido. Como se usa en la presente memoria, macromonómero ácido se refiere a un oligómero con una insaturación terminal y que tiene monómeros con grupos ácidos como unidades polimerizadas. Los grupos ácidos adecuados incluyen ácidos carboxílicos y ácidos de fósforo. La insaturación terminal y la sección del macromonómero ácido con los grupos ácidos se unen directa o alternativamente, a través de un grupo enlazante. Diversos métodos de polimerización convencionales son adecuados para preparar los macromonómeros ácidos que incluyen la polimerización aniónica como se describe en la patente de EE.UU. n.º. 4.158.736; la polimerización radical con agentes de transferencia de cadena, tales como complejos de cobalto como se describe en la patente de EE.UU. n.º. 5.324.879; la polimerización por transferencia de cadena catalítica con macromonómeros ácidos terminalmente insaturados usados como agentes de transferencia de cadena como se describe en la patente de EE.UU. n.º. 5.362.826; y polimerización radical a alta temperatura como se describe en la patente de EE.UU. n.º. 5.710.227.

El al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado copolimerizado excluye grupos ácidos que contienen monómeros tales como, por ejemplo, monómero de ácido-P y macromonómeros ácidos e incluye, por ejemplo, un monómero de éster (met)acrilico, que incluye (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo,

(met)acrilatos ureido funcionales y acetoacetatos, acetamidas o cianoacetatos del ácido (met)acrílico; estireno o estireno sustituidos; vinil tolueno; butadieno; acetato de vinilo u otros ésteres de vinilo; monómeros de vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, N-vinil pirrolidona; (met)acrilonitrilo; y N-alquilol (met)acrilamida. Los monómeros multietilénicamente insaturados opcionales incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de alilo, ftalato de dialilo, butadieno, di(met)acrilato de 1,4-butilen glicol, di(met)acrilato de 1,2-etilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, y divinil benceno. El uso del término "(met)" seguido de otro término tal como (met)acrilato o (met)acrilamida, como se usa a lo largo de la invención, se refiere tanto a acrilatos o acrilamidas como a metacrilatos y metacrilamidas, respectivamente.

En ciertas realizaciones de la invención el polímero en emulsión adsorbente incluye además, como unidades copolimerizadas, de 0,05% a 2%, preferiblemente de 0,1% a 1%, y más preferiblemente de 0,1% a 0,6% en peso, basado en el peso de dicho polímero en emulsión, del segundo monómero que contiene ácido. El segundo monómero que contiene ácido excluye monómero de ácido-P, pero incluye monómeros de ácido-S y monómeros de ácido carboxílico. Los segundos monómeros que contienen ácido incluyen monómeros de ácido carboxílico tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléico, itaconato de monometilo, fumarato de monometilo, fumarato de monobutilo y anhídrido maléico; y monómeros ácidos que contienen azufre. Los segundos monómeros que contienen ácido preferidos son ácido (met)acrílico y ácido sulfónico de estireno.

En ciertas realizaciones de la invención el polímero en emulsión adsorbente incluye además, como unidades copolimerizadas, de 0,01% a 3%, preferiblemente de 0,1% a 2% en peso, basado en el peso del polímero en emulsión adsorbente, del monómero que contiene grupo reactivo con aldehído; La expresión "monómero que contiene grupo reactivo con aldehído" quiere decir en la presente memoria un monómero que, en una disolución homogénea que contiene 20% en peso del monómero y una cantidad equimolar de formaldehído a cualquier pH de 1 a 14, mostrará un porcentaje superior al 10% de reacción entre el monómero y el formaldehído sobre una base en moles durante un día a 25° C. Incluidos entre los monómeros que contienen grupo reactivo con aldehído etilénicamente insaturados están, por ejemplo, acetoacetato de vinilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, (met)acrilato de acetoacetoxipropilo, acetoacetato de alilo, (met)acrilato de acetoacetoxibutilo, (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi) propilo, vinil acetoacetamida, acetoacetoxietil (met) acrilamida, 3-(2-viniloxietilamino)-propionamida, N-(2-(met) acriloxietil)-morfolinona-2, 2-metil-1-vinil-2-imidazolona, 2-fenil-1-vinil-2-imidazolona, (met)acrilato de 2-(3-oxazolidinil)etilo, N-(2-vinioxietil)-2-metiloxazolidina, 4,4-dimetil-2-isopropeniloxazolina, (met)acrilato de 3-(4-piridil)propilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, 2-metil-5-vinil-piridina, 2-vinioxietilamina, 2-vinioxietileno-diamina, 3-aminopropil vinil éter, 2-amino-2-metilpropil vinil éter, 2-aminobutil vinil éter, (met)acrilato de terc-butilaminoetilo, 2-(met)acriloxietildimetil-β-propiobetaina, dietanolamina monovinil éter, o-anilina vinil tioéter, (met)acriloxiacetamido-etileno-urea, (met)acrilato de etileno-ureidoetilo, (met)acrilamidoetil-etileno-urea, (met)acrilamidoetil-etilentiourea, N-((met)acrilamidoetil)-N-(1-hidroximetil) etileno-urea, N-((met)acrilamidoetil)-N-(1-metoxi)metileno-urea, N-formamidoetil-N-(1-vinil)etileno-urea, N-vinil-N-(1-aminoetil)-etileno-urea, N-(etileno-ureidoetil)-4-pentenamida, N-(etilentioureido-etil)-10-undecenamida, fumarato de butil etileno-ureido-etilo, fumarato de metil etileno-ureido-etilo, fumarato de bencil N-(etileno-ureido-etilo), maleamato de bencil N-(etileno-ureido-etilo), N-vinioxietileno-urea, N-(etileno-ureidoetil)-crotonamida, ureidopentil vinil éter, (met)acrilato de 2-ureidoetilo, N-2-(alilcarbamato) aminoetil imidazolidinona, 1-(2-((2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propil)amino)etil)-2-imidazolidinona, hidrógeno etileno-ureidoetil itaconamida, itaconato de etileno-ureidoetil hidrógeno, itaconato de bis-etileno-ureidoetilo, undecilenato de etileno-ureidoetil, etileno-ureidoetil undecilenamida, acrilato de 2-(3-metilolimidazolidinona-2-il-1) etilo, N-acriloxialquil oxazolidinas, acilamidoalquil vinil alquilenureas, monómeros que contienen grupo amino reactivo con aldehído como metacrilato de dimetilaminoetilo, y monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupo funcional aziridina. Se prefiere de 0,25% a 2% en peso, basado en el peso del polímero en emulsión adsorbente, de un metacrilato de ureido copolimerizado.

La temperatura de transición vítrea calculada ("Tg") del polímero en emulsión adsorbente es típicamente de -20°C a 50°C, o como alternativa, de -10°C a 20°C. Las Tg de los polímeros se calculan en la presente memoria usando la ecuación Fox (de T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., volumen 1, nº 3, página 123(1956)), es decir, para calcular la Tg de un copolímero de monómeros M1 y M2,

$$1/Tg(\text{calc.}) = w(M1)/Tg(M1) + w(M2)/Tg(M2)$$

en donde

La Tg(calc.) es la temperatura de transición vítrea calculada para el copolímero, w(M1) es la fracción en peso del monómero M1 en el copolímero, w(M2) es la fracción en peso del monómero M2 en el copolímero, Tg(M1) es la temperatura de transición vítrea del homopolímero de M1, Tg(M2) es la temperatura de transición vítrea del homopolímero de M2, todas las temperaturas están en °C.

La temperatura de transición vítrea de los homopolímeros se puede encontrar, por ejemplo, en "Polymer Handbook", editado por J. Brandrup y E.H. Immergut, Interscience Publishers.

El polímero en emulsión adsorbente es un polímero formado por la polimerización en emulsión en un medio acuoso. Las técnicas de polimerización en emulsión típicamente usadas en el método para formar el polímero en emulsión multietapa de la presente invención son bien conocidas en la técnica. Se pueden usar tensioactivos convencionales tales como, por ejemplo, agentes emulsionantes aniónicos y/o no iónicos tales como, por ejemplo, sulfatos de alquil amonio o metales alcalinos, ácidos alquil sulfónicos, ácidos grasos, tensioactivos de fosfato y alquil fenoles oxietilados. La cantidad de tensioactivo usado es usualmente de 0,1% a 6% en peso, basado en el peso total del monómero. Se pueden usar procedimientos de iniciación térmicos o redox. Se pueden usar iniciadores de radicales libres convencionales, también citados como catalizadores, tales como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de t-amilo, persulfatos de amonio y/o metales alcalinos, típicamente en una concentración de 0,01% a 3,0% en peso, basado en el peso total de monómero. Se pueden usar sistemas redox que usan los mismos iniciadores junto con un reductor adecuado, también citado como activador, tal como, por ejemplo, formaldehído sulfoxilato de sodio, hidrosulfito de sodio, ácido isoascórbico, sulfato de hidroxilamina y bisulfito de sodio en concentraciones similares, opcionalmente en combinación con iones metálicos tales como, por ejemplo, hierro y cobre, que incluyen opcionalmente además agentes complejantes para el metal. Se pueden usar agentes de transferencia de cadena, tales como mercaptanos, para bajar el peso molecular de los polímeros. También, se pueden usar mezclas de tensioactivos, iniciadores, reductores, agentes de transferencia de cadena y similares.

