(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 552 164**

(51) Int. CI.:

C09D 7/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2011 E 11715568 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2015 EP 2563866**

(54) Título: **Recubrimientos mejorados con bajo dióxido de titanio**

(30) Prioridad:

27.04.2010 US 328383 P
27.04.2010 EP 10161203

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2015

(73) Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V. (100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

(72) Inventor/es:

WHEELER, STEPHEN, ARTHUR;
BARCOCK, RICHARD;
PEARCE, COLIN;
JEFFERSON, GARY;
WOODS, ANTHONY, DAVID;
EMMETT, SIMON, NICHOLAS y
PEREZ-AMOROS, JAVIER

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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

Recubrimientos mejorados con bajo dióxido de titanio

Esta invención se refiere a composiciones de recubrimientos pigmentados con contenido energético reducido, especialmente a pinturas pigmentadas con un brillo de bajo a medio, conocidas también como pinturas mates o de brillo suave. Particularmente, esta invención se refiere a pinturas con un contenido de pigmento en volumen de 78 a 85 % y que tienen un brillo inferior al 30 % cuando se mide a 85º.

Las pinturas pigmentadas de colores claros contienen usualmente altos niveles de dióxido de titanio, TiO_2. Esto es debido a que tales tonos de pastel son predominantemente blancos, con una pequeña cantidad de color no blanco añadido. El dióxido de titanio es la mejor fuente de blancura, debido a su alto índice de refracción en relación a los aglutinantes típicos usados en las pinturas. Por desgracia, el TiO_2 requiere grandes cantidades de energía para extraerlo del suelo y purificarlo después. De hecho, en las pinturas conocidas con un alto contenido de pigmento en volumen (PVC) de color pastel/claro, por ejemplo blancos mate y tonos claros mate como las que se describen aquí más adelante, el alto contenido de TiO2 (generalmente de 10 a 20 % en volumen) utilizado para obtener el color y la opacidad deseados es el principal contribuyente al contenido energético total de la pintura.

Por contenido de energía, los autores de la invención quieren decir la energía requerida para extraer, refinar y fabricar los ingredientes que comprenden la pintura; y la energía requerida para fabricar la pintura en sí.

Dado que la mayor parte de la energía es generada quemando combustible fósil, un alto contenido de energía da como resultado usualmente unas altas emisiones de dióxido de carbono - de ahí el uso de la medida alternativa "CO_2 alojado" para indicar el contenido de energía.

El efecto adverso de tales emisiones sobre el medio ambiente global, especialmente el cambio climático, está aceptado generalmente por los comentaristas más serios. Por tanto, hay una necesidad de reducir la energía consumida en la producción de tales pinturas.

Un método para esto es reducir el contenido de TiO_2 de la pintura. Sin embargo, esto simplemente reduce la opacidad del revestimiento seco y, aunque cada capa de pintura seca bien puede tener un contenido de energía reducido, se requerirán capas adicionales para conseguir la opacidad. Por consiguiente, se pierde cualquier beneficio, o al menos, disminuye significativamente. Otros métodos sustituyen algo o todo del TiO_2 por pigmentos extensores tales como tiza. Aunque tales extensores requieren menos energía que el TiO_2 para extraerlos y refinarlos, el índice de refracción más bajo de tales extensores es muy cercano a los aglutinantes usados en las pinturas. Por ello, no dispersan la luz tan bien como el TiO2, y para compensar la reducción de la cantidad de TiO2, se deben añadir más extensores a la pintura para alcanzar el color y la opacidad correctos. Sin embargo, esto eleva más el PVC, al final hasta el punto en que el aire es atrapado en la película de pintura seca. Aunque esto aumenta la opacidad, usualmente produce también una menor resistencia al frote húmedo.

Una posible solución para este dilema es usar arcilla calcinada, ya que esta tiene una buena opacidad y es menos perjudicial para la resistencia al frote. Sin embargo, la fabricación de arcilla calcinada requiere que la arcilla sea calentada a 1000 ºC así que se consumen grandes cantidades de energía. Claramente, esto no da como resultado ahorros de energía significativos, y por tanto no es una opción preferida.

La patente de EE.UU. 4.277.385 describe composiciones de pintura que tienen un PVC entre 75 y 85%, y además explica que para evitar el agrietamiento en películas de pintura con alto PVC, la formulación debe estar libre de pigmentos inorgánicos no opacificantes (otro nombre para los extensores), sustituyéndolos esencialmente por partículas sólidas de polímeros que no forman película. Sin embargo, no se hace ningún intento de minimizar el contenido de TiO_2 en estas formulaciones, y, por tanto, el problema del alto contenido de energía y las altas emisiones de CO_2 no es abordado. La solicitud de patente europea EP 0113435 describe una pintura acuosa que tiene un contenido de TiO_2 reducido a un PVC de 20 a 80%. Explica cómo utilizar mezclas que contienen perlas de polímeros pigmentadas vesiculadas y partículas más grandes de polímeros opacas que tienen micro-hoyuelos pero no pigmentos, con el fin de reemplazar el TiO2 a la vez que se mantiene la resistencia a la abrasión/frote. Sin embargo, como se apunta en esa solicitud, las propias perlas de polímero vesiculadas y pigmentadas contienen TiO_2 y por tanto se añaden considerablemente al contenido de TiO_2. Esto contribuye poco o nada a reducir el contenido energético total de la pintura. Las perlas de polímeros vesiculadas pigmentadas son partículas de polímeros que contienen ambos, TiO2 y micro-hoyuelos.

Por lo tanto, existe la necesidad de mejores composiciones de pinturas que tengan un contenido reducido de TiO2 , y de este modo un contenido energético bajo, a la vez que tengan también una buena opacidad y una buena resistencia al frote húmedo.

Por consiguiente, se proporciona una composición de recubrimiento acuoso pigmentado que tiene un PVC (contenido de pigmento en volumen) de 78 a 85 %, que comprende, basado en el volumen total de sólidos del recubrimiento seco, a menos que se establezca otra cosa,

a) partículas de pigmento opacificantes que comprenden

i) de 3 a 10 % de dióxido de titanio

ii) de 0 a 20 % de partículas poliméricas huecas

b) partículas de extensor no opacificantes que comprenden

i) carbonato de magnesio y calcio y/o

ii) carbonato de calcio y/o

iii) nefelina sienita y/o

iv) caolín

en donde i)+ii)+iii)+iv) = 40 a 80 % y iv) es 0 a 20 %

c) partículas poliméricas aglutinantes con una Tg calculada según la ecuación Fox de 5 a 25 ºC que tienen un índice de acidez de 15 a 65 mg de KOH/g de polímero y en donde las partículas poliméricas se derivan de monómeros acrílicos y opcionalmente comprenden además estireno y/o sus derivados

d) dispersante que tiene un peso molecular promedio en peso, de al menos 3500 Dalton y seleccionado en base a que la demanda de dispersante de una mezcla de las partículas de pigmentos opacificantes, que no sean las partículas poliméricas huecas, de a) y de las partículas extensoras de b), sea mayor que 0,35 % en peso, calculada sobre el peso del dióxido de titanio y de las partículas extensoras, tal como se determina por el método que se describe aquí más adelante

e) disolvente coalescente fugitivo

en donde la composición está libre de disolvente coalescente no-fugitivo

Preferiblemente, el contenido de pigmento en volumen es de 79 a 85, más preferiblemente de 80 a 85, aún más preferiblemente de 80 a 84 y lo más preferiblemente de 81 a 83 %. Cualquier diferencia entre el nivel real de PVC y la suma de a) y b) se completa con otros pigmentos extensores no opacificantes como se definen aquí más adelante.

Preferiblemente, las partículas de pigmentos opacificantes son blancas.

Más preferiblemente, las partículas de pigmentos opacificantes consisten en TiO_2 y partículas poliméricas huecas. Aún más preferiblemente, las partículas de pigmentos opacificantes consisten únicamente en TiO_2. En esta invención se prefiere el TiO_2 producido por el procedimiento bien conocido del cloruro, ya que éste requiere menos energía para la fabricación y por lo tanto introduce menos CO_2 embebido al recubrimiento.

El dióxido de titanio está preferiblemente en la forma de rutilo ya que la anatasa es un dispersor menos eficiente y, por lo tanto, se necesita una mayor cantidad para alcanzar el mismo grado de opacidad.

