

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 754**

51 Int. Cl.:

C09D 133/00 (2006.01)
C09D 191/06 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
C09D 175/00 (2006.01)
C09D 191/00 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2017 PCT/US2017/031287**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.11.2017 WO17192982**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2017 E 17793441 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2022 EP 3452557**

54 Título: **Composiciones para arquitectura resistentes a los raspones y al descascarillado**

30 Prioridad:

06.05.2016 US 201662332907 P

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

01.12.2022

73 Titular/es:

**BENJAMIN MOORE & CO. (100.0%)
101 Paragon Drive
Montvale, NJ 07645, US**

72 Inventor/es:

**DUGAN, JONATHAN;
AGENS, ASHLEE;
AMENT, ED;
COOPER, GLENN;
GARCIA, JOHANNA;
HOOD, JEFF;
LEE, KEVIN;
O'CONNOR, KATE;
SAAD, ROGINA;
SATURNE, MARIE y
SPILLANE, JEFF**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 929 754 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 para arquitectura resistentes a los raspones y al descascarillado

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere en general a pinturas y tintes que son resistentes al raspado y/o al descascarillado y, más específicamente, la presente invención se refiere a pinturas y tintes diseñados para paredes de áreas de alto tráfico.

10 Antecedentes de la invención

15 Las paredes en áreas de alto tráfico o en espacios reducidos, como vestidores o pasillos, a menudo son contactadas o frotadas por personas u objetos, como perchas, zapatos o muebles durante las mudanzas de oficina. Estos objetos pueden dejar marcas de raspones en las paredes ya sea al quitar una capa de pintura o al dejar un residuo en la superficie de la pintura. Los intentos de minimizar las marcas de raspones no han sido completamente satisfactorios, y las paredes en áreas de alto tráfico deben volver a pintarse con regularidad.

20 La patente de Estados Unidos Núm. 5,959,020 de Oliveri et al. enseña una composición curable por UV que comprende una cera, un compuesto polimerizable por radiación y al menos un inhibidor que evita la polimerización in situ. Esta cera se disuelve con el compuesto polimerizable por radiación y el inhibidor, se enfría y luego se microniza en partículas finas. Estas partículas finas se mezclan luego con una pintura, barniz o tinta, que son curables con UV. Esta referencia describe una muestra curada con UV que presenta cierta resistencia a los raspones.

25 La patente de Estados Unidos número 6,033,736 de Pearlman and Black enseña una emulsión de cera acuosa que se aplica sobre una superficie de pintura vieja, una superficie de pintura fresca o cualquier superficie sin pintar para que sea una imprimación de pintura, de modo que se pueda aplicar otro revestimiento encima. La emulsión de cera acuosa se seca para convertirse en una capa de cera continua que se puede eliminar con agua caliente a presión para eliminar también la capa superior. La emulsión de cera acuosa generalmente comprende una cera de etileno, un emulsionante y agua.

30 Hasta ahora también se han incorporado ceras en los termoplásticos antes del proceso de moldeo para cambiar una o más propiedades del proceso de moldeo y/o de las piezas moldeadas. La patente estadounidense número 5,962,573 de Berta enseña la adición de ciertas ceras de polietileno oxidado a una composición de poliolefina termoplástica de modo que las piezas moldeadas tengan una adhesión mejorada a las pinturas. La patente estadounidense número 7,291,676 de Berta enseña la adición de ceras de polietileno oxidadas específicas a una poliolefina heteroplástica para conseguir un buen equilibrio entre la resistencia a la abrasión y la suavidad de las piezas moldeadas.

35 Las pinturas resistentes a los raspones convencionales suelen ser composiciones de dos partes que requieren que los consumidores mezclen los dos componentes separados antes de aplicarlos a los sustratos. Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de revestimientos o pinturas para arquitectura antiraspones y/o antidescascarillado que puedan curarse por evaporación en el aire y no requieran la mezcla de componentes.