Los monómeros se pueden añadir individualmente o en mezclas monoméricas; se pueden añadir puros o como una emulsión en agua. En ciertas realizaciones, el monómero de la presente memoria se añade en dos o más etapas.

En ciertas realizaciones el segundo monómero monoetilénicamente insaturado se añade a lo largo de la reacción. Durante una porción de ciertas realizaciones la reacción, o etapa, que corresponde a la adición de 5% a 50%, preferiblemente de 10% a 45%, y más preferiblemente de 15% a 40%, en peso de la adición total de monómero, de 75% a 100% del monómero que contiene grupo adsorbente se añade conjuntamente con el segundo monómero monoetilénicamente insaturado. Esta etapa relativamente rica en monómero que contiene grupo adsorbente se describe a veces como una adición "pulsada" de monómero. En ciertas realizaciones el pulso, o etapa rica en monómero que contiene grupo adsorbente, se inicia en un momento en el que ya se ha añadido de 0% a 65%, preferiblemente de 0% a 50%, y más preferiblemente de 0% a 30%, en peso del total de monómero añadido. Es decir, es preferible que el pulso de monómero que contiene grupo adsorbente se realice relativamente pronto en la reacción para formar el polímero en emulsión adsorbente. En dichas realizaciones, se prefiere que los segundos monómeros ácidos opcionales y los monómeros reactivos con aldehído se coalimenten con el monómero que contiene grupo adsorbente.

Ingredientes adicionales tales como, por ejemplo, iniciadores de radicales libres, oxidantes, agentes reductores, agentes de transferencia de cadena, agentes neutralizantes, tensioactivos, y dispersantes se pueden añadir antes, durante, o después de cualquiera de las etapas. Se pueden emplear procedimientos que producen distribuciones con tamaños de partículas polimodales.

El diámetro medio de partícula de las partículas poliméricas en emulsión adsorbente es típicamente de 40 nm a 150 nm, preferiblemente de 50 nm a 130 nm, y más preferiblemente de 75 nm a 115 nm, como se midió mediante un medidor de tamaño de partículas Brookhaven modelo BI-90, suministrado por Brookhaven Instrument Corp., Holtsville, NY.

La formación de la partícula de material compuesto, se lleva a cabo poniendo en contacto el TiO_2 dispersado con el polímero en emulsión adsorbente, usando típicamente mezcladores de baja cizalla convencionales. Sin embargo, el mezclamiento de alta intensidad se puede emplear en ciertas realizaciones de la invención. Es deseado un equilibrio de reactividad entre el TiO_2 y el látex; si la reacción es muy rápida, se verá afectada como consecuencia la capacidad de realización de la pintura y se formarán residuos sólidos indeseados. Alternativamente, si la reacción es muy débil no se producirá ninguna adsorción o esta será muy lenta, dando como resultado un descontrol de la viscosidad y poder colorante.

La formación de las partículas de material compuesto en el método del primer aspecto de esta invención se realiza a, o por debajo de, la relación crítica del material compuesto. La relación crítica del material compuesto, se cree que es el nivel de saturación eficaz de las partículas poliméricas adsorbentes sobre la superficie de las partículas de TiO_2 . Por debajo de la relación crítica del material compuesto, la superficie de las partículas de TiO_2 está efectivamente en el nivel de saturación y hay exceso de látex adsorbente en la fase continua. Por encima de la relación crítica del material compuesto, se exponen porciones de la superficie de TiO_2 y la viscosidad de la mezcla puede aumentar exponencialmente con el tiempo, que se considera debido a la floculación puente. La floculación puente se define como el puenteo de dos partículas de TiO_2 discretas con una partícula polimérica adsorbente. La expresión "relación crítica de material compuesto" en la presente memoria, es la que se mide mediante el método proporcionado en la sección Métodos experimentales.

En una realización del método del primer aspecto de la presente invención, la composición acuosa estable se prepara a un intervalo de viscosidad equilibrada de 200 cps a 4.000 cps, preferiblemente de 200 cps a 2.000 cps. La expresión "viscosidad equilibrada" en la presente memoria significa la viscosidad de Brookfield medida a 30 minutos o más, preferiblemente después de 24 horas, más preferiblemente después de 2 días, y lo más preferiblemente después de 14 días, a 25°C, tras completarse la mezcla. Las composiciones acuosas del material compuesto que

5 tienen una viscosidad equilibrada inferior a 200 cps, pueden tener una estabilidad comprometida debido a la sedimentación. Las composiciones acuosas del material compuesto que tienen una viscosidad equilibrada superior a 4.000 cps pueden ser difíciles de bombear, dependiendo de los requisitos de manipulación del usuario. Las composiciones acuosas del material compuesto preparadas por encima de la relación crítica del material compuesto, pueden estar sometidas a una sustancial viscosidad formada con el tiempo y no sería adecuada para usar en las composiciones acuosas de material compuesto. En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para formar una composición acuosa estable que comprende partículas de material compuesto, que comprende: mezclar partículas de TiO_2 y partículas poliméricas en emulsión adsorbentes a una intensidad de mezclamiento superior a $0,39 \text{ kW/m}^3$ (2 hp/kgal), preferiblemente superior a $1,18 \text{ kW/m}^3$ (6 hp/kgal). La intensidad de la agitación se midió y describió por medio de la energía por unidad de volumen de los procedimientos de mezclamiento, en Fluid Mixing Technology de James Y. Oldshue, publicado por McGraw-Hill en 1983. El límite superior de la intensidad de mezclamiento (energía por unidad de volumen) es el más elevado que el método de mezclamiento elegido puede razonablemente proporcionar, sin causar excesiva dispersión de gas o alteración del tamaño de las partículas poliméricas adsorbentes o partículas de TiO_2 a través de desgaste o aglomeración. El límite superior depende del equipo usado y no es probable que exceda 2^{10} kW/m^3 (10^{10} hp/kgal).

10 En el método del primer aspecto de la invención una "composición acuosa estable" como se definió por medio de los niveles de residuos sólidos, las partículas de material compuesto, las partículas de TiO_2 y las partículas poliméricas adsorbentes se definen y constituyen como se describió anteriormente en la presente memoria. En una realización, las partículas de material compuesto se pueden formar con un mezclador rotor estator. Esto puede permitir el flujo continuo del material compuesto en un depósito de molienda o completado normal. Un modo de funcionamiento es combinar una corriente de suspensión de TiO_2 y el polímero en emulsión adsorbente, mediante un conector en T justo aguas arriba del rotor estator. Al descargar el rotor estator se obtendría una composición acuosa estable, es decir, un material compuesto bajo en residuos sólidos. Un segundo modo de funcionamiento es preparar material compuesto alto en residuos sólidos en un depósito a baja intensidad de mezclamiento. El material descargado del depósito se pasará luego, a través del rotor estator para romper las partículas de los residuos sólidos.

15 Los dispositivos adecuados para los métodos de la presente invención incluyen, por ejemplo, dispositivos rotatorios, agitadores radiales y agitadores axiales. Es preferido un cilindro rodando sobre su propio eje con una o más estructuras, tales como cuchillas o impulsores unidos al cilindro y orientados perpendicularmente con respecto al eje.

20 Los métodos de la presente invención se pueden llevar a cabo a escala industrial y se llevan a cabo típicamente en depósitos y con frecuencia se llevan a cabo en depósitos cilíndricos con fondo plano o cóncavo, u otras geometrías. En dichos recipientes, el mezclamiento se puede realizar mediante cualquiera de una variedad de medios conocidos en la técnica, que incluyen, por ejemplo, impulsores rotatorios, homogenizadores, dispositivos rotor estator, mezcladores estáticos, sistemas mixtos a chorro y combinaciones de los mismos. Si se eligen impulsores rotatorios, los impulsores adecuados incluyen, por ejemplo, impulsores abiertos e impulsores de paso cerrado. Si se eligen los impulsores abiertos, los impulsores adecuados incluyen, por ejemplo, impulsores de flujo radial, impulsores de flujo axial, impulsores de alta cizalla, impulsores de alta eficacia y múltiples combinaciones de los mismos. Los impulsores abiertos se pueden usar con o sin deflectores u otros dispositivos internos que redirijan el flujo. Si se eligen impulsores de paso cerrado, los impulsores adecuados incluyen, por ejemplo, impulsores tipo reja, impulsores helicoidales, impulsores de anclaje y múltiples combinaciones de los mismos. En otros casos, los métodos de la presente invención se pueden llevar a cabo en tuberías. En tuberías que pueden ser una parte de un procedimiento continuo, por ejemplo, son conocidos en la técnica diversos medios de mezclamiento adecuados e incluyen, por ejemplo, mezcladores integrados en la tubería y mezcladores estáticos. Los mezcladores preferidos para poner en práctica los métodos de la presente invención son los dispositivos rotor estator.