Preferiblemente, el TiO_2 constituye 3 a 9, más preferiblemente de 3 a 8, aún más preferiblemente de 5 a 8, todavía más preferiblemente de 6 a 8, incluso más preferiblemente de 5 a 7 y lo más preferiblemente de 6 a 7 % en volumen de la composición.

Las partículas poliméricas huecas, preferiblemente esféricas, se pueden utilizar también para proporcionar opacidad blanca. Tales partículas apropiadas contienen un hueco de 30 a 50 % en volumen de la partícula. Dichas partículas se encuentran disponibles como dispersiones acuosas bajo el nombre comercial Ropaque™. Sin embargo, la composición, preferiblemente, contiene menos del 10 % en volumen de dichos pigmentos blancos esféricos huecos poliméricos porque ellos contribuyen significativamente al contenido energético de la pintura. Adicionalmente, ellos tienden a proporcionar un brillo no deseado a la película de pintura seca después del secado. Más preferiblemente, la composición está exenta de dichas partículas poliméricas huecas.

Similarmente, se puede utilizar como una sustitución parcial del TiO_2, arcilla calcinada, un pigmento blanco. Sin embargo, debido a que la producción de arcilla calcinada requiere en sí misma una considerable energía, se debe tener cuidado de limitar la cantidad de arcilla calcinada utilizada en la formulación. Para conseguir la mayor ventaja en cuanto a ahorro de energía, se prefiere que la composición de recubrimiento esté libre de arcilla calcinada. De todos modos, preferiblemente, se puede utilizar hasta un 30 % en volumen de arcilla calcinada, más preferiblemente de 5 a 20 % en volumen y lo más preferiblemente de 10 a 15 % en volumen. También se evitan preferiblemente las perlas poliméricas vesiculadas pigmentadas.

Naturalmente, se pueden añadir también a las composiciones de la presente invención pigmentos opacificantes coloreados de diferentes tonos, en adición a las otras partículas de pigmentos opacificantes, para producir colores pasteles/claros tal como se expone aquí con mayor detalle más adelante.

Por partículas extensoras no-opacificantes se entienden las partículas inorgánicas que tienen un índice de refracción igual o similar al del aglutinante polimérico. Debido a que el grado de opacidad de un material en forma de partículas es consecuencia de la diferencia en el índice de refracción del material y del medio en el cual se dispersa y su tamaño de partícula, se considera a tales extensores, esencialmente, como no-opacificantes, véase las páginas 35-37, Paint and Surface Coatings - theory and practice, editado por R. Lambourne y publicado por John Wiley and Sons. Lo anterior no significa que éstos no contribuyan en absoluto a la opacidad, sino que cualquier contribución es pequeña en comparación con el TiO2.

Generalmente, los extensores no son de color blanco puro y pueden proporcionar una tonalidad gris o amarilla al recubrimiento.

Ejemplos adecuados de partículas extensoras no opacificantes incluyen carbonato de calcio y magnesio, carbonato de calcio, nefelina sienita, caolín, talco, sílice, sílice de diatomeas sílice, mica y sulfato de calcio. Preferiblemente, las partículas extensoras no opacificantes se seleccionan del grupo que consiste carbonato de calcio y magnesio, carbonato de calcio, nefelina sienita y caolín. Preferiblemente, las partículas extensoras no opacificantes se seleccionan de la lista que consiste carbonato de calcio y magnesio, carbonato de calcio, nefelina sienita y caolín. Incluso más preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de calcio y magnesio, carbonato de calcio y caolín.

El mineral conocido como dolomita es una fuente conveniente y rentable de carbonato de calcio y magnesio, $CaMg(CO_3)_2$. La dolomita es una fuente preferida de carbonato de calcio y magnesio para uso en la presente invención. Está disponible en forma de polvo de diferentes tamaños medios de partícula.

Las formas adecuadas de carbonato de calcio incluyen calcita que incluye calcita precipitada. El Socal P3 es un ejemplo de carbonato de calcio precipitado adecuado, en la forma de calcita. Un carbonato de calcio pulverizado adecuado es el Omyacoat 850 OG.

La nefelina sienita se puede utilizar para reemplazar parcial o totalmente al carbonato de calcio.

El caolín, Al2Si2O5(OH)4, es un tipo de arcilla. La adición de caolín por encima del 20 % en volumen a la composición (basado en el recubrimiento seco) da como resultado una mala resistencia al frote húmedo. Además, a niveles tan altos de caolín, la viscosidad del recubrimiento es demasiado alta para permitir una aplicación fácil utilizando técnicas convencionales de aplicación, tales como rodillos o pinceles, y dejar que la pintura fluya para producir un acabado aceptablemente liso. De forma ventajosa, la cantidad de caolín debería ser de 0,5 a 20, más preferiblemente de 5 a 15 y lo más preferiblemente de 6 a 12 % en volumen.

Preferiblemente, las partículas extensoras no opacificantes constituyen de 50 a 75, más preferiblemente de 50 a 70 y lo más preferiblemente de 55 a 67 % en volumen del recubrimiento seco.

De forma ventajosa, de 20 a 50 % del volumen total de sólidos del recubrimiento seco debería comprender las partículas extensoras que tienen un tamaño medio de partícula d50 ≤ 2 micras. Esto asegura que las partículas de TiO2 estén suficientemente espaciadas como para que la dispersión sea eficiente y, por lo tanto, se optimice la opacidad.

Los tamaños de partícula de los extensores se anotan como diámetros d50. Esto significa que el 50 % de las partículas en volumen están por debajo de este diámetro.

El aglutinante comprende una dispersión acuosa de partículas aglutinantes poliméricas, a menudo denominada látex. Más preferiblemente, tales dispersiones se preparan utilizando métodos de polimerización en emulsión.

Por simplicidad, la palabra 'polímero' en esta memoria descriptiva se emplea para abarcar homopolímeros y copolímeros que comprenden dos o más variantes de monómeros.

El polímero que comprende las partículas aglutinantes es, preferiblemente, un copolímero estireno-acrílico o un acrílico puro.

Por acrílico puro se indica que el polímero se deriva solamente de monómeros seleccionados a partir de los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico y los propios ácidos.

Por estireno-acrílico se entiende que algunos estirenos y/o sus derivados copolimerizables se copolimerizan en el polímero. Dichos derivados de estireno apropiados incluyen α-metilestireno y vinil-tolueno.

Son más preferidas las partículas poliméricas de estireno-acrílico ya que éstas requieren la menor cantidad de energía para su producción en comparación con los acrílicos puros, y lo más preferiblemente, el aglutinante polimérico de la presente invención se deriva de estireno, acrilato de butilo y un ácido copolimerizable. Lo más preferiblemente, el ácido copolimerizable es ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Preferiblemente, el nivel de aglutinante del recubrimiento, es de 5 a 20 %, más preferiblemente de 5 a 15 % y lo más preferiblemente de 8 a 15 %, calculado en volumen de sólidos.

Los monómeros acrílicos apropiados incluyen ésteres alquílicos del ácido acrílico o del ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de nonilo, acrilato de decilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isobornilo, los ésteres de hidroxialquilo de los mismos ácidos tales como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de 2-hidroxipropilo.

El índice de acidez del polímero es preferiblemente de 15 a 60, más preferiblemente de 15 a 55, aún más preferiblemente de 15 a 45 y lo más preferiblemente de 16 a 30 mg de KOH/g de polímero no volátil. Un polímero con un índice de acidez por debajo de 15 mg de KOH/g de polímero produce una pintura seca con peor resistencia al frote húmedo, mientras que por encima de 65 mg de KOH/g de polímero tiende a degradar la resistencia al frote húmedo de la pintura seca.

El índice de acidez varía por la copolimerización de monómeros funcionales ácidos en el polímero que comprende las partículas. Dichos monómeros apropiados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico o sus anhídridos. Preferiblemente, el ácido utilizado es ácido acrílico.

Se prefieren los polímeros de un tamaño medio de partícula no superior a 0,3 µm ya que son mejores para aglutinarse junto con los componentes en forma de partículas de la composición.

Preferiblemente, el tamaño de partícula medio numérico de las partículas de polímero es de 0,05 a 0,30 µm, más preferiblemente de 0,07 a 0,15 µm y lo más preferiblemente de 0,08 a 0,14 µm. El número se refiere al diámetro de las partículas. Se prefiere el tamaño de partícula más pequeño, ya que da como resultado una resistencia al frote mejorada, que es particularmente importante al alto PVC de la presente invención.