Resumen de la invención

45 La presente invención está dirigida a composiciones de pintura que comprenden una resina de látex con semilla de cera y un polvo de cera y/o una emulsión de cera, así como otros aditivos. Las composiciones de pintura de la invención forman películas de pintura por evaporación que pueden resistir marcas de raspones y descascarillado. Preferiblemente, la composición de pintura de la invención es una pintura de un solo componente, es decir, no es necesario mezclar dos o más componentes antes de que la pintura esté lista para usar.

50 En una realización, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento acuoso para arquitectura que forma una película de pintura, dicha película de pintura es capaz de resistir los raspones o el descascarillado, en donde la composición de revestimiento acuoso para arquitectura comprende un látex con semilla de cera, en donde el látex con semilla de cera comprende un compuesto de cera hidrófobo atrapado dentro de una matriz polimérica, un pigmento opacificante opcional, una cera en donde la cera se compone de 0,25% en peso a 12,0% en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura, en donde cuando la cera constituye desde 0,25% en peso a 2,0% en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura, la composición de revestimiento acuoso para arquitectura comprende además un auxiliar de coalescencia, en donde el auxiliar de coalescencia constituye el 2,5% en peso a 5% en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura en donde la cera tiene un tamaño medio de partículas (mV) de 1 micrómetro (μm) a 25 μm , preferiblemente de 3 μm a 22 μm , preferiblemente de 5 μm a 20 μm .

60 La composición de revestimiento para arquitectura acuosa puede comprender además un pigmento opacificante, en donde un rango de proporciones en peso de pigmento opacificante a cera es de 5,6 a 8. La composición para arquitectura de revestimiento acuoso puede comprender además un auxiliar de coalescencia, en donde un rango de proporciones en peso de látex con semilla de cera a auxiliar de coalescencia es de 14,7 a 16,15. La composición para arquitectura de revestimiento acuoso puede comprender además una resina de poliuretano, en donde un rango de proporciones en peso

de látex con semilla de cera a resina de poliuretano es de aproximadamente $2,17 \pm 10 \%$, preferentemente $\pm 5 \%$, más preferentemente $\pm 2,5 \%$. La composición de revestimiento para arquitectura acuosa puede comprender además un pigmento sintético polimérico, en donde un rango de proporciones en peso de látex con semilla de cera a pigmento sintético polimérico es de aproximadamente $12,11 \pm 10 \%$, preferiblemente $\pm 5 \%$, más preferiblemente $\pm 2,5 \%$.

En otra realización, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento acuoso para arquitectura que forma una película de pintura, dicha película de pintura es capaz de resistir los raspones o el descascarillado, en donde la composición de revestimiento acuoso para arquitectura comprende un látex con semilla de cera, en donde el látex con semilla de cera comprende un compuesto de cera hidrófobo atrapado dentro de una matriz polimérica, un pigmento opacificante opcional y una cera añadida, en donde la cera añadida constituye aproximadamente el 2,0% en peso a aproximadamente 12,0% en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura.

La cera puede componerse preferiblemente de aproximadamente 3,0% en peso a 10,0% en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura, o de aproximadamente 3,0% en peso a 7,0% en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura.

La composición para arquitectura de revestimiento acuoso puede comprender además el pigmento opacificante y en donde un rango de proporciones en peso de pigmento opacificante a cera inferior a aproximadamente 8,0, o el rango de proporciones en peso de pigmento opacificante a cera inferior a aproximadamente 6,0. El rango de proporciones en peso de látex con semilla de cera a auxiliar de coalescencia es de aproximadamente 15 a aproximadamente 35. La composición de revestimiento para arquitectura acuosa puede comprender además una resina de poliuretano, en donde un rango de proporciones en peso de látex con semilla de cera a resina de poliuretano es de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,5, o de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 2,25.