25 En una realización de la presente invención, se proporcionan ciertas composiciones acuosas que incluyen partículas de material compuesto formadas mediante los métodos de la presente invención, que pueden encontrar utilidad como composiciones de revestimiento acuosas. La cantidad de partículas inorgánicas además de las partículas de material compuesto incluidas en la composición de revestimiento acuosa es de 0 a 95% en volumen, basado en el volumen seco total de la composición acuosa y partículas inorgánicas. Típicamente, la composición de revestimiento acuosa de esta invención, cuando se usa para preparar revestimientos secos, tiene una concentración de sólidos en el intervalo de 20 a 50% en volumen, basado en el volumen de la composición acuosa. El pH de la composición acuosa está típicamente en el intervalo de 3 a 11, y preferiblemente, en el intervalo de 7 a 10. Un intervalo de viscosidad adecuado para la composición acuosa es de 50 a 130 unidades Krieb (KU), preferiblemente de 70 a 120 KU, y más preferiblemente de 90 a 110 KU.

30 Las partículas inorgánicas que se pueden usar además de las partículas de material compuesto, incluyen: óxidos de metal, tal como óxido de cinc, óxido de cerio, óxido de estaño, óxido de antimonio, óxido de circonio, óxido de cromo, óxido de hierro, óxido de plomo, óxido de aluminio, óxido de silicio, dióxido de titanio; sulfuro de cinc, litopona, carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario, mica, arcilla, arcilla calcinada, feldespato, nefelina sienita, wollastonita, tierras de diatomeas, silicatos de alúmina, y talco. En una realización, las partículas inorgánicas pueden tener un tamaño de partículas que es de 1 a 100 nm, alternativamente de 1 a 50 nm. Ejemplos de partículas inorgánicas deseadas con un tamaño de partículas inferior a 100 nm incluyen óxido de cinc, óxido de silicio, dióxido de titanio, y óxido de hierro.

La composición acuosa puede incluir opcionalmente partículas de pigmentos orgánicos. Los pigmentos orgánicos adecuados también incluyen pigmentos plásticos, tales como pigmentos en gránulos sólidos y pigmentos en microesferas que contienen huecos o vesículas. Los ejemplos de pigmentos en gránulos sólidos incluyen gránulos sólidos de poliestireno y policloruro de vinilo. Los ejemplos de pigmentos en microesfera, que incluyen partículas poliméricas que contienen uno o más huecos, incluyen polímero opaco Ropaque™ y partículas poliméricas vesiculadas.

Las composiciones de revestimiento acuosas que incluyen partículas inorgánicas opcionales, se preparan mediante métodos que son bien conocidos en la técnica de revestimientos. En primer lugar, las partículas inorgánicas normalmente se dispersan bien en un medio acuoso bajo alta cizalla, tal como sea posible mediante un mezclador COWLES™. En una realización, las partículas de material compuesto de la presente invención se añaden con agitación a baja cizalla junto con otros coadyuvantes de revestimiento como se desee. Alternativamente, las partículas de material compuesto se pueden formar *in situ* durante la formación de la composición de revestimiento acuosa. La composición acuosa puede incluir, además de partículas de material compuesto, un polímero en emulsión multietapa adicional no asociado con las partículas de material compuesto; también disolución formadora o no formadora de películas u otros polímeros en emulsión en una cantidad de 0% a 200% en peso, del polímero en emulsión adsorbente de la presente invención, y coadyuvantes de revestimiento convencionales tales como, por ejemplo, agentes emulsionantes, agentes de coalescencia (coalescentes), plastificantes, anticongelantes, agentes de curado, tampones, neutralizantes, espesantes, restos fotosensitivos, modificadores de reología, humectantes, agentes humidificantes, biocidas, plastificantes, agentes antiespumantes, absorbedores de rayos UV, abrillantadores fluorescentes, estabilizantes frente a la luz o al calor, biocidas, agentes quelatantes, dispersantes, colorantes, ceras, agentes impermeabilizantes y antioxidantes.

La composición de revestimiento acuosa contiene opcionalmente un compuesto orgánico volátil ("COV"). Un COV se define en la presente memoria, como un compuesto que contiene carbono con un punto de ebullición inferior a 280°C a presión atmosférica. Se excluyen agua y amoníaco de los compuestos COV. Frecuentemente, se añade deliberadamente un COV a una pintura o revestimiento para mejorar las propiedades de la película de un revestimiento, o para ayudar en las propiedades de aplicación de la composición empleada para preparar el revestimiento. Son ejemplos glicol éteres, compuestos aromáticos, etilen y propilenglicol, ésteres orgánicos, compuestos aromáticos, etilen y propilenglicol, e hidrocarburos alifáticos.

En una realización, la composición acuosa contiene hasta 20% de COV, preferiblemente menos de 5% de COV, más preferiblemente menos de 3% de COV, y aún más preferiblemente menos de 1,7% en peso de COV, basado en el peso total de la composición de revestimiento acuosa. Los métodos adicionales, tales como separación por vapor y elección de aditivos con bajo contenido de COV, tales como, biocidas, antiespumantes, jabones, dispersantes, y espesantes, son adecuados para reducir aún más el contenido de COV en la composición de revestimiento acuosa a menos de 0,05% en peso de COV, basado en el peso total de la composición de revestimiento acuosa.

Adicionalmente, la composición de revestimiento acuosa con bajo contenido de COV contiene opcionalmente agentes coalescentes que no son COV. Un agente coalescente es un compuesto que se añade a un polímero en emulsión a base de agua, pintura, o revestimiento, que reduce la temperatura mínima de formación de película (MFFT, del inglés minimum film forming temperature) del polímero en emulsión, pintura, o revestimiento en al menos 1°C. La MFFT se mide usando el método de ensayo ASTM D2354 según la norma ASTM. Un agente coalescente sin COV, es un agente coalescente que tiene un punto de ebullición superior a 280°C a presión atmosférica. Ejemplos de agentes coalescentes que no son COV incluyen plastificantes, polímeros de bajo peso molecular, tensioactivos, y plastificantes autooxidables, tales como los ésteres de alquilo de ácidos grasos insaturados. Son preferidos los ésteres de alquilo preparados a partir de aceites tales como linaza, tung, ricino deshidratado, soja, cebo, girasol, y maíz. Los ejemplos de agentes coalescentes que no son COV incluyen ésteres de alquilo de ácidos grasos insaturados, tales como ácidos grasos mono-, di-, o tri-insaturados. Los ésteres de ácidos grasos insaturados incluyen ésteres de ácidos grasos monoinsaturados formados a partir de ácido palmítico, ácido oleico, o ácido caproico; ésteres de ácidos grasos diinsaturados formados a partir de ácido linoleico; ésteres de ácidos grasos triinsaturados formados a partir de ácido linoleico o ácido eleostearico, o mezclas de los mismos. Los métodos de aplicación de revestimiento convencionales tales como, por ejemplo, por brocha, rodillo y métodos de pulverización, tales como, por ejemplo, pulverización atomizada por aire, pulverización asistida por aire, pulverización sin aire, pulverización de alto volumen y baja presión, y pulverización sin aire asistida por aire, se pueden usar para aplicar la composición acuosa de esta invención. Adicionalmente, para algunos sistemas, se pueden usar otras técnicas de aplicación para aplicar la composición polimérica acuosa, tales como, por medio de pistola de calafateo, revestidores de rodillo, y revestidores de cortina. La composición polimérica acuosa se puede aplicar ventajosamente a sustratos tales como, por ejemplo, plástico, madera, metal, superficies con imprimación, superficies pintadas previamente, superficies pintadas expuestas a la intemperie, vidrio, materiales compuestos, y sustratos de cemento. El secado para formar el revestimiento se deja que tenga lugar típicamente en condiciones ambientales tales como, por ejemplo, a temperaturas de 0°C a 35°C aunque se puede acelerar con calor o baja humedad.

Abreviaturas usadas

Acrilato de butilo	AB
Metacrilato de metilo	MAM
Ácido metacrílico	AMA
Metacrilato de ureido (50% activo)	MAU
Metacrilato de fosfoetilo (65% activo)	MFE
4-vinilbencenosulfonato de sodio	VSS
Persulfato de sodio	NaPS
Agua desionizada	agua DI

Métodos experimentales

5 Las viscosidades por el método de Brookfield en la presente memoria, se midieron usando el eje nº. 4 a 60 rpm, a menos que se indique otra cosa.