La temperatura de transición vítrea, Tg, del aglutinante polimérico se puede ajustar mediante la elección de monómeros y las cantidades relativas de cada uno que comprende el polímero. Preferiblemente, es de 6 a 21 ºC, más preferiblemente de 6 a 19 ºC, aún más preferiblemente de 6 a 16 ºC, ..

Para evitar cualquier duda, toda referencia a la Tg en esta memoria descriptiva es para la Tg calculada según la ecuación de Fox a menos que se indique otra cosa.

Cuando se usan polímeros de Tg más alta, se requieren más disolventes coalescentes y/o plastificantes para permitir que se forme una película de revestimiento coherente a una temperatura ambiente normal de aproximadamente 20 a 25°C. Se prefieren polímeros de Tg más baja, ya que estos pueden formar película de manera eficaz con niveles reducidos de disolventes, manteniendo de este modo tanto el contenido de compuestos orgánicos volátiles de la pintura como el contenido de energía de la pintura a un mínimo.

Los dispersantes de pigmentos generalmente comprenden una porción hidrófila y una porción hidrófoba y, dependiendo de la naturaleza del medio dispersante y de la superficie del pigmento, una porción tendrá una mayor afinidad por la superficie del pigmento y la otra porción por el medio dispersante. De este modo se puede producir una dispersión estable del pigmento dispersado en el medio.

En la presente invención, se necesita el dispersante para dispersar y estabilizar los pigmentos opacificantes no poliméricos (incluyendo los pigmentos de cualquier color) y las partículas extensoras no opacificantes. El peso molecular promedio en peso del dispersante debe ser al menos 3500 Dalton y la demanda de dispersante según el método de ensayo descrito más adelante debe ser superior a 0,35 % en peso de dispersante no volátil calculado sobre el peso de los pigmentos inorgánicos opacificantes y de las partículas extensoras no opacificantes. Los dispersantes que no satisfacen estos dos requerimientos producen películas secas que son inaceptables para la resistencia al frote húmedo.

Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso del dispersante es al menos 4000, más preferiblemente 5000 y lo más preferiblemente 6000 Dalton. El límite superior del peso molecular promedio en peso es preferiblemente 50000 Dalton, más preferiblemente 40000, aún más preferiblemente 30000, todavía más preferiblemente 20000 y lo más preferiblemente 15000 Dalton. El peso molecular promedio más preferido del dispersante es de 3500 a 20000 Dalton.

La demanda de dispersante es la cantidad mínima de dispersante que, cuando se añade a una dispersión de partículas de pigmentos opacificantes no poliméricos (incluyendo los pigmentos de cualquier color), y extensores, produce una viscosidad mínima. Por viscosidad mínima se entiende que la adición de más dispersante, normalmente como una solución, no produce ninguna disminución adicional de la viscosidad.

Un método adecuado para estimar la demanda de dispersante incluye las siguientes etapas: i) añadir gradualmente un dispersante a una dispersión acuosa del pigmento opacificante no polimérico (incluyendo los pigmentos de cualquier color), y de las partículas extensoras y monitorizar la viscosidad de la mezcla resultante para determinar la viscosidad mínima, y ii) identificar la cantidad mínima de dispersante añadido para alcanzar la viscosidad mínima, como la demanda de dispersante.

Un método aún más preferido se describe en los procedimientos de ensayo. Los dispersantes apropiados para uso en la presente invención incluyen Orotan™ 681, Orotan™ 731 y Orotan 2002. Cada uno de éstos tiene un peso molecular superior a 3500 Dalton y la demanda de dispersante es concordante con el ensayo. Dispex HDN es otro dispersante apropiado para uso en la presente invención y es descrito por el fabricante como “una sal de sodio hidrófoba de un copolímero acrílico”.

El método para estimar la demanda de dispersante se describe más adelante.

Los colores pastel se producen generalmente mediante la adición de pequeñas cantidades de pigmentos de diferentes colores en la forma de una dispersión concentrada (conocidos también como colorantes o tintes), a una pintura blanca.

Con el fin de alcanzar la resistencia al frote deseada es importante que el disolvente coalescente sea fugitivo, es decir, que debe abandonar la película de pintura. Dependiendo del disolvente y de la composición polimérica del aglutinante, esto puede ocurrir muy rápidamente o puede tardar algunos días. A modo de guía, se ha descubierto que un recubrimiento tal como el del ejemplo 1 de la invención (2 % en peso de Texanol sobre pintura líquida) contiene solamente 0,06 % en peso de Texanol en la película después de 24 horas de secado en condiciones ambiente de secado y solamente 0,01 % en peso después de seis días más

Preferiblemente el disolvente coalescente fugitivo es capaz de reducir la Tg del polímero calculada según Fox, de -10 a -80 ºC, más preferiblemente de -10 a -60 ºC, aún más preferiblemente de -10 a -40 ºC y lo más preferiblemente de -10 a -20 ºC. La reducción se alcanza preferiblemente utilizando hasta un 4 % en peso, aún más preferiblemente hasta un 3 % en peso, todavía más preferiblemente hasta un 2 % en peso, incluso más preferiblemente hasta un 1% y lo más preferiblemente hasta un 0,5 % en peso calculado sobre la formulación líquida.

La medida en que un disolvente coalescente reduce la Tg, calculada según Fox, de un polímero particular, se puede calcular según la ecuación 1:

$$1/Tg = V_p/Tg_p + \alpha V_s/Tg_s \qquad \text{ecuación 1}$$

donde Tgp y Tgs es la temperatura de transición vítrea del polímero y del disolvente, respectivamente

Tg es la temperatura de transición vítrea del sistema plastificado

Vp y Vs son las fracciones en volumen del polímero y del disolvente, respectivamente

α es un factor para la estimación de pequeños cambios en la eficiencia plastificante y se asume que es 1 para los fines de esta invención.

Los disolventes coalescentes fugitivos apropiados incluyen Lusolvan™ FBH (éster di-isobutílico de una mezcla de ácidos dicarboxílicos), Lusolvan™ PP (éster di-isobutílico de una mezcla de ácidos dicarboxílicos), Loxanol™ EFC 300 (éster lineal), Buty Carbitol™, Butyl Cellosolve, Dowanol™ EPh (etilenglicol-fenil-éter), Dowanol™ PPh (propilenglicol-fenil-éter), Dowanol TPnB (tripropilenglicol-n-butil-éter), ™Dowanol DPnB, DBE_9™ (una mezcla de glutarato de dimetilo y succinato de dimetilo refinados), disolvente Eastman DB™, Eastman EB™ (etilenglicol-monobutil-éter), Texanol™ (2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol-monoisobutirato), Dapro™ FX 511, Velate™ 262, Arcosolve™ DPNB, Arcosolve™ TPnB y alcohol bencílico.

Una lista de disolventes y sus temperaturas de transición vítrea se puede encontrar en el artículo ‘An Applied Approach to Film Formation’ por JW Taylor and TD Klots, presentado en el 29th Annual Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium.

A continuación se listan algunas temperaturas de transición vítrea representativas de disolventes:

Pamolyn™ 300	-80°C
Texanol™	-84°C
Arcosolv™ PtB	-88°C
Acetato de Carbitol ™	-95°C
Acetato de Butyl carbitol™	-100°C

Se utilizan los espesantes en las composiciones de recubrimiento para controlar la viscosidad y el perfil reológico de las composiciones. Los modificadores reológicos apropiados para uso en la presente invención incluyen los tipos de carboximetilcelulosa tal como Blanose™ 731; hidroxietilcelulosa tal como los grados de Natrosol™ 250 y Tylose™ H; hidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente tal como los grados de Natrosol™ plus y Tylose™ HX; etil y etilmetil hidroxietilcelulosa tal como los grados de Beromocoll™ EHM; espesante asociativo sintético no iónico (NSAT) tal como los grados de Acrysol™ RM825, Acrysol™ SCT 275, Acrysol™ RM2020, Aquaflow™ NHS300, Coapur™ 830W, Rheolate™ 450, Bermodol™ PUR; espesantes en emulsión hinchable en álcali modificados hidrofóbicamente (HASE) tales como Acrysol™ TT935, Acrysol™ DR73, Ciba Rheovis™; espesantes sintéticos hinchables en álcalis (ASST).