En otra realización más, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento acuoso para arquitectura que forma una película de pintura, dicha película de pintura es capaz de resistir el raspado o el descascarillado, en donde la composición de revestimiento acuoso para arquitectura comprende un látex con semilla de cera, un pigmento opacificante opcional, una cera y un auxiliar de coalescencia. El látex con semilla de cera comprende un compuesto de cera hidrofóbico atrapado dentro de una matriz polimérica, y la cera constituye aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 2,8% en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura. Preferiblemente, el auxiliar de coalescencia constituye aproximadamente el 2,5% en peso a aproximadamente 5% en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura.

La cera puede constituir menos de aproximadamente 1,75% en peso, preferiblemente menos de aproximadamente 1,5% en peso o 1,25% en peso o menos de aproximadamente 1,0% en peso o aproximadamente 0,5 % en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura. El auxiliar de coalescencia puede constituir al menos aproximadamente 2,8% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 3,0% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 3,5% en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura.

En todas las realizaciones, la cera puede incluir un polvo oxidado de HDPE, que tiene un tamaño medio de partícula (mV) de aproximadamente 1 micra (μm) a aproximadamente 25 μm , preferiblemente de aproximadamente 3 μm a aproximadamente 22 μm , preferiblemente de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 20 μm . La cera puede comprender una dispersión de cera de HDPE en agua u otro disolvente. El látex con semilla de cera puede comprender un centro de cera que tiene un peso molecular (Mn o Mw) de aproximadamente 200 a aproximadamente 1000 y, opcionalmente, un polímero de matriz acrílica. En todas las realizaciones, la composición de revestimiento acuoso para arquitectura puede comprender uno o más pigmentos de color o un colorante o colorantes.

En todas las realizaciones, la presente invención se refiere a composiciones de revestimiento acuoso para arquitectura que forman películas de pintura por coalescencia a través de la evaporación y las películas de pintura son capaces de resistir los raspones o el descascarillado.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos, que forman parte de la descripción y deben leerse junto con la misma y en donde se utilizan números de referencia similares para indicar partes similares en las diversas vistas:

La Figura 1 es una fotografía de una pared en un área de mucho tráfico que muestra una comparación lado a lado de la pintura de la invención y una pintura convencional resistente a los raspones;

la Figura 2 es otra fotografía similar a la Figura 1;

Las Figuras 3A-3C son fotografías de marcas de raspones y manchas en paredes pintadas con pinturas convencionales;

Las Figuras 4A-4C son fotografías de paredes pintadas con la pintura inventiva; y

Las Figuras 5A-5D son fotografías de un procedimiento de prueba de resistencia al raspado interno.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los presentes inventores han descubierto que la cera, cuando se usa en cantidades determinadas o predeterminadas y en combinación con una resina de látex acuosa hidrofóbica, produce películas de pintura que resisten los raspones y el

descascarillado. Una resina de látex acuosa hidrófoba preferida se describe en la patente estadounidense de titularidad común n.º 8,980,995 titulada "Pinturas con cualidades mejoradas de tinción de agua y eliminación de color" de Yang et al y emitida el 17 de marzo de 2015. La patente '995 enseña un polímero de látex híbrido, en donde el látex comprende un centro hidrofóbico o de cera atrapado por una cubierta polimérica, en lo sucesivo "látex con semilla de cera". La presente invención utiliza este látex con semilla de cera en diversos revestimientos para arquitectura, como pinturas y tintes, preferentemente para aplicaciones específicas, *por ejemplo*, para paredes de áreas de alto tráfico, como pasillos y vestidores.

Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, aunque los centros de cera en el látex con semilla de cera no migran significativamente a la superficie del látex, proporcionan hidrofobicidad a las películas de pintura para mejorar la resistencia al ablandamiento por agua y las manchas, y para aumentar la dureza, y las partículas de cera migran generalmente a la superficie de las películas de pintura para proporcionar deslizamiento de manera que los objetos extraños cuando se frota contra las películas de pintura de la invención tienen menos tendencia a rasparse.