10 La relación crítica del material compuesto en la presente memoria, se expresa como una concentración en volumen de pigmento ("CVP") y se determinó como sigue: se añadió una suspensión de TiO₂ acuosa a un polímero en emulsión adsorbente a una CVP de 10-20 mientras se mezclaba a aproximadamente 450 rpm. Opcionalmente, se añadió un dispersante de pigmento. La viscosidad de la mezcla se midió en un viscosímetro de Brookfield, después de aproximadamente 3 minutos de tiempo de mezclamiento. A continuación, la CVP se incrementó gradualmente en unidades de 4 por medio de la adición de suspensión de TiO₂ adicional. La velocidad de mezclamiento se mantuvo a aproximadamente 450 rpm. El tiempo entre la adición de TiO₂ y la medición de la viscosidad fue de aproximadamente 3 minutos. El tiempo entre las etapas de adición de TiO₂ fue de aproximadamente 4 minutos. La relación crítica del material compuesto se determinó a partir de un diagrama de viscosidad de Brookfield y la CVP de TiO₂ y se tomó como la intercepción entre la línea de tangente en el valor mayor de CVP y el estado estacionario en el valor menor de CVP.

20 Determinación de los residuos sólidos de las muestras de material compuesto. En este método se pasaron 200 g de material compuesto a través de un dispositivo que tenía un número de filtros de pantalla pesados previamente de malla 20 a 325 colocados de manera sucesiva. Se introdujo agua a través del dispositivo para limpiar los filtros de pantalla y luego el dispositivo se retiró y los filtros de pantalla se secaron en un horno. El peso (seco) final de los filtros de pantalla menos el peso inicial multiplicado por un factor de 5.000, produjo un valor de residuos sólidos en unidades de partes por millón.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

Ejemplo 1. Partículas de material compuesto preparadas por debajo de la relación crítica del material compuesto

25 Preparación de polímero en emulsión adsorbente a.

Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 1 mezclando 150 g de agua DI, 12,6 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 292,3 g de AB, 205,1 g de MAM, 2,52 g de MAAL (metacrilato de alilo), y 4,03 g de AMA. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 2 mezclando 275 g de agua DI, 17,4 g (30% activo) de tensioactivo aniónico A, 403,7 g de AB, 220,9 g de MAM, 5,6 g de AMA, 59,9 g de MFE, y 12,0 g de MAU.

30 Se montó un matraz de 5 litros de fondo redondo y 4 bocas, provisto de un agitador de paletas, un termopar, una entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo. Se añadieron al matraz 1.000 g de agua DI y 50,0 g (30% activo) de un tensioactivo aniónico A y se inició la agitación. Se calentaron los contenidos del matraz a 84°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una disolución de 2,4 g de NaPS en 35 g de agua. Se alimentó la emulsión monomérica de etapa 1 al reactor durante 40 minutos a 16,7 g/min. Se alimentó una disolución de 1,8 g de NaPS en 108 g de agua DI separadamente al matraz durante 40 minutos a 1,1 g/min. Después de la adición de la emulsión monomérica de la etapa 1, el recipiente se enjuagó con una pequeña porción de agua DI y se añadió al matraz. La coalimentación de NaPS se detuvo y la reacción se mantuvo a 83 - 86°C durante 30 minutos. Se alimentó la emulsión monomérica de la etapa 2 al matraz durante 60 minutos a 16,7 g/min. La coalimentación de NaPS se

reinició y se alimentó durante 60 minutos a 1,1 g/min. Después de la adición de la emulsión monomérica de la etapa 2, el recipiente se enjuagó con una pequeña porción de agua DI y se alimentó al matraz. Los contenidos del matraz se mantuvieron a 84-86°C durante 5 minutos. A continuación, se enfrió la mezcla a 65°C. A medida que la mezcla se enfriaba, a 80°C, se añadió una disolución de 16,5 g (conc. 28%) de amoniaco acuoso en 18,5 g de agua DI, y se enjuagó con 5 g de agua DI. Se añadió un par redox. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente. Mientras se enfriaba a < 50°C, se añadió una disolución de 21,8 g (conc. 28%) de amoniaco acuoso. El tamaño de partículas medido fue de 64 nm, el contenido de sólidos fue de 39,1% y un pH de 8,1. La relación crítica de polímero adsorbente a/ TIPURE™ 746 (TiO₂) se determinó que era de 47 CVP.

Preparación de material compuesto. Se preparó una composición de partículas de material compuesto con una CVP de 40 y un volumen de sólidos de 35 mediante el siguiente método. Se combinaron 33,89 g de polímero en emulsión adsorbente a, 0,86 g de agua, 0,5 g de TAMOL™ 2002 (25% con KOH) y 0,05 g de FOAMSTAR™ A-34. Se añadieron 41,55 g de TIPURE™ 746 a la mezcla polimérica en emulsión mientras se agitaba a 930 rpm usando un mezclador de laboratorio. La viscosidad de Brookfield fue de 2.020 cps tras un período de envejecimiento de 2 días.

Ejemplo comparativo A. Partículas de material compuesto preparadas por encima de la relación crítica del material compuesto

Se preparó un material compuesto de látex con una CVP de 50 y un volumen de sólidos de 35 mediante el siguiente método. Se combinaron 28,24 g de polímero en emulsión adsorbente a, 0,71 g de agua, 0,41 g de TAMOL™ 2002 (25% con KOH) y 0,04 g de FOAMSTAR™ A-34. Se añadieron 51,94 g de TIPURE™ 746 a la mezcla de látex mientras se agitaba a 950 rpm usando un mezclador normal de laboratorio. La viscosidad de Brookfield (BF) fue de 8.200 cps tras un período de envejecimiento de 2 días.

Tabla 1.1 Impacto de formular el material compuesto por debajo o por encima de la relación crítica del material compuesto de polímero adsorbente a/ TIPURE™ 746 (TiO₂)

CVP	Sólidos en volumen	BF inic 3/60	BF a 3 h 3/60	BF a 6 h 3/60	BF a 23 h 3/60
10	0,35	6	6	6	30
20	0,35	10	10	8	30
30	0,35	16	20	22	120
40	0,35	50	178	242	2.020
50	0,35	358	810	4.910	8.200

Ejemplo 2. Preparación de la composición de material compuesto acuosa estable

Preparación del polímero en emulsión adsorbente b.

Se preparó una primera emulsión monomérica mezclando 555 g de agua DI, 68,7 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 939,6 g de AB, 748,2 g de MAM y 3,48 g de AMA. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 1, transfiriendo 772 g de la primera emulsión monomérica a un recipiente separado, a lo que se añadió posteriormente 40,0 g de MFE diluido en 30 g de agua DI. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 2, transfiriendo 719 g de la primera emulsión monomérica a un recipiente separado. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 3, añadiendo 17,4 g de MAU a la primera emulsión monomérica restante. Se montó un matraz de 5 litros de fondo redondo y 4 bocas, provisto de un agitador de paletas, un termopar, una entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo. Se añadieron al matraz 3,9 g (30% activo) de tensioactivo aniónico y 900 g de agua DI. Se calentaron los contenidos del matraz a 84°C bajo una atmósfera de nitrógeno. El matraz se cargó con 110,2 g de la emulsión monomérica de la etapa 1 y se agitó durante 1 minuto. Se añadió una disolución de 3,48 g NaPS en 35 g de agua DI, y se enjuagó con 10 g de agua DI. Pasados 3 minutos, se alimentó la emulsión monomérica de la etapa 1 al reactor durante 30 min, seguido de un enjuague con 25 g de agua DI. Se alimentó separadamente una disolución aparte de 1,74 g de NaPS en 98 g de agua DI al matraz durante 100 minutos, seguido de un enjuague con 5 g de agua DI. Los contenidos del matraz se mantuvieron a 84-86°C durante las alimentaciones. A continuación, se alimentó la emulsión monomérica de la etapa 2 durante más de 30 minutos. Se añadió la emulsión monomérica de la etapa 3 en el matraz durante más de 30 minutos. A continuación, se enfrió la mezcla a 65°C. Durante el enfriamiento, a aproximadamente 80°C, la mezcla se neutralizó parcialmente con una disolución de 12 g (conc. 28%) de amoniaco acuoso en 12 g de agua DI, y luego se enjuagó con 5 g de agua DI. Después, se añadió un par redox. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente. Mientras se enfriaba a < 50°C, la reacción se neutralizó a un pH de 8,3 con una disolución de KOH diluido durante más de 20 minutos. Tras la adición de esta alimentación, el recipiente se

enjuagó con un enjuague de 4 g de agua DI y se añadió a la mezcla. El tamaño de partículas fue de 114 nm, el contenido de sólidos fue de 45,5% de TS, y un pH de 8,3. La relación crítica del material compuesto de polímero adsorbente b/ TIPURE™ 746 (TiO₂) se determinó que era de 36 CVP.