Se prefieren los espesantes de los tipos NSAT, HASE, ASST y HEUR sobre los de los tipos celulósicos.

Los beneficios de la invención se alcanzan de forma ventajosa en composiciones de recubrimiento coloreado que normalmente requieren altos niveles de TiO2. Tales colores son los revestimientos grises y ligeramente coloreados, denominados a menudo colores pastel o claros, y, por supuesto, los blancos.

Estos, y todos los colores, se pueden definir usando el bien conocido sistema Y, C*, h*. En el sistema, cualquier color puede ser representado por

i. su matiz, representado por h*

ii. su croma, C*,

iii. su valor de reflectancia de la luz, Y

Estos términos están definidos científicamente por la Commission Internationale de l'Eclairage (Comisión internacional de Iluminación) (CIE) [véase 'International Lighting Vocabulary', 4ª Edición, publicado IEC/CIE 017.4-1987. ISBN 978 3 900734 077].

Para evitar cualquier duda, cualquier referencia al color del revestimiento en esta memoria descriptiva es para el color del revestimiento cuando está seco, a menos que se indique de otro modo.

El matiz es una medida de cómo de cerca está el color al rojo, amarillo, verde y azul. Este se representa por un ángulo de matiz que oscila de 0 a 360°, donde el ángulo define la posición del matiz en el espacio de color, donde el rojo, el amarillo, el verde y el azul están en los ángulos de 0, 90, 180 y 270° respectivamente. Los ángulos entre estos puntos 'cardinales' indican colores intermedios, p.ej. un ángulo de matiz de 45° es un color amarillo rojizo (naranja).

El croma es una medida de la intensidad de color, es decir, el grado al cual es bien un color pastel/claro o bien un color fuerte o algo entre medias. El croma puede tomar valores de 0 a 100, indicando los números más altos colores más fuertes. Los colores que tienen un valor de croma de 0 son grises 'neutros que caen sobre un eje de negro a blanco.

El valor de reflectancia de la luz es una medida de la claridad percibida del color, que oscila de 0 a 100, representando el 0 el negro y el 100 el blanco.

La Figura 1 muestra una representación simplificada del sistema Y, C*, h*. Muestra una porción de espacio de color en aproximadamente el punto medio del intervalo, Y, del valor de reflectancia de la luz. El eje Y va de 0 a 100. El rojo, amarillo, verde y azul son mostrados en sus posiciones apropiadas sobre el círculo de matiz. El eje C* va de cero en el origen a 100 en el perímetro. En cada valor de Y, están asociadas rodajas de matiz adicionales que representan colores más claros y más oscuros. Tanto en el extremo oscuro como en el claro de la escala Y, los colores son menos intensos, y por tanto el croma es inevitablemente bajo. Por esta razón, el espacio de color se representa a menudo como una esfera, aunque en realidad es más un cilindro irregular de forma.

Usando la notación de la CIE, las composiciones grises o de colores claros que se benefician más de la presente invención, se pueden identificar como aquellos colores, incluyendo blancos, que satisfacen los siguientes criterios;

$$C^* < C_{critical} \qquad \text{ecuación 1}$$

$$Y > mC^* + 35 \qquad \text{ecuación 2}$$

donde m y $C_{crítico}$ toman los valores de la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ángulo de matiz h*	m	$C_{crítico}$
0	0,098	39,063
10	0,063	42,739
20	0,231	40,130
30	0,399	37,522
40	0,498	37,444
50	0,579	38,000
60	0,655	39,500
70	0,732	41,000
80	0,793	45,286
90	0,854	49,571
100	0,803	47,136
110	0,740	43,955
120	0,663	41,727
130	0,580	39,909
140	0,498	38,565
150	0,416	37,696
160	0,346	37,381
170	0,318	39,586
180	0,283	40,850
190	0,190	39,350
200	0,101	38,000
210	0,060	38,000
220	0,021	38,333
230	-0,007	40,000
240	-0,041	40,314

Ángulo de matiz h*	m	$C_{crítico}$
250	-0,083	38,600
260	-0,125	36,886
270	-0,167	35,171
280	-0,152	34,640
290	-0,131	34,240
300	-0,079	34,000
310	0,016	34,000
320	0,112	34,000
330	0,207	34,000
340	0,235	34,471
350	0,161	35,647
360	0,098	39,063

Por encima del valor $C_{crítico}$ la intensidad del color es demasiado alta para ser percibido como un color pastel.

Los valores de m y $C_{crítico}$ a ángulos de matiz intermedios se pueden calcular por interpolación lineal.

La tabla permite el cálculo de C* e Y para cualquier matiz dado y por tanto los blancos, los tonos grises o pastel/claros son identificados de manera explícita.

Los revestimientos que tienen un croma, C*, menor que aproximadamente 5 y un valor Y de más que 95 son percibidos por el ojo humano como blancos.

Los valores de C*, Y y h* de cualquier color se pueden calcular a partir de la curva de reflectancia espectral del color, medida usando un espectrofotómetro de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Un espectrofotómetro adecuado es el Datacolor Spectraflash SF 600.

Preferiblemente, las composiciones de revestimiento secas de la invención satisfacen las ecuaciones 1 y 2. Más preferiblemente, las composiciones de revestimiento secas tienen un croma menor que 5 y un valor Y mayor que 85.

Preferiblemente, el valor del brillo del recubrimiento seco es inferior a 30 %, cuando se mide a 85º, más preferiblemente inferior a 20 %, aún más preferiblemente inferior a 10 %, todavía más preferiblemente inferior a 5 % y lo más preferiblemente de 2 a 8 %.

La composición de recubrimiento puede contener también otros ingredientes que son convencionales para los recubrimientos, tales como ceras, modificadores reológicos, tensioactivos, antiespumantes, adhesivos, plastificantes, agentes de reticulación, fluidificantes, biocidas y arcillas.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método de revestimiento de un artículo o estructura que tiene una superficie con una composición acorde con la presente invención, que incluye las etapas de aplicar al menos una capa líquida del revestimiento mediante brocha, rodillo, almohadilla o pulverizador y dejar o causar que la capa se seque y/o endurezca.

En un aspecto adicional de la invención se proporciona un artículo o estructura que tiene una superficie revestida con una composición acorde con la presente invención.

Se usaron los siguientes ingredientes en la preparación de los ejemplos.

Tioxide™ TR92 es una forma rutilo de TiO2 (densidad de 4,05 g/cm3) disponible de Huntsman Tioxide Europe Ltd, Hartlepool, Cleveland, Reino Unido.

Microdol™ H200 y H600 son ambos dolomitas (densidad de 2,85 g/cm3) y se encuentran disponibles de Omya. Omya House, Derby, Reino Unido

Socal™ P3 es carbonato de calcio precipitado (densidad de 2,70 g/cm3) y se encuentra disponible de Solvay, Rheinberg, Alemania.

China Clay Supreme-caolín (densidad de 2,60 g/cm3) se encuentra disponible de Imerys.

Ropaque™ Ultra E es una dispersión no volátil al 30% de partículas esféricas poliméricas huecas (densidad de 0,591 g/cm^3) y está disponible en Rohm and Haas, Filadelfia, EE.UU.

Steabright™ es un talco (densidad de 2,78 g/cm^3) disponible en Rio Tinto PLC, Londres, Reino Unido

Texanol™ es un alcohol de éster coalescente disponible en Eastman Chemical Company, Tennessee, EE.UU.

TegMer™ 804 es un éster de tetraetilenglicol disponible de Hallstar, 120 South Riverside Plaza, Suite 1620, Chicago, Illinois 60606, Estados Unidos.

Orotan™ 731 A es un agente dispersante del pigmento (25% en peso de no volátiles; la densidad de los no volátiles es 1 g/cm^3) disponible en Rohm & Haas Filadelfia, EE.UU.

Disponil™ A1580 es un tensioactivo (80% en peso de no volátiles; la densidad de los no volátiles es 1,00 g/cm^3) y está disponible en Cognis Deutschland GmbH & Co. KG. PO Box 130164, Alemania.

Dispex N40 es un dispersante disponible de Ciba.