I. Polímeros de látex híbrido o látex con semilla de cera descritos en la patente de EE.UU. número 8,980,995

La patente estadounidense Núm. 8,980,995, de titularidad común, muestra la resistencia mejorada de una pintura de látex a las manchas de agua y al desprendimiento del color, al tiempo que mantiene excelentes propiedades de restregabilidad y eliminación de manchas de aceite. A diferencia de otros aditivos de polímeros sólidos hidrófobos, que se unen de forma débil en la superficie de la película seca o en la interfaz de las partículas de látex, estos polímeros de látex híbridos atrapan compuestos hidrofóbicos en la matriz polimérica. El polímero de látex híbrido comprende uno o más compuestos hidrofóbicos y uno o más polímeros de matriz, en donde los compuestos hidrofóbicos están atrapados en la estructura de los polímeros de matriz (no solo en la superficie de los polímeros de matriz).

Sin estar vinculados por ningún mecanismo, los polímeros de látex híbridos pueden tener una estructura de núcleo-envoltura o cualquier morfología heterogénea. La cubierta o segunda fase del polímero de látex híbrido puede tener una composición de monómeros igual o similar a la del polímero de látex homogéneo para mejorar la compatibilidad y/o tener un mecanismo de autorreticulación para crear una red de reticulación sustancialmente uniforme para mejorar la resistencia mecánica. El polímero de látex híbrido comprende uno o más compuestos hidrofóbicos y uno o más polímeros de matriz, donde el compuesto hidrofóbico está atrapado en la estructura del polímero de matriz, no simplemente agregado o mezclado en la formulación o en una composición de pintura.

Los compuestos hidrófobos pueden ser siliconas, alquídicos modificados con silicona, polietileno de bajo peso molecular, polipropileno de bajo peso molecular y parafinas, y el polímero matriz puede formarse a partir de cualquiera de los siguientes monómeros: (met)acrilatos, monómeros estirenados, ésteres de vinilo y otros monómeros etilénicamente insaturados.

"Compuesto hidrofóbico" se define como un compuesto hidrofóbico, que es un sólido o tiene una temperatura de destilación del 50 % de al menos más de 200 °C, y es preferiblemente una (1) silicona o una dispersión de polímero modificado con silicona, (2) dispersiones de polímeros fluoradas que tienen un peso molecular de unos pocos cientos a más de un millón, (3) dispersión de polímeros de hidrocarburos con un peso molecular de unos pocos cientos a más de un millón, (4) polímeros que contienen unidades de estructura de alcano largas en la columna vertebral o cadenas laterales o (5) mezclas de los mismos.

Los compuestos hidrofóbicos preferidos son sólidos en una dispersión, lo más preferiblemente una dispersión acuosa. Más preferiblemente, los compuestos hidrofóbicos comprenden, sin limitación, siliconas, parafinas y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, los compuestos hidrofóbicos comprenden, sin limitación, aceite de silicona, aceite de silicona reactivo, uretanos modificados con silicona, alquídicos modificados con silicona, polietileno de bajo peso molecular, polipropileno de bajo peso molecular y mezclas de los mismos.

"Bajo peso molecular" se define como de aproximadamente 200 a aproximadamente 1000, ya sea de peso molecular promedio en peso o de peso molecular promedio en número. "Parafina" se define como un polietileno de bajo peso molecular. "Mezcla de monómeros" se refiere a la combinación de monómeros utilizados para crear el polímero de matriz. El "polímero de matriz" es conocido por los expertos en la técnica y se forma a partir de monómeros etilénicamente insaturados tales como (met)acrilatos, monómeros estirenados, ésteres vinílicos y otros monómeros etilénicamente insaturados.