5 Formación de las partículas de material compuesto. Se formó un material compuesto mezclando 129,76 g de un polímero en emulsión b, 32,67 g de agua, 1,92 g de TAMOL™ 2002 (25% con KOH) y 0,58 gramos de FOAMSTAR™ A-34. Se añadieron 125 g de TIPURE™ R-746 (E.I. DuPont de Nemours and Co.) con un contenido de sólidos de 19,5% a esta mezcla, mientras se agitaba usando un mezclador de laboratorio. Se analizó una muestra de material compuesto con un microscopio óptico. No se observaron residuos sólidos grandes en la muestra.

10 A continuación, la mezcla de material compuesto se completó con una molienda extensora que contenía 13,95 g de agua, 0,54 g de TAMOL™ 165A (de Dow Chemical Co.), 1 gramo de BYK 348, 0,5 g de FOAMSTAR™ A-34 (de Cognis GMBH) y 22,5 g de MINEX™ 10 (de Unimin Corp.). Finalmente, la mezcla de látex/ molienda se completó con los siguientes aditivos en un mezclador de laboratorio. 108,15 g de RHOPLEX™ VSR-1050LOE (50% de sólidos) (de Dow Chemical Co.), 17,50 g de ROPAQUE™ Ultra E (de Dow Chemical Co.), 3,55 g de OPTIFILM™ Enhancer 400 (de Eastman Chemical CO.), 0,5 g de FOAMSTAR™ A-34, 14,33 g de ACRY SOL™ RM-2020 NPR (de Dow Chemical Co.), 2,60 g de ACRY SOL™ SCT-275 (de Dow Chemical Co.) y 41,37 g de agua.

Las propiedades del revestimiento se muestran en la Tabla 2.1.

Ejemplo comparativo B. Intento de formación de material compuesto con el ineficaz polímero c

Preparación del ineficaz polímero en emulsión c

20 Se preparó una primera emulsión monomérica mezclando 200 g de agua DI, 28,25 g (30% activo) de tensioactivo aniónico, 285,6 g de AB, 197,22 g de MAM, 20,40 g de MPE, y 7,53 g (90% activo) de VSS. Se preparó una segunda emulsión monomérica mezclando 420 g de agua DI, 28,75 g (30% activo) del tensioactivo aniónico B, 651,1 g de AB, 515,15 g de MAM, y 16,9 g de MAU. El reactor fue un matraz de 5 litros de fondo redondo y 4 bocas, provisto de un agitador de paletas, un termopar, una entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo.

25 Se añadieron 900 g de agua DI y 11,3 g (30% activo) del tensioactivo aniónico B en el matraz. Se calentó el contenido del matraz a 84°C bajo atmósfera de nitrógeno y se inició la agitación. A continuación, se añadió una porción de la primera emulsión monomérica (110 g), seguida rápidamente por una disolución de 3,35 g de NaPS disuelto en 20 g de agua DI y un enjuague con 5 g de agua DI. Tras agitar durante 10 minutos, se añadieron el resto de la primera emulsión monomérica con un enjuague de 25 g de agua DI y 0,40g de NaPS disuelto en 30g de agua DI,

30 linealmente y separadamente durante más de 30 minutos. Los contenidos del matraz se mantuvieron a 84°C durante 20 minutos. A continuación, se añadió una disolución de 9 g (29% activo) de hidróxido de amonio y 9 g de agua DI en el matraz, durante un período de 10 minutos. Se añadieron la segunda emulsión monomérica con un enjuague de 25 g de agua DI y 1,1 g de NaPS disuelto en 80 g de agua DI, separadamente en el matraz durante un período de 80 minutos. Los contenidos del matraz se mantuvieron a una temperatura de 83 - 84°C durante la adición de la

35 segunda emulsión monomérica. A continuación, se enfriaron los contenidos del matraz a 65°C y se añadió un par catalizador / activador en el matraz. Se añadieron 37g (42% de sólidos) de TAMOL™ 2002. Posteriormente, se neutralizó el polímero a un pH de 8,56 con hidróxido de potasio diluido. El tamaño de partículas fue de 97 nm y el contenido de sólidos fue de 45,66%. No se encontró ninguna relación crítica de material compuesto medible, para el polímero en emulsión adsorbente comparativo c y TIPURE™ R-746 (TiO₂). Esto se cree que es debido a la falta de formación del material compuesto, debida al menos en parte a una cantidad insuficiente de monómero adsorbente en el polímero en emulsión adsorbente (para la composición de TiO₂ usada)

Se preparó un revestimiento con una CVP de 29,19 y un volumen de sólidos de 34 mediante el siguiente método. En primer lugar, se formó un material compuesto mezclando 124,77 g de polímero en emulsión adsorbente c, 37,90 g de agua y 0,58 gramos de FOAMSTAR™ A-34. Se añadieron 125 g de TIPURE™ R-746 con un contenido de

45 sólidos de 19,5% a esta mezcla, mientras se agitaba usando un mezclador de laboratorio. Se analizó una muestra de material compuesto con un microscopio óptico. Se observaron partículas de residuos sólidos grandes del orden de 50-500 micrómetros. Es conocido que las partículas de este tamaño son propensas a asentarse con el tiempo, lo que compromete la estabilidad del almacenamiento.

50 A continuación, la mezcla de material compuesto se completó con una molienda extensora que contenía 13,95 g de agua, 0,54 g de TAMOL™ 165A, 1 g de BKY 348, 0,5 g de FOAMSTAR™ A-34 y 22,50 g de MINEX™ 10. Finalmente, la mezcla de látex/ extensor se completó con los siguientes aditivos en un mezclador de laboratorio. 108,15 g de RHOPLEX™ VSR-1050LOE (50% de sólidos), 17,50 g de ROPAQUE™ Ultra E, 3,5 g de OPTIFILM™ Enhancer 400, 0,5 g de FOAMSTAR™ A-34, 14,33 g de ACRY SOL™ RM-2020 NPR, 2,60 g de ACRY SOL™ SCT-275 y 41,37 gramos de agua. Las propiedades de los revestimientos se muestran en la Tabla 2.1.

55

Tabla 2.1 Rendimiento de los revestimientos que contienen material compuesto

Revestimiento	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo B
% en peso de MPE copolimerizado en polímero en emulsión	2,3	1,2
TiO ₂	TIPURE™ R-746	TIPURE™ R-746
Viscosidad de Brookfield equilibrada (eje nº. 4, 60 rpm)	2.880	80
Observación	traza de residuo sólido	sedimentación
Revestimiento seco / brillo 60	41	28
Revestimiento seco S/mil	6,73	6,06

La composición acuosa estable almacenada de la invención, Ejemplo 2, proporcionó mayor brillo y superior rendimiento de opacidad del revestimiento en comparación con el Ejemplo comparativo B.

- 5 Ejemplo 3. Material compuesto preparado a una CVP y volumen de sólidos para proporcionar una viscosidad aceptable

Preparación del polímero en emulsión adsorbente d.

10 Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 1, mezclando 136,2 g de agua DI, 20,2 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 235,4 g de AB, 187,4 g de MAM, 0,9 g de AMA, y 36,8 g de MFE. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 2, mezclando 154,5 g de agua DI, 22,9 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 267,0 g de AB, 212,6 g de MAM, y 1,0 g de AMA. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 3, mezclando 209,3 g de agua DI, 31,0 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 361,6 g de AB, 287,9 g de MAM, 16,0 g de una disolución acuosa al 50% de MAU, y 1,3 g de AMA. Se montó un matraz de 5 litros de fondo redondo y 4 bocas, provisto de un agitador de paletas, un termopar, una entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo.

15 Se añadieron 1.150 g de agua DI y 6,0 g (30% activo) de un tensioactivo aniónico en el matraz y se inició la agitación. Se calentaron los contenidos del matraz a 84°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una porción de 110,0 g de la emulsión monomérica de la etapa 1 al hervidor, seguido de un enjuague con agua DI de 25 g. Se agitaron los contenidos durante 1 minuto y posteriormente se añadió una disolución de 3,2 g de NaPS en 40 g de agua DI. Dos minutos más tarde, se añadió la emulsión monomérica 1 en el matraz durante 29 minutos. Al mismo tiempo, se alimentó un disolución de 1,6 g de NaPS en 98 g de agua DI separadamente al matraz a una velocidad de 1,0 g/min.