Dispelair™ CF 823 es un desespumante (60% en peso de no volátiles; la densidad de los no volátiles es 1,00 g/cm^3) y está disponible en Blackburn Chemicals Ltd, Whitebirk Industrial Estate, Blackburn, Reino Unido.

Blanose™ 7M 31C SCS 9554 (densidad 1,59 g/cm^3) está disponible en Hercules GmbH, Dusseldorf, Alemania.

Acticide CHR 0107 es un biocida y se encuentra disponible de Thor en Wincham Avenue, Wincham, Northwich, Cheshire, Inglaterra.

Aquaflow™ NHS 300 (23% en peso de no volátiles; la densidad del contenido no volátil es 1,00 g/cm3) se encuentra disponible de Hercules GmbH, Dusseldorf, Alemania.

La Arcilla de China Supreme (la densidad es 2,60 g/cm^3) está disponible en Imerys.

Látex 1 es un copolímero de estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico con una Tg de 10 ºC y un índice de acidez de 23,5 mg de KOH/g de polímero y 50 % en peso de contenidos sólidos. Látex 2 es un copolímero de estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico con una Tg de -10 ºC y un índice de acidez de 23,5 mg KOH/g de polímero y 50 % en peso de contenidos sólidos.

Látex 3 es un copolímero de estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico con una Tg de 10 ºC y un índice de acidez de 11 mg de KOH/g de polímero y 50 % en peso de contenidos sólidos.

Se usaron los siguientes métodos de ensayo:

Peso molecular del dispersante

Se utilizó la GPC (cromatografía de permeación en gel) acuosa para medir el peso molecular.

El equipo y las condiciones utilizadas fueron;

Columnas: columnas GPC TSK GMPWXL de 2 x 30 cm de Tosoh

Eluyente: nitrato de sodio 0,3 M, fosfato de sodio 0,01 M con pH ajustado a 7,5 utilizando NaOH 0,1 M

Caudal: 1,0 ml/min

Detector: detector de índice de refracción diferencial Waters 410.

Programa Informático: Waters Millennium 32 v3.05.01

Se calibró el instrumento con patrones de Dextrano cubriendo el intervalo de 342 - 401000 g/mol.

Se prepararon las muestras diluyendo 0,1 g en 10 ml de eluyente y filtrando a través de una membrana PVDF de 0,45 micras.

El volumen de inyección fue 100 µl

Opacidad (relación de contraste)

La opacidad se midió de acuerdo con BS 3900-D4.

Al menos 90% se considera aceptable.

La opacidad medida no es lineal en su relación a cómo percibe el ojo la opacidad. Por tanto, las pequeñas diferencias en la opacidad medida son vistas por el ojo como diferencias mucho más grandes.

Brillo

El brillo se midió de acuerdo con BS EN ISO 2813, BS 3900-D5.

Resistencia al frote húmedo

La resistencia al frote de la película seca se midió según BS EN ISO 11998 utilizando 200 ciclos con la modificación de que la pérdida se registró como mg/cm2. Es aceptable una pérdida de menos de 6 mg/cm2 de eliminación.

Viscosidad a alto cizallamiento

La viscosidad a alto cizallamiento se mide a 25°C usando un viscosímetro ICI de Cono y Placa (disponible en Research Equipment London Ltd, Londres, TW2 5NX) que funciona a 10.000 s^{-1}.

Medida de la viscosidad en un Rotothinner (Pintura)

La viscosidad de cizallamiento medio se mide a 25 ºC utilizando un viscosímetro Rotothinner (disponible de Sheen Instruments Ltd, Kingston-upon-Thames, Surrey, Reino Unido) equipado con un rotor estándar con forma de disco rotando a aproximadamente 562 rpm, lo que es equivalente a una velocidad de cizallamiento de aproximadamente 250 s-1.

Tamaño de partícula de los extensores

Se midió el tamaño de partícula de los extensores utilizando un Mastersizer según ISO 13323 parte 1 y 2.

Método para determinar la demanda de dispersante

La base del ensayo es añadir gradualmente el dispersante a una dispersión acuosa del pigmento inorgánico opacificante y de las partículas extensoras no opacificantes, mientras se mide la viscosidad hasta que se alcance una viscosidad mínima. La cantidad de dispersante añadida para alcanzar esta viscosidad, expresada como % en peso de dispersante no volátil calculado con respecto al peso de las partículas, es la demanda de dispersante. Las cantidades de los ingredientes utilizados se expresan en % del peso de la formulación.

Se utilizó el siguiente método para determinar la demanda de dispersante:

1. A una lata de metal laqueado de 500 cm3 que puede estar preparada para ser agitada con un agitador de alta velocidad (HSD) [por sus siglas en inglés, High-speed disperser] equipado con una paleta de 40 a 50 mm, añadir aproximadamente 150 g de agua. La cantidad exacta de agua dependerá de la formulación.

2. Añadir aproximadamente 50 a 65 % en peso de la cantidad final esperada del dispersante candidato - esto puede requerir una primera titulación para hacer un estimado inicial de la demanda de dispersante con el fin de realizar una segunda determinación más precisa.

3. Mientras se agita a aproximadamente 200 rpm, añadir a la mezcla de la etapa 2, todos los ingredientes menos los pigmentos opacificantes, las partículas extensoras no opacificantes, el espesante, el biocida y el aglutinante. Se agita durante 2 minutos más.

4. Añadir las partículas extensoras no opacificantes y el pigmento opacificante no polimérico y todos los pigmentos coloreados. Durante la adición, aumentar la agitación hasta aproximadamente 2500 rpm o lo que sea necesario para mantener un vórtice en la lata. En esta etapa los sólidos de la mezcla deben ser aproximadamente el 70 % en peso.

5. Medir la viscosidad utilizando un viscosímetro Rotothinner equipado con un rotor en forma de bola que gira a 562 rpm. Por motivos de conveniencia, la viscosidad en esta etapa debe estar entre 1,5 y 2,0 Pa.s.. Puede ser necesario realizar varios ensayos de prueba y error para alcanzar esto. Si la viscosidad es tan alta que no se puede agitar, se puede añadir dispersante adicional y/o agua. En algunas combinaciones extensoras, la viscosidad podría ser demasiado alta o baja, en cuyo caso, partir de la etapa 1, esta vez usando más o menos agua según se requiera.

6. Añadir más dispersante a la mezcla y mezclar utilizando el HSD.

7. Repetir las etapas 5 y 6 hasta que el cambio de viscosidad, en la adición adicional de dispersante, sea pequeño en comparación a las adiciones anteriores.

8. La demanda de dispersante se estima representando un gráfico de viscosidad vs dispersante añadido expresado como % en peso de dispersante calculado sobre la suma del peso de las partículas de pigmento opacificantes y el peso de las partículas extensoras no opacificantes. La cantidad mínima de dispersante no volátil necesaria para alcanzar la viscosidad mínima se considera la demanda de dispersante.

El dispersante candidato debe ser utilizado con un nivel de contenido no volátil tan alto como sea posible para evitar la caída de la viscosidad como resultado de una simple dilución.

El viscosímetro Rotothinner (Ref. 455N/15) se encuentra disponible de Sheen Instruments, 2, Gatton Park Business Centre, Wells Place, Redhill, Surrey, RH1 3LG

Como ejemplo, la demanda de dispersante (para Orotan 731) del ejemplo 1 se determinó como se indica a continuación:

1. A una lata de metal laqueado de 500 cm3 que puede estar preparada para ser agitada con un agitador de alta velocidad (HSD) equipado con una paleta de 40 a 50 mm, añadir 128 g de agua.

2. A esto se añadieron 5,3g de Orotan 731 tal como se suministra a un 25% activo.

3. Después se añadió Texanol (17,7g), Disponil A1580 (4,42g) y Dispelair CF823 (1,15g) a la mezcla en la etapa 2 y se agitó durante 2 minutos a 200rpm.

4. Mientras se agita lentamente, se añadió una mezcla pre-mezclada de Microdol H600 (75,2g), Socal P3 (110,57g), China Clay Supreme (48,65g), Steabright (75,2g), Microdol H200 (75,2g) y Tioxide TR92 (57,5g). Se aumentó la velocidad del agitador aumentó durante la adición a 2500rpm y se mantuvo durante 5 minutos.

5. Se midió la viscosidad Rotothinner como 6,5 Pa.s

6. Después se añadió una cantidad de 0,87g de Orotan 731 (al 25% activo) y la mezcla se dispersó a 2500 rpm durante otros 2 minutos y se midió la viscosidad Rotothinner como 5,4 Pa.s.