Los ejemplos de (met)acrilatos incluyen, pero no se limitan a, diversos ésteres de alquilo (C₁-C₂₀) o alqueniolo (C₃-C₂₀) del ácido (met)acrílico; por ejemplo, sin limitación, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de α-cloroetilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo, (met)acrilato de metoxipropilo, (met)acrilato de etoxipropilo, lauril acrilato, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isodecilo y metacrilato de laurilo. La expresión ácido (met)acrílico pretende servir como una expresión genérica que abarca tanto el ácido acrílico como el metacrílico. De manera similar, la expresión (met)acrilato pretende ser una expresión genérica que abarca tanto los ésteres de ácido acrílico como los de ácido metacrílico.

- Los ejemplos de monómeros estirenados incluyen, entre otros, estireno, alquilestirenos (por ejemplo, α -etilestireno, α -metilestireno, viniltolueno, 2,4-dimetilestireno, 4-t-butilestireno y similares) y halosestirenos (por ejemplo, α -bromoestireno, 2,6-dicloroestireno y similares).
- 5 Los ejemplos de ésteres de vinilo incluyen, pero no se limitan a, éteres de alquilo de carboxilato de vinilo (por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butiratos de vinilo, benzoatos de vinilo, versiones halo-sustituidas de los mismos tales como cloroacetato de vinilo y similares) y monómeros de veova.
- 10 Otros monómeros etilénicamente insaturados que se pueden usar como comonómeros incluyen, entre otros, monómeros que contienen grupos carboxílicos, monómeros que contienen grupos hidroxilo, monómeros que contienen grupos amida, monómeros que contienen grupos amino, monómeros que contienen grupos epoxi, monómeros que contienen grupos vinilo y oligómeros relacionados. Ejemplos no limitativos son ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (MAA, por sus siglas en inglés), ácido itacónico (IA, por sus siglas en inglés), semiéster de ácido itacónico, ácido maleico, semiéster de ácido maleico, anhídrido maleico y similares, acrilato de hidroxietilo (HEA, por sus siglas en inglés), metacrílico de hidroxietilo (HEMA, por sus siglas en inglés), (met)acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, éster de ácido mono(met)acrílico de alcohol alílico, alcohol polihídrico y similares, (met)acrilato de 2-aminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, 3-(met)acrilato de aminopropilo, (met)acrilato de 2-butilaminoetilo, vinilpiridina y similares, acrilamida, maleinamida dialquilacrilamidas, dialquilalcalcricilamidas, compuestos alílicos (por ejemplo, cloruro de alilo, ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres alílicos de ácidos, ácidos orgánicos dicarboxílicos y similares), y similares, y combinaciones de los mismos.
- 20 Otro grupo de monómeros, que pueden usarse en el polímero de matriz, también contienen grupos funcionales reactivos, pero esos grupos son capaces de reticular el polímero después de aplicar los productos de revestimiento que usan los polímeros. Dichos monómeros se denominan colectivamente "monómeros reticulables", tales como monómeros que contienen "ceto" o carbonilo. Ejemplos no limitativos son metil vinil cetona, etil vinil cetona, butil vinil cetona (met) acroleína, crotonaldehído, diacetona (met) acrilamida, diacetona (met) acrilato y ésteres mixtos de dioles alifáticos con ácido (met) acrílico y ácido acetoacético, metacrilamida de diacetona, metacrílico de acetoacetoxietilo (AAEM, por sus siglas en inglés), anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y acrilamida de diacetona (DAAM, por sus siglas en inglés); met(acrilato de glicídilo), met(acrilato de β -metilglicidil), met(acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo), met(acrilato de 3,4-epoxiciclohexiletilo), met(acrilato de 3,4-epoxiciclohexilpropilo), éter alilglicidílico, éter alilglicidílico; N-metilol acrilamida, y aquellos monómeros de "entrecruzamiento oxidativo", que utilizan oxígeno atmosférico pero no necesitan agente de entrecruzamiento en su composición para formar entrecruzamientos oxidativos, y similares.