20 Tras terminar la alimentación de la emulsión monomérica 1, se añadió la emulsión monomérica 2 durante 28 minutos. Tras completarse la alimentación del monómero en emulsión 2, se añadió el monómero en emulsión 3 durante más de 45 minutos. Los contenidos del matraz se mantuvieron a 84-86°C durante las adiciones. Se enjuagó la emulsión de monómero con 20 g de agua DI tras cada etapa finalizada. A continuación, se enfrió la mezcla a 65°C

25 y se añadieron 12 g de amoniaco acuso (28% activo) en 12 g de agua DI. Después, se añadió un par redox. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente. Mientras se enfriaba a < 50°C, se añadieron 160 g de una disolución acuosa de hidróxido de potasio. El tamaño de partículas fue de 85 nm y el contenido de sólidos fue de 42,0% con un pH ajustado a 8,2. La relación crítica del material compuesto de polímero adsorbente d/ TIPURE™ 746 (TiO₂) se determinó que era de 38 CVP.

30 Se preparó un material compuesto con una CVP de 36 y un volumen de sólidos de 34,3 mediante el siguiente método. Se combinaron 30,06 g de polímero adsorbente d, 2,81 g de agua, 0,45 g de TAMOL™ 2002 (25% con KOH) y 0,14 g de FOAMSTAR™ A-34. Se añadió una mezcla de 35,80 g de TIPURE™ 746 y 2,86 g de agua a la mezcla en un mezclador de laboratorio. La viscosidad de Brookfield fue de 2.940 cps tras un período de envejecimiento de 14 días.

35 Ejemplo comparativo C. Material compuesto preparado a una CVP y volumen de sólidos que produce una alta viscosidad inaceptable

40 Se preparó un material compuesto con una CVP de 38 y un volumen de sólidos de 36,3 mediante el siguiente método. Se combinaron 29,32 g de polímero adsorbente d, 2,74 g de agua, 0,44 g de TAMOL™ 2002 (25% con KOH) y 0,13 g de FOAMSTAR™ A-34. Se añadió una mezcla de 32,05 g de TIPURE™ 746 y 5,26 g de agua a la mezcla de látex en un mezclador de laboratorio. La viscosidad de Brookfield fue 6.200 cps tras un período de envejecimiento de 14 días.

Tabla 3.1. Viscosidades de materiales compuestos envejecidos durante 14 días preparados a varias CVP y volumen de sólidos.

CVP ↓ Volumen de sólidos →	36,3	35,3	34,3
38	6.200		4.300
37		3.985	
36	4.380		2.940

5 La viscosidad de los sistemas de materiales compuestos se pueden optimizar por medio de la titración de la concentración en volumen del pigmento (CVP) a un nivel inferior a la relación crítica del material compuesto, que tiene el intervalo de viscosidad de uso final deseado para el almacenamiento y manipulación.

Ejemplo 4. Material compuesto preparado con 75 nm de polímero en emulsión adsorbente

Preparación del polímero en emulsión adsorbente e.

10 Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 1, mezclando 136 g de agua DI, 19,0 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 389,8 g de AB, 273,5 g de MAM, 5,38 g de AMA, y 3,36 g de MAAL. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 2, mezclando 312 g de agua DI, 29,0 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 501,1 g de AB, 381,8 g de MAM, 16,0 g de MAU, 7,42 g de AMA y 29,7 g de MFE. Se montó un matraz de 5 litros de fondo redondo y 4 bocas, provisto de un agitador de paletas, un termopar, una entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo. Se añadieron 1.244 g de agua DI y 40 g (30% activo) de un tensioactivo aniónico A en el matraz y se inició la agitación. Se calentaron los contenidos del matraz a 88°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una porción de 137 g de la emulsión monomérica de la etapa 1 al hervidor, seguido de un enjuague con agua DI de 25 g. Se agitaron los contenidos durante 1 minuto y posteriormente se añadió una disolución de 3,26 g de NaPS en 40 g de agua DI. Dos minutos más tarde, se añadió la emulsión monomérica 1 en el matraz durante 40 minutos. Al mismo tiempo, se alimentó un disolución de 1,45 g de NaPS en 118 g de agua DI separadamente al matraz a una velocidad de 1,07 g/min. Tras terminar la alimentación de la emulsión monomérica 1, se detuvo la coalimentación del iniciador y se mantuvo la mezcla a temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, se reinició la coalimentación del iniciador y se añadió la emulsión monomérica 2 durante 70 minutos. Los contenidos del matraz se mantuvieron a 84-86°C durante las adiciones. Se enjuagó el matraz de emulsión monomérica con 140 g de agua DI. A continuación, se enfrió la mezcla a 65°C y se añadieron 11 g de amoniaco acuso (28% activo) en 22 g de agua DI. Después, se añadió un par redox. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente. Mientras se enfriaba a < 50°C, se añadió una disolución acuosa diluida de hidróxido de potasio a un pH de 7,8. El tamaño de partículas fue de 75 nm y el contenido de sólidos fue de 40,8% con un pH de 7,8.

30 Se preparó un material compuesto con una CVP de 41,7 y un volumen de sólidos de 40,1 mediante el siguiente método. Se combinaron 49,02 g del polímero adsorbente d, 0,6 g de agua, 0,83 g de TAMOL™ 2002 (18,1% con KOH) y 0,1 g de FOAMSTAR™ A-34. Se añadieron 70,96 g de KRONOS™ 4311 a la mezcla de látex, mientras se agitaba a 466 rpm usando un mezclador normal de laboratorio. La relación crítica del material compuesto de polímero en emulsión adsorbente e (partículas poliméricas de 75 nm)/ KRONOS™ 4311 (TiO₂) fue de 55 CVP. La viscosidad de Brookfield fue de 180 cps tras un período de envejecimiento de 30 días.

Ejemplo comparativo D. Material compuesto preparado con polímero en emulsión adsorbente de 100 nm

35 Preparación del polímero en emulsión adsorbente f.

40 Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 1, mezclando 148 g de agua DI, 27,5 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 423,4 g de AB, 297,1 g de MAM, 5,84 g de AMA, y 3,65 g de MAAL. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 2 mezclando 339,4 g de agua DI, 38,5 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 604,9 g de AB, 354,1 g de MAM, 17,3 g de MAU, 8,1 g de AMA, y 32,3 g de MFE. Se montó un matraz de 5 litros de fondo redondo y 4 bocas, provisto de un agitador de paletas, un termopar, una entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo. Se añadieron 929,0 g de agua DI y 3,50 g (30% activo) de un tensioactivo aniónico A en el matraz y se inició la agitación. Se calentaron los contenidos del matraz a 88°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una porción de 110,1 g de la emulsión monomérica de la etapa 1 al hervidor, seguida de un enjuague con agua DI de 25 g. Se agitaron los contenidos durante 1 minuto y posteriormente se añadió una disolución de 3,55 g de NaPS en 44 g de agua DI. Dos minutos más tarde, se añadió la emulsión monomérica 1 en el matraz durante 40 minutos. Al mismo tiempo, se alimentó un disolución de 1,58 g de NaPS en 118 g de agua DI separadamente en el matraz a una velocidad de 1,07 g/min. Tras terminar la alimentación de la emulsión monomérica 1, se detuvo la coalimentación del iniciador y se mantuvo la mezcla a temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, se reinició la coalimentación del iniciador y se añadió la emulsión monomérica 2 durante 70 minutos. Los contenidos del matraz

se mantuvieron a 84-86°C durante las adiciones. Se enjuagó la emulsión monomérica con un enjuague de 50 g de DI. A continuación, se enfrió la mezcla a 65°C y se añadieron 11 g de amoniaco acuso (conc. 28%) en 22 g de agua DI. Después, se añadió un par redox. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente. Mientras se enfriaba a < 50°C, se añadió una disolución acuosa diluida de hidróxido de potasio a un pH de 7,8. El tamaño de partículas fue de 100 nm y el contenido de sólidos fue de 46,9% con un pH de 7,8.

Se preparó un material compuesto con una CVP de 40,8 y un volumen de sólidos de 40,2% mediante el siguiente método. Se combinaron 42,74 g del polímero en emulsión adsorbente e, 6,77 g de agua, 0,83 g de TAMOL™ 2002 (18% con KOH) y 0,10 gramos de FOAMSTAR™ A-34. Se añadieron 69,38 g de KRONOS™ 4311 (Kronos, Inc.) a la mezcla mientras se agitaba a 460 rpm usando un mezclador de laboratorio. La relación crítica de material compuesto del polímero en emulsión adsorbente f (partículas poliméricas de 100 nm)/ KRONOS™ 4311 (TiO₂) fue de 35 CVP. La viscosidad de Brookfield fue 6.720 cps tras un período de envejecimiento de 30 días.