7. Esto se repitió hasta que se alcanzó la viscosidad de 2,2 Pa.s. Como puede verse de la representación de la Figura 1, se añadió dispersante pasado este punto de viscosidad mínima para estimar la demanda de dispersante.

Para Orotan 731, se añadió un total de 8,76g de dispersante para alcanzar la viscosidad mínima. La demanda de dispersante era de 0,50% en peso.

	% en peso	peso/g
Agua	21.25	128.00
Texanol	2.94	17.70
Orotan 731	1.45	8.76
Disponil A1580	0.73	4.42
Dispelair CF823	0,19	1.15
Microdol H600	12.48	75.20
Socal P3	18.37	110.57
China Clay Supreme	8.08	48.65
Steabright	12.48	75.20
Microdol H200	12.48	75.20
Tioxide TR92	9.55	57.50

Nótese que, los ingredientes distintos del agua, están en la relación correcta con relación a los demás. El contenido reducido de agua permite que se detecte la viscosidad mínima.

La Figura 1 muestra una representación de la viscosidad frente a dispersante no vol. añadido para diversos dispersantes.

La línea A representa el trazo para Dispex N40 (demanda de dispersante 0,12% en peso)

La línea B representa el trazo para tripolifosfato de potasio

La línea C representa el trazo para Orotan 731 (demanda de dispersante 0,50% en peso)

La línea D representa el trazo para Strodex PK-80A

La línea E representa el trazo para Orotan 681 (demanda de dispersante 1,50% en peso)

La línea F representa el trazo para Nuosperse FA-196. De éstos, solo Orotan 681 y Orotan 731 son adecuados para uso en la presente invención ya que estos son los únicos dos de pesos moleculares mayores que 3500 Daltons y demanda de dispersante mayor que 0,35% en peso.

Ejemplos

La invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos.

Los ejemplos numerados son los de la invención y los ejemplos comparativos se referencian con letras. En todos los casos el % en peso de la formulación se refiere a la pintura líquida y el % en volumen al recubrimiento seco.

En cada caso se utilizó el siguiente método para elaborar las pinturas.

Etapa de la base de molienda

Utilizando un recipiente de dispersión metálico de 5 litros, cargar el agua (1), Texanol, Orotan o Dispex, Disponil, Acticide y la mitad de la cantidad de Dispelair. Se coloca el recipiente bajo el Dispersador de Alta Velocidad dotado de una cuchilla con dientes de sierra. Se agita a velocidad lenta de tal modo que no se observen salpicaduras. Se añade Microdol H200 y H600, Socal P3, Arcilla de China Supreme, Steabright y Tioxide TR92, se pone en funcionamiento durante 2 minutos a velocidad lenta, después se añade espesante Blanose. Después de 5 minutos, se aumenta lentamente la velocidad mientras la pintura se espesa. La unidad debe estar en funcionamiento a aproximadamente 2500 r.p.m. (dependiendo del volumen), pero sin salpicar. Se agita durante 30 minutos más. Se detiene la unidad a la mitad del tiempo para asegurar que no se ha pegado pigmento a los lados/base del recipiente mediante agitación a mano. Se vuelve a encender la unidad a alta velocidad, y después de 30 minutos se reduce a velocidad lenta. Se comprueba el estado de dispersión de la mezcla base en cuanto a pequeños grumos aplicándola con una brocha sobre una cartulina. Si hay una cantidad de pequeños grumos aceptable, se añade Agua (2) y se pone en funcionamiento durante 2 minutos más y después se apaga el agitador.

La cantidad total de agua mostrada en la formulación del ejemplo estaba en la relación de: agua (1) : agua (2) : agua (3) = 45,5 : 30,3 : 24,2

Fase de pintura

Cargar el Látex 1 en un recipiente de tamaño adecuado y poner un agitador equipado con una paleta.

Cargar el Ropaque, el resto del Dispelair, la base de molienda preparada antes, agua (3) y Aquaflow. Ajustar la velocidad del agitador a medida que aumenta el volumen en el recipiente, procurando evitar salpicaduras.

Agitar durante 15 minutos más a velocidad baja (aproximadamente 500 rpm)

Ejemplos 1 y A

Los ejemplos 1 y A son esencialmente idénticos excepto por la diferencia en el ejemplo Comparativo A a un PVC 86, no pasa la prueba del frote húmedo.

Ejemplo	**1**		**A**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	1,50	1,01	1,50	1,06
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,08 g
Disponil A1580	0,50	1,60	0,5	1,68
Dispelair CF823	0,23	0,60	0,23	0,63
Orotan731 A	1,00	0,65	1,00	0,69
Blanose 7M 31C	0,50	1,32	0,50	1,39
Texanol	2,00	0	2,00	0
Agua (de la red)	33,53	0	36,06	0
Tioxide TR92	6,50	6,77	6,50	7,12
Socal P3	12,50	19,43	12,50	20,44
Steabright	8,50	12,83	8,50	13,50
China Clay Supreme	5,50	8,88	5,50	9,34
Microdol H600	8,50	12,97	8,50	13,64
Microdol H200	8,50	12,74	8,50	13,40
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,49	4,00	8,93
Látex 1	6,50	12,63	3,97	8,11
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm2)		5,8		16,5
Densidad (kg/L)		1,49		1,49
PVC (%)		82,12		86,37
% en volumen de sólidos		35,55		33,77
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		66,86		70,31

La Tg del aglutinante polimérico en presencia del disolvente coalescente se calcula utilizando la ecuación 1, tal como se ha expuesto previamente

$$1/Tg=V_p/Tg_p+\alpha V_s/Tg_s \qquad \text{ecuación 1}$$

La Tg del Texanol es -84°C

Las fracciones de volumen se calculan basándose solamente en el polímero y el disolvente.

Por lo tanto, para el ejemplo 1 el % en peso total de polímero es de 3,25 (siendo 50 % de 6,5) y el del disolvente de 2,00. La gravedad específica del polímero y del disolvente es 1,08 y 0,95 respectivamente y la fracción de volumen es por tanto 0,15 y 0,85 respectivamente. Por lo tanto, la Tg del polímero en presencia del Texanol es -9,5 ºC.

Ejemplos 2 y B

Estos son esencialmente idénticos excepto por el nivel de China Clay Supreme (caolín). El ejemplo comparativo B, en un nivel del caolín de 28,52 % en volumen, no pasa la prueba de resistencia al frote húmedo.

Ejemplo

Ejemplo	**2**		**B**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	1,50	1,02	0,50	0,36
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,25	0,08 g
Disponil A1580	0,50	1,62	0,50	1,70
Dispelair CF823	0,25	0,66	0,25	0,69
Orotan731 A	1,00	0,66	1,50	1,04
Blanose 7M 31C	0,70	1,87	0,50	1,40
Texanol	2,00	0	1,00	0
Agua (de la red)	33,65	0	38,13	0
Tioxide TR92	7,50	7,91	5,97	6,61
Socal P3	12,61	19,84	5,76	9,51
Steabright	8,44	12,89	11,37	- 18,24
China Clay Supreme	5,53	9,03	16,63	28,52
Microdol H600		0	0	0
Microdol H200	16,88	25,61	10,5	16,72
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,60	2,08	4,69
Látex 1	5,20	10,22	5,06	10,45

Ejemplo	**2**		**B**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm2)		5,2		17.94
Relación de contraste		93,3		94,18
Densidad (kg/L)		1,5		1,5
PVC (%)		83,9		84,3
% en volumen de sólidos		35,6		33,4
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		67,4		73,0

Ejemplos 3 y C

Los ejemplos 3 y C son idénticos excepto que la Tg del látex en los dos ejemplos es diferente. El ejemplo comparativo C, que utiliza un látex con una Tg de -10 °C, no pasa la prueba de resistencia al frote húmedo.