- 25 Los monómeros reticulables permiten que las resinas acuosas de látex y las pinturas o composiciones para arquitectura que incorporan los monómeros reticulables se curen por evaporación, coalescencia y/o reacción después de aplicar la pintura o las composiciones para arquitectura sobre un sustrato sin necesidad de curado con calor o UV.
- 30 Los monómeros adicionales que se pueden usar en el polímero matriz incluyen monómeros con funcionalidad etilénica; acetoacetato de alilo; etileno; propileno; butadieno; y otros ésteres vinílicos; monómeros de vinilo, como cloruro de vinilo, viniltolueno y vinilbenzofenona; cloruro de vinilideno, anhídrido maleico; ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; ácido vinilsulfónico; ácido estirenosulfónico; ácido 1-aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico; ácido alquil alil sulfosuccínico; (met) acrilato de sulfoetilo; (met) acrilatos de fosfoalquilo, tales como (met) acrilato de fosfoetilo, (met) acrilato de fosfopropilo y (met) acrilato de fosfobutilo; crotonato de fosfoalquilo, maleato de fosfoalquilo; fumarato de fosfoalquilo; (met)acrilato de fosfodialquilo; crotonato de fosfodialquilo; y fosfato de alilo. metacrílico de alilo, ftalato de dialilo, dimetacrílico de 1,4-butilenglicol, dimetacrílico de 1,2-etilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol y divinilbenceno.
- 35 El proceso de polimerización requerido para formar los polímeros de látex híbridos de la invención es una polimerización en emulsión (como se conoce en la técnica) de los monómeros usados para formar los polímeros de matriz, con la adición de la polimerización en emulsión que tiene lugar en presencia de los compuestos hidrófobos.
- 40 En una realización de los polímeros de látex híbridos, los compuestos hidrofóbicos son semillas en una emulsión. Los polímeros de látex híbridos se polimerizan normalmente en un sistema de látex que comprende agua, tensioactivo, los monómeros deseados para el polímero matriz, el compuesto hidrofóbico, un iniciador, un agente de control del peso molecular del polímero opcional, un ajustador de pH opcional, un agente perseguidor opcional, un auxiliar de coalescencia opcional, un antiespumante opcional y un conservante opcional, cada uno de los cuales se puede añadir en varios momentos. En una realización, el proceso de polimerización tiene lugar en un entorno en donde no está presente ningún disolvente.
- 45 Los ejemplos de tensioactivos útiles en el proceso de polimerización pueden incluir, entre otros, tensioactivos no iónicos y/o aniónicos como nonoxinol-4 sulfato de amonio, etoxilato de nonilfenol (10), etoxilato de nonilfenol (~10% en moles), etoxilato de nonilfenol (~40 mol %) etoxilado, octilfenol (~40 mol %) etoxilado, octilfenol (9-10) etoxilado, dodecil sulfonato de sodio, tetradecil sulfonato de sodio, hexadecil sulfonato de sodio, ésteres de fosfato de poliéter, ésteres de fosfato de etoxilato de alcohol, los compuestos vendidos con el nombre comercial Triton™ (por ejemplo, serie QS, serie CF, serie X y similares), los compuestos vendidos con el nombre comercial Rhodapon™, los vendidos con el nombre comercial Rhodapex™. aquellos compuestos vendidos bajo el nombre comercial Rhodacal™, esos compuestos vendidos bajo el