La relación crítica del material compuesto se puede ajustar usando partículas poliméricas en emulsión adsorbentes de diferentes tamaños. La relación crítica del material compuesto es mayor para las partículas de látex más pequeñas. Se prepararon dos mezclas de material compuesto a una CVP de 41 PVC y VS de 40 (Ejemplo 4 y Ejemplo comparativo D). El material compuesto a una CVP de 41 formado en el Ejemplo 4, estaba por debajo de la relación crítica del material compuesto y tenía una viscosidad de Brookfield de 180 cps. El material compuesto a una CVP de 41 formado en el Ejemplo 4 estaba por encima de la relación crítica del material compuesto y tenía una viscosidad de Brookfield de 6.720 cps.

Ejemplo comparativo E. Partículas de material compuesto preparado usando un depósito agitado, turbina de cuchillas inclinadas, a baja intensidad de mezclamiento

Preparación del polímero en emulsión adsorbente g.

Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 1, mezclando 148 g de agua DI, 27,5 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 419,8 g de AB, 303 g de MAM, 3,65 g de MAAL, y 3,65 g de AMA. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 2, mezclando 339,4 g de agua DI, 37,7 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 524,2 g de AB, 432,9 g de MAM, 17,3 g de MAU, 10,1 g de AMA, y 32,3 g de MFE. Se montó un matraz de 5 litros de fondo redondo y 4 bocas, provisto de un agitador de paletas, un termopar, una entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo. Se añadieron 985 g de agua DI, 4,35 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A en el matraz con un enjuague de 26 g de agua DI. Se calentaron los contenidos del matraz a 84°C bajo una atmósfera de nitrógeno. El matraz de cargó con 110,1 g de emulsión monomérica 1, se enjuagó con 25 g de agua DI y se agitó durante 1 minuto. Se añadió una disolución de 3,55 g NaPS en 35 g de agua DI, y se enjuagó con 10 g de agua DI. Pasados 3 minutos, se alimentó la emulsión monomérica de la etapa 1 al reactor durante 40 min, seguido de un enjuague con 35 g de agua DI. Se alimentó separadamente una disolución aparte de 1,58 g de NaPS en 109 g de agua DI en el matraz a 1,0 g/min durante 40 minutos. Los contenidos del matraz se mantuvieron a 84-86°C durante las alimentaciones. Tras completarse la emulsión monomérica de la etapa 1, se detuvo la coalimentación separada de persulfato y se mantuvo la mezcla a 83-85°C durante 30 minutos. Se enjuagó el recipiente de emulsión monomérica con 35 g de agua DI dentro del matraz. Se añadió la emulsión monomérica de la etapa 2 en el matraz y se reinició la coalimentación separada restante de persulfato (a 1 g/min), y se añadieron ambas alimentaciones durante 70 minutos. A continuación, se enfrió la mezcla a 65°C. Durante el enfriamiento, a aproximadamente 80°C, se añadió una disolución de 11,2 g (28% conc.) de amoniaco acuoso en 11,2 g de agua DI, y luego se enjuagó con 9 g de agua DI. Después, se añadió un par redox. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente. Mientras se enfriaba a < 50°C, se añadieron 35,6 g del dispersante TAMOL 2002™ y se enjuagó con 15 g de agua DI. Se neutralizó la mezcla a un pH de 8,0 con amoniaco acuoso (28% conc.) y se enjuagó con 4 g de agua DI. El tamaño de partículas fue de 105 nm, el contenido de sólidos fue de 45,5%, y un pH de 8,0.

Preparación del material compuesto

Se cargaron 1.543,1 g de polímero adsorbente en un depósito cilíndrico de acero inoxidable de 4 litros con un fondo plano. El diámetro del depósito fue de 168 mm (6,6 pulgadas) y la altura fue de 198 mm (7,8 pulgadas). Se colocó un eje agitador con una turbina de 89 mm (3,5 pulgadas) de diámetro y cuatro cuchillas inclinadas a 45° en el depósito. El espacio del fondo de salida del impulsor fue de 44 mm (1,75 pulgadas). Se añadieron 161,8 g de agua DI en el recipiente y se fijó la velocidad del agitador en 260 rpm. Se cargaron 3,0 g de FOAMSTAR™ A-34 en el recipiente, seguido de un enjuague con 3,2 g de agua DI. Se bombearon 1.617,6 g de KRONOS™ 4311 (TiO₂) de la superficie de la parte superior al recipiente durante 1 minuto, seguido de un enjuague de 147,7 g. A continuación, se mezclaron los contenidos del recipiente a 260 rpm durante 5 minutos adicionales. Esta velocidad imparte una energía por volumen de 0,32 kW/m³ (1,63 hp/kgal). Se filtró una muestra del material compuesto a través de un filtro de pantalla de 45 micrómetros. La concentración de las partículas de residuos sólidos superiores a 45 micrómetros fue de 2.290 ppm en base a una masa seca.

Ejemplo 5. Preparación del material compuesto en depósito agitado, turbina de cuchillas inclinadas, a alta potencia.

Se cargaron 1.543,1 g de polímero adsorbente a un depósito cilíndrico de acero inoxidable de 4 litros con un fondo plano. El diámetro del depósito fue de 168 mm (6,6 pulgadas) y la altura fue de 198 mm (7,8 pulgadas). Se colocó un

eje agitador con una turbina de 89 mm (3,5 pulgadas) de diámetro y cuatro cuchillas inclinadas a 45° en el depósito. El espacio del fondo de salida del impulsor fue de 44 mm (1,75 pulgadas). Se añadieron 161,8 g de agua DI en el recipiente y se fijó la velocidad del agitador en 620 rpm. Se cargaron 3,0 g de FOAMSTAR™ A-34 en el recipiente, seguido de un enjuague con 3,2 g de agua DI. Se bombearon 1.617,6 g de KRONOS™ 4311 de la superficie de la parte superior al recipiente durante 1 minuto, seguido de un enjuague de 147,7 g. A continuación, se mezclaron los contenidos del recipiente a 620 rpm durante 5 minutos adicionales. Esta velocidad imparte una energía por volumen de 3,5 kW/m³ (17,8 hp/kgal). Se filtró una muestra del material compuesto a través de un filtro de pantalla de 45 micrómetros. La concentración de las partículas de residuos sólidos superiores a 45 micrómetros fue de 245 ppm en base a una masa seca.

10 Ejemplo 6. Preparación del material compuesto

Uso del depósito agitado, turbina de cuchillas inclinadas, reciclo a través del rotor estator para romper los residuos sólidos

Se recirculó el material del Ejemplo comparativo E, a través de un rotor estator para romper las partículas superiores a 45 micrómetros. Se bombeó el material compuesto desde el depósito de 4 litros con una bomba de tubería Masterflex a una velocidad de 210 g/minuto a través de un rotor estator Silverson L4-R incorporado en la tubería y de vuelta al depósito de 4 litros. Se fijó la velocidad del rotor a 3.200 rpm, la cual imparte una energía por volumen de 152,5 kW/m³ (773,9 hp/kgal). Tras 30 minutos de flujo de reciclo, se tomó una muestra y la concentración de residuos sólidos fue de 150 ppm. Tras 90 minutos de flujo de reciclo, se tomó una muestra y la concentración de residuos sólidos fue de 35 ppm. El material reciclado se formuló para formar un revestimiento y tenía buenas propiedades de opacidad y brillo.

Ejemplo 7. Preparación del material compuesto con mezclamiento mediante rotor estator

Ejemplo 7a: Procedimiento continuo, alimentación del polímero pre-material compuesto y TiO₂ al rotor estator

Se premezclaron 7.631,3 g de polímero en emulsión adsorbente con 1.530,4 de agua DI y 14,7 g de FOAMSTAR™ A-34, seguido de un enjuague con 16 g de agua DI. Esta premezcla se cargó en el depósito y se agitó durante 5 minutos. Se cargó KRONOS™ 4311 (TiO₂) en un recipiente separado y se agitó ligeramente para evitar que se asentara. Se bombeó la premezcla a la cámara del rotor estator a 104,6 g por minuto. Se bombeó KRONOS™ 4311 a la cámara del rotor estator a 93,2 g por minuto. Se fijó la velocidad del rotor estator a 3.200 rpm, lo cual impartió una energía por volumen de 152,5 kW/m³ (773,9 hp/kgal). La CVP de la mezcla resultante fue de 33,7%. El contenido de sólidos, el nivel total de residuos sólidos en ppm y la viscosidad equilibrada del material compuesto se enumeran en la Tabla 7.1.

Ejemplo 7b: Se fijó la velocidad del rotor estator a 2.540 rpm, lo cual impartió una energía por volumen de 76,2 kW/m³ (387,0 hp/kgal). La CVP de la mezcla resultante fue de 33,7%. El contenido de sólidos, el nivel total de residuos sólidos en ppm y la viscosidad equilibrada del material compuesto se enumeran en la Tabla 7.1.