Ejemplo	**3**		**C**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	1,50	1,01	1,50	1,01
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,07
Disponil A1580	0,50	1,60	0,50	1,60
Dispelair CF823	0,23	0,60	0,23	0,60
Orotan731 A	1,00	0,65	1,00	0,65
Blanose 7M 31C	0,50	1,32	0,50	1,32
Texanol	2,00	0	2,00	0
Agua	33,53	0	33,53	0
Tioxide TR92	6,50	6,77	6,50	6,77
Socal P3	12,50	19,43	12,50	19,43

Ejemplo	**3**		**C**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Steabright	8,50	12,83	8,50	12,83
China Clay Supreme	5,50	8,88	5,50	8,88
Microdol H600	8,50	12,97	8,50	12,97
Microdol H200	8,50	12,74	8,50	12,74
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,49	4,00	8,49
Látex 1	6,50	12,63	0	0
Látex 2	0	0	6,5	12,63
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm2)		4,9		7,4
Densidad (kg/L)		1,49		1,49
PVC (%)		82,12		82,12
% en volumen de sólidos		35,55		35,55
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		66,86		66,86

Ejemplos 4 y D

Efecto del índice de acidez del látex.

El ejemplo comparativo D, que utiliza látex 3 con índice de acidez de 11 mg KOH/g de polímero, no pasa la prueba de resistencia al frote húmedo.

Ejemplo	**4**		**D**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	1,50	1,01	1,50	1,01
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,07
Disponil A1580	0,50	1,60	0,50	1,60

Ejemplo	**4**		**D**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Dispelair CF823	0,23	0,60	0,23	0,60
Orotan731 A	1,00	0,65	1,00	0,65
Blanose 7M 31C	0,50	1,32	0,50	1,32
Texanol	2,00	0	2,00	0
Agua	33,53	0	33,53	0
Tioxide TR92	6,50	6,77	6,50	6,77
Socal P3	12,5	19,43	12,5	19,43
Steabright	8,50	12,83	8,50	12,83
China Clay Supreme	5,50	8,88	5,50	8,88
Microdol H600	8,50	12,97	8,50	12,97
Microdol H200	8,50	12,74	8,50	12,74
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,49	4,00	8,49
Látex 1	6,50	12,63		
Látex 3			6,50	12,63
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm2)		**3,6**		**8,0**
Densidad (kg/L)		1,49		1,49
PVC (%)		82,12		82,12
% en volumen de sólidos		35,55		35,55
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		66,86		66,86

Ejemplo 5 y E

Efecto de la utilización de un dispersante que produce una demanda de dispersante < 0,45 % en peso.

Ejemplo	**5**		**E**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	0,50	0,34	0,50	0,34
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,07
Disponil A1580	0,50	1,61	0,50	1,62
Dispelair CF823	0,25	0,65	0,25	0,66
Orotan731 A	1,00	0,66		
Dispex N40			0,20	0,23
Blanose 7M 31C	0,50	1,33	0,50	1,33
Texanol	2,00	0	2,00	0
Agua (de la red)	34,51	0	35,31	0
Tioxide TR92	6,50	6,81	6,50	6,84
Socal P3	12,50	19,55	12,50	19,64
Steabright	8,50	12,91	8,50	12,97
China Clay Supreme	5,50	8,93	5,50	8,97
Microdol H600	8,50	13,05	8,50	13,11
Microdol H200	8,50	12,82	8,50	12,88
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,55	4,00	8,58
Látex 1	6,50	12,71	6,50	12,76
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm2)		4,6		9,0
Relación de contraste		93,19		93,3
Densidad (kg/L)		1,49		1,49

Ejemplo	**5**		**E**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
PVC (%)		82,63		82,99
% en volumen de sólidos		35,31		35,12
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		67,27		67,56

La demanda de dispersante para el ejemplo comparativo E es <0,45 % en peso.

Ejemplos 6 y F

Efecto del disolvente coalescente no fugitivo.

Ejemplo	**6**		**F**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	1,50	1,01	1,50	0,97
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,07
Disponil A1580	0,50	1,60	0,50	1,53
Dispelair CF823	0,25	0,65	0,25	0,62
Orotan731 A	1,00	0,65	1,00	0,63
Blanose 7M 31C	0,50	1,32	0,50	1,27
Texanol	1,00	0	0	0
Tegmer 804			1,00	4,10
Agua	34,51	0	34,51	0
Tioxide TR92	6,50	6,77	6,50	6,49
Socal P3	12,50	19,42	12,50	18,62
Steabright	8,50	12,83	8,50	12,30
China Clay Supreme	5,50	8,87	5,50	8,51
Microdol H600	8,50	12,97	8,50	12,43
Microdol H200	8,50	12,73	8,50	12,21

Ejemplo	**6**		**F**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,49	4,00	8,14
Látex 1	6,50	12,62	6,50	12,11
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm2)		4,3		18,0
Densidad (kg/L)		1,49		1,49
PVC (%)		82,08		78,71
% en volumen de sólidos		35,60		37,14
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		66,82		64,08

Ejemplo 7

Un recubrimiento libre de partículas poliméricas huecas

	peso (% de recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	1,48	1,10
Acticide CHR 0107	0,24	0,08 g
Disponil A1580	0,50	1,77
Dispelair CF823	0,23	0,66
Orotan731 A	1,00	0,72
Blanose 7M 31C	0,49	1,43
Texanol	2,00	0
Agua (de la red)	38,43	0
Tioxide TR92	6,54	7,54
Socal P3	12,32	21,21
China Clay Supreme	5,55	9,93

	peso (% de recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)
Microdol H200	16,43	27,27
Omyacoat 850 OG	8,22	14,14
Ropaque (Tm) Ultra E	0	0
935-1052 std	6,57	14,14
Total	100,00	100,00
Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm2)		4,0
Relación de contraste		93,05
Densidad (kg/L)		1,48
PVC (%)		80,10
% en volumen de sólidos		31,77
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		72,53

Estándares (i) y (ii)

Los estándares (i) y (ii) muestran que a un PVC <78 % se puede utilizar cualquier dispersante sin comprometer la resistencia al frote húmedo. El Dispex N40, utilizado en el estándar (ii), no satisface el criterio de la demanda de dispersante de ser < 0,45 % en peso, pero el recubrimiento pasa la prueba de resistencia al frote húmedo.

Estándar	**(i)**		**(ii)**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	1,50	0,97	1,50	0,97
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,07
Disponil A1580	0,50	1,54	0,50	1,54
Dispelair CF823	0,25	0,62	0,25	0,63
Orotan 731 A	1,00	0,63		
Dispex N40			0,25	0,28
Blanose 7M 31C	0,70	1,78	0,70	1,78

Estándar	**(i)**		**(ii)**	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	**peso (% de recubrimiento húmedo)**	% en volumen (recubrimiento seco)
Texanol	2,00	0	2,00	0
Agua	31,41	0	32,16	0
Tioxide TR92	8,00	8,01	8,00	8,03
Socal P3	11,5	17,18	11,5	17,24
Steabright	8,00	11,60	8,00	11,65
China Clay Supreme	5,00	7,76	5,00	7,78
Microdol H200	15,6	22,47	15,6	22,55
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,16	4,00	8,19
Látex 1	10,3	19,23	10,3	19,30
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm2)		1,7		1,7
Relación de contraste		91,14		91,63
Densidad (kg/L)		1,47		1,47
PVC (%)		75,17		75,44
% en volumen de sólidos		36,57		36,40
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		59,00		59,21

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento acuoso que tiene un PVC de 78 a 85 % que comprende, basado en el volumen total de sólidos del recubrimiento seco, a menos que se indique otra cosa,

a) partículas de pigmento opacificantes que comprenden

i) de 3 a 10 % de dióxido de titanio

ii) de 0 a 20 % de partículas poliméricas huecas

b) partículas de extensor no opacificantes que comprenden

i) carbonato de magnesio y calcio y/o

ii) carbonato de calcio y/o

iii) nefelina sienita y/o

iv) caolín

en donde i)+ii)+iii)+iv) = 40 a 80 % y iv) es 0 a 20 %

c) partículas poliméricas aglutinantes con una Tg calculada según la ecuación Fox de 5 a 25 ºC que tienen un índice de acidez de 15 a 65 mg de KOH/g de polímero y en donde las partículas poliméricas se derivan de monómeros acrílicos y opcionalmente comprenden además estireno y/o sus derivados

d) dispersante que tiene un peso molecular promedio en peso, de al menos 3500 Dalton y seleccionado en base a que la demanda de dispersante de una mezcla de las partículas de pigmentos opacificantes, que no sean las partículas poliméricas huecas, de a) y de las partículas extensoras de b), sea mayor que 0,35 % en peso, calculada sobre el peso del dióxido de titanio y de las partículas extensoras

e) disolvente coalescente fugitivo

en donde la composición está libre de disolvente coalescente no-fugitivo.

2. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en donde cualquier diferencia entre el PVC real y la suma de a) y b) se completa con otras partículas extensoras no opacificantes.

3. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde los pigmentos opacificantes son blancos.

4. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 3, en donde los pigmentos opacificantes blancos se seleccionan entre dióxido de titanio y partículas poliméricas huecas.

5. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las esferas poliméricas huecas comprenden menos del 10 % en volumen.

6. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas extensoras se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de magnesio y calcio, carbonato de calcio, nefelina sienita, y caolín.

7. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 6, en donde de 20 a 50 % del volumen total de sólidos del recubrimiento seco comprende partículas extensoras de d50 ≤ 2 micras.

8. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aglutinante polimérico tiene una Tg calculada según la ecuación de Fox de 6 a 21ºC.

9. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aglutinante polimérico se deriva de estireno, acrilato de butilo y ácido acrílico.

10. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aglutinante comprende de 5 a 20 % del recubrimiento seco.

11. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el índice de acidez del aglutinante polimérico es de 15 a 60 mg de KOH/g de polímero.

12. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente ácido comprende ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o ácido maleico y/o sus anhídridos.

13. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la demanda de dispersante se estima mediante el método siguiente o su equivalente; i) añadir gradualmente dispersante a una dispersión acuosa del pigmento opacificante no polimérico y partículas extensoras y monitorizar la viscosidad de la mezcla resultante para determinar la viscosidad mínima, y ii) identificar la cantidad de dispersante añadido para alcanzar la viscosidad mínima, como la demanda de dispersante.

14. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que contiene hasta 4% en peso de disolvente coalescente basado en la formulación líquida.

15. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el disolvente coalescente reduce la Tg calculada según la ecuación de Fox del aglutinante polimérico de -10 a -80 ºC.

16. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y que contiene además pigmentos coloreados.

17. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones previas, y que tiene un color cuando está seca que satisface los criterios de

$C^* < C_{crítico\ y}$

$Y > mC^* + 35$

cuando se calcula usando m y $C_{crítico}$ según la tabla a continuación

Ángulo de matiz h*	m	$C_{crítico}$
0	0,098	39,063
10	0,063	42,739
20	0,231	40,130
30	0,399	37,522
40	0,498	37,444
50	0,579	38,000
60	0,655	39,500
70	0,732	41,000
80	0,793	45,286
90	0,854	49,571
100	0,803	47,136
110	0,740	43,955
120	0,663	41,727
130	0,580	39,909
140	0,498	38,565
150	0,416	37,696
160	0,346	37,381

Ángulo de matiz h*	m	$C_{crítico}$
170	0,318	39,586
180	0,283	40,850
190	0,190	39,350
200	0,101	38,000
210	0,060	38,000
220	0,021	38,333
230	-0,007	40,000
240	-0,041	40,314
250	-0,083	38,600
260	-0,125	36,886
270	-0,167	35,171
280	-0,152	34,640
290	-0,131	34,240
300	-0,079	34,000
310	0,016	34,000
320	0,112	34,000
330	0,207	34,000
340	0,235	34,471
350	0,161	35,647
360	0,098	39,063

18. Una composición de revestimiento según la reivindicación 17, que tiene un valor C* menor que 5 y un valor Y mayor que 85.

19. Una composición de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes y que tiene un brillo de menos del 15 % cuando se mide a 85º.

20. Un método para recubrir un artículo o una estructura que tienen una superficie con una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye las etapas de aplicar al menos una capa liquida del recubrimiento mediante un pincel, rodillo, almohadilla o pulverización; dejar o causar que la capa se seque y/o endurezca.

21. Un artículo o una estructura con una superficie recubierta con una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.

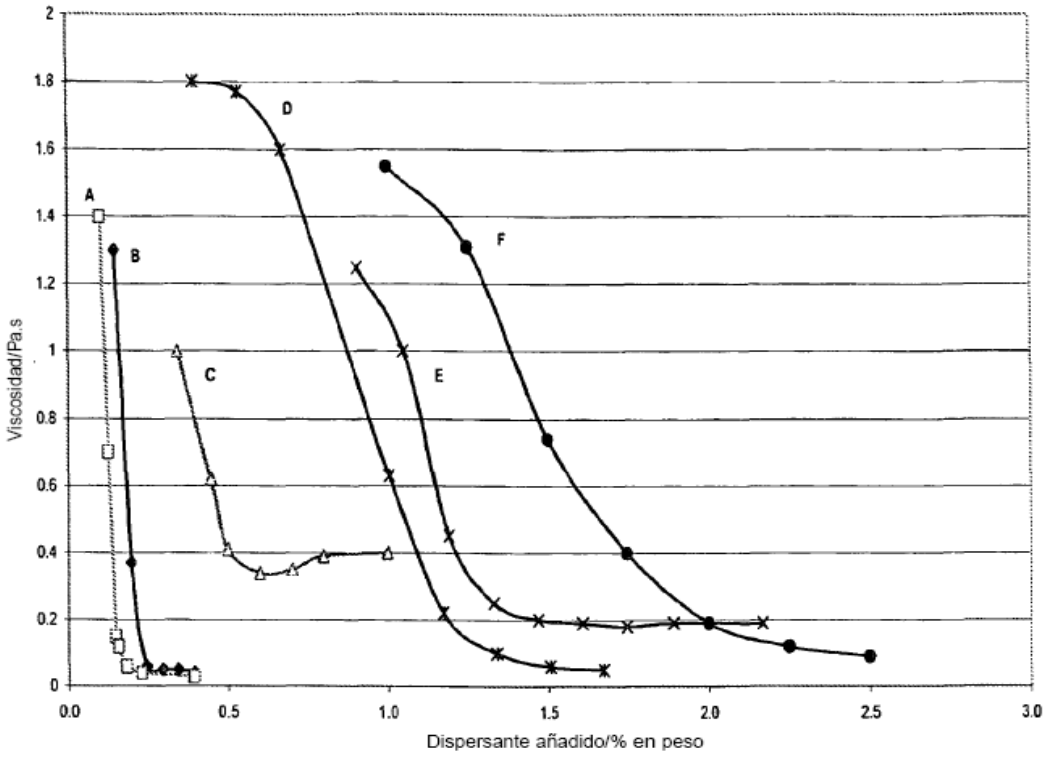
Viscosidad/Pa.s
Dispersante añadido/% en peso
A
B
C
D
E
F
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
1.8
2
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0

Fig. 1

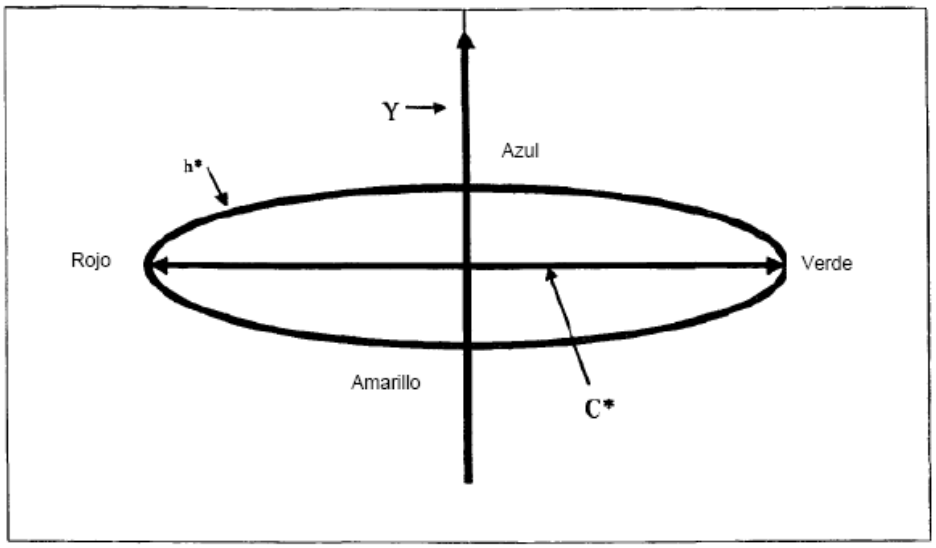

Fig. 2