Ejemplo 7c: Se cambiaron los caudales para disminuir la relación de polímero adsorbente g a TiO₂. Se bombeó la premezcla a la cámara del rotor estator a 94,2 g por minuto. Se bombeó KRONOS™ 4311 a la cámara del rotor estator a 93,2 g por minuto. Se fijó la velocidad del rotor estator a 3.200 rpm, lo cual impartió una energía por volumen de 152,5 kW/m³ (773,9 hp/kgal). La CVP de la mezcla resultante fue de 36,1%. El contenido de sólidos, el nivel total de residuos sólidos en ppm y la viscosidad equilibrada del material compuesto se enumeran en la Tabla 7.1.

Ejemplo 7d: Se fijó la velocidad del rotor estator a 2.540 rpm, lo cual impartió una energía por volumen de 76,2 kW/m³ (387,0 hp/kgal). La CVP de la mezcla resultante fue de 36,1%. El contenido de sólidos, el nivel total de residuos sólidos en ppm y la viscosidad equilibrada del material compuesto se enumeran en la Tabla 7.1.

Ejemplo 7e: Se bombeó la premezcla a la cámara del rotor estator a 104,6 g por minuto. Se bombeó KRONOS™ 4311 a la cámara del rotor estator a 116,4 g por minuto. Se fijó la velocidad del rotor estator a 3.200 rpm, lo cual impartió una energía por volumen de 152,5 kW/m³ (773,9 hp/kgal). La CVP de la mezcla resultante fue de 38,9%. El contenido de sólidos, el nivel total de residuos sólidos en ppm y la viscosidad equilibrada del material compuesto se enumeran en la Tabla 7.1.

Ejemplo 7f: Se fijó la velocidad del rotor estator a 2.540 rpm, lo cual impartió una energía por volumen de 76,2 kW/m³ (387,0 hp/kgal). La CVP de la mezcla resultante fue de 38,9%. El contenido de sólidos, el nivel total de residuos sólidos en ppm y la viscosidad equilibrada del material compuesto se enumeran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Parámetros del material compuesto

Exp n°	CVP del material compuesto	Rotor estator (rpm)	Total de residuos sólidos (ppm)	Contenido de sólidos	24 h Viscosidad de Brookfield (eje n°. 4, 60 rpm)
Ejemplo 7a:	33,7	3.200	39	56,35%	480
Ejemplo 7b	33,7	2.540	35	56,48%	330
Ejemplo 7c:	36,1	3.200	45	57,33%	1.130
Ejemplo 7d:	36,1	2.540	33	57,33%	1.040
Ejemplo 7e:	38,9	3.200	51	58,45%	6.750
Ejemplo 7f:	38,9	2.540	43	58,60%	4.200

Las partículas de material compuesto formadas según el método de la presente invención proporcionan composiciones acuosas estables, como se evidenció por la baja formación de residuos sólidos.

- 5 La Tabla 7.2 muestra el impacto de las condiciones de la formación del material compuesto en la opacidad y brillo del revestimiento final. S/Mil se evaluó siguiendo la norma ASTM método de ensayo D-2805.70

Tabla 7.2 Composiciones de revestimiento y propiedades

Ingredientes g (lb)	Ejemplo de revestimiento 7a	Ejemplo de revestimiento 7b	Ejemplo de revestimiento 7c	Ejemplo de revestimiento 7d	Ejemplo de revestimiento 7e	Ejemplo de revestimiento 7f
Premezcla de material compuesto						
Polímero adsorbente g	318,04	318,04	286,99	286,99	254,66	254,66
FOAMSTAR A-34	0,62	0,62	0,56	0,56	0,50	0,50
Agua	63,91	63,91	58,04	58,04	51,02	51,02
KRONOS™ 4311	342,00	342,00	342,01	342,01	342,03	342,03
<i>Sub-Total de premezcla de material compuesto</i>	724,57	724,57	687,60	687,60	648,21	648,21
<i>Completado</i>						
RHOPLEX™VSR-1050	202,63	202,63	230,81	230,81	260,14	260,14
Propilenglicol	9,30	9,30	9,30	9,30	9,30	9,30
TEXANOL™	4,66	4,66	4,66	4,66	4,66	4,66
FOAMSTAR™ A-34	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04

ES 2 474 609 T3

Ingredientes g (lb)	Ejemplo de revestimiento 7a	Ejemplo de revestimiento 7b	Ejemplo de revestimiento 7c	Ejemplo de revestimiento 7d	Ejemplo de revestimiento 7e	Ejemplo de revestimiento 7f
ACRYSOL™ RM-2020 NPR	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00
Agua	87,71	87,71	96,32	96,32	106,19	106,19
ACRYSOL™ RM-8W	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80
<i>Sub-total molienda de</i>	334,14	334,14	370,93	370,93	410,14	410,14
<i>Total</i>	1.058,71	1.058,71	1.058,53	1.058,53	1.058,34	1.058,34
Propiedades	Ejemplo de revestimiento 7a	Ejemplo de revestimiento 7b	Ejemplo de revestimiento 7c	Ejemplo de revestimiento 7d	Ejemplo de revestimiento 7e	Ejemplo de revestimiento 7f
Viscosidad inicial KU	112	115	113	113	115	104
Viscosidad equilibrada KU	113	116	118	114	117	109
Brillo a 20°	38	36	36	37	36	33
Brillo a 60°	71	71	70	71	71	69
S/Mil	7,43	7,39	7,34	7,47	7,49	7,51

Los revestimientos formados mediante un sistema de procedimiento continuo, ejemplos 7a-7f, demuestran opacidad y brillo deseables corroborando la conclusión de que el material compuesto se puede preparar usando un sistema de procedimiento continuo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una composición acuosa estable que comprende partículas de material compuesto, que comprende: mezclar partículas de TiO₂ y partículas poliméricas en emulsión adsorbentes a una intensidad de mezclado superior a 0,39 kW/m³ (2 hp/kgal).
- 5 2. El método según la reivindicación 1, en donde dicho método comprende además mezclar partículas de TiO₂ y partículas poliméricas en emulsión adsorbentes a, o por debajo de, la relación crítica del material compuesto a un intervalo de viscosidad equilibrada de 200 cps a 4.000 cps.
3. El método según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde dicha mezcla tiene lugar en una zona de mezclado que comprende al menos un elemento rotor estator y al menos un elemento rotor rotatorio.
- 10 4. El método según la reivindicación 1 o reivindicación 2 o reivindicación 3, en donde dichas partículas poliméricas en emulsión adsorbentes comprenden, como unidades copolimerizadas, de 0,5 a 5% de monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros de ácido-P, monómeros de éster completos de ácido-P, macromonómeros ácidos; y sales de los mismos, en peso basado en el peso de dicho polímero en emulsión; y al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado; teniendo dicho polímero en emulsión una Tg calculada de -20 °C a 50 °C;
- 15 5. El método según la reivindicación 4, en donde dicho polímero en emulsión adsorbente comprende además, como unidades copolimerizadas, de 0,01% a 2%, en peso, basado en el peso del segundo monómero que contiene ácido de dicho polímero en emulsión.
6. El método según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde dichas partículas poliméricas en emulsión adsorbentes son partículas poliméricas en emulsión multietapa que comprenden, como unidades copolimerizadas:
- 20 de 0,5% a 5% en peso de monómero de ácido-P, basado en el peso de dicho polímero en emulsión;
- de 0% a 0,05% en peso de monómero multietilénicamente insaturado, basado en el peso de dicho polímero en emulsión; y
- 25 al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado; teniendo dicho polímero en emulsión una Tg calculada de -20 °C a 50 °C; en donde dicho polímero en emulsión se forma mediante la copolimerización en emulsión de dicho al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado, en donde de 75% a 100% en peso de dicho monómero de ácido-P se añade conjuntamente con dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado, durante una etapa que comprende de 10% a 50% del peso total del monómero.
- 30 7. El método según la reivindicación 6, en donde dicho 75% a 100%, en peso, de dicho monómero de ácido-P se añade conjuntamente con dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado, durante una etapa que comienza en un intervalo de 0 a 65% del peso total de monómero añadido.
8. El método según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en donde dicha etapa en la que 75% a 100%, en peso, de dicho monómero de ácido-P se añade conjuntamente con dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado comprende además la adición de 0,01% a 2%, en peso, basado en el peso del segundo monómero que
- 35 contiene ácido, de dicho polímero en emulsión.
9. Un método para formar un revestimiento, que comprende
- (a) formar dicha composición acuosa estable según la reivindicación 1 o reivindicación 2 o reivindicación 3;
- (b) aplicar dicha composición acuosa a un sustrato; y
- (c) secar, o dejar secar, dicha composición acuosa aplicada.

40