nombre comercial Rhodafac™, y similares, y combinaciones de los mismos.

5 Los ejemplos de iniciadores y soluciones perseguidoras útiles en el proceso de polimerización pueden incluir, entre otros, persulfato de amonio, persulfato de sodio, sistemas redox como hidroximetanosulfonato de sodio (formaldehído sulfoxilato de sodio; reductor) e hidroperóxido de t-butilo (oxidante), y similares, y combinaciones de los mismos, típicamente en una solución acuosa. Cualquiera de estos componentes o ambos pueden contener opcionalmente un tensioactivo adicional y/o un ajustador de pH, si se desea para estabilizar la emulsión.

10 Los ejemplos de ajustadores de pH útiles en el proceso de polimerización pueden incluir, entre otros, hidróxido amónico, hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, hidróxido potásico, carbonato potásico, bicarbonato potásico, amoníaco y similares, y combinaciones de los mismos. En ciertos casos, los compuestos que califican como ajustadores de pH pueden agregarse para propósitos distintos al ajuste de pH, por ejemplo, estabilización de emulsión, y todavía se caracterizan aquí como ajustadores de pH.

15 Los agentes de control del peso molecular del polímero están diseñados para controlar (normalmente para limitar) el peso molecular de un polímero en propagación. Si bien los agentes de control del peso molecular del polímero pueden incluir cosas como la radiación, generalmente son moléculas que se agregan a la mezcla de polimerización. Los ejemplos de agentes poliméricos de control del peso molecular incluyen, entre otros, agentes de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés), por ejemplo, mercaptoésteres de alquilo tales como mercaptopropionato de isooctilo, mercaptanos de alquilo y similares, y combinaciones de los mismos. Los agentes de transferencia de cadena normalmente funcionan como moléculas de agente de control del peso molecular del polímero, por ejemplo, terminando catalítica o consuntivamente una cadena de polímero en propagación de una manera que también inicia una nueva cadena de polímero en propagación. De esta manera, la cantidad de agente(s) de transferencia de cadena se puede adaptar para reducir el peso molecular del polímero objetivo en un sistema de polimerización establecido o, alternativamente, en combinación con el cálculo de la cantidad de iniciador, se puede calcular para alcanzar un promedio particular. peso molecular del polímero (por ejemplo, dentro de un rango dado) de un sistema de polimerización.

30 Un método de polimerización no limitante para fabricar estos polímeros de látex híbridos comprende cargar un reactor con semillas, donde las semillas comprenden compuestos hidrofóbicos, donde los compuestos hidrofóbicos están presentes en una dispersión, calentar el reactor a una temperatura específica, agregar una mezcla de iniciador y monómero al reactor, manteniendo el reactor a una temperatura específica hasta que la polimerización esté sustancialmente completa (está presente menos de aproximadamente 2 % en peso de monómero sin reaccionar), y agregando un perseguidor al reactor, donde los pasos del método ocurren en orden. Después de añadir el perseguidor, está presente menos de aproximadamente 0,5% en peso de monómero sin reaccionar.

35 Otro método de polimerización en emulsión adecuado comprende cargar un reactor con una parte de un iniciador y una pequeña parte de la mezcla de monómeros (hasta aproximadamente un 5 % en peso), calentar el reactor a 80 °C después de 15 minutos, continuar alimentando la mezcla de monómeros e iniciador durante un período de 2 a 4 horas. Cuando se completa una parte de la alimentación de monómero, el método incluye agregar semillas al reactor, donde las semillas comprenden compuestos hidrofóbicos, y reanudar la carga de la parte restante de la mezcla de iniciador y monómero. El producto resultante es una mezcla de un polímero de látex homo y un polímero de látex híbrido con semillas hidrofóbicas. Sin limitación, en una realización, este proceso de polimerización se produce sin disolvente presente.

45 En una realización, los compuestos hidrofóbicos se agregan preferiblemente después de que se haya polimerizado al menos el 40% del polímero de la matriz.

50 Los polímeros de látex híbridos de la patente '995 son útiles en pinturas de látex. La pintura comprende un polímero de látex híbrido, opcionalmente uno o más aglutinantes, uno o más biocidas, uno o más deformadores, uno o más modificadores de reología, uno o más pigmentos extensores/colorantes, uno o más pigmentos y uno o más aditivos.

55 Los ejemplos de biocidas o conservantes útiles en el proceso de polimerización y/o pintura pueden incluir, entre otros, compuestos aza-dioxabicyclo hidroxifuncionales como los disponibles comercialmente de ISP con el nombre comercial Nuosept™ 95, los compuestos vendidos con el nombre comercial SKANE™, isotiazolonas tales como las vendidas con el nombre comercial Kathon™, aditivos Polyphase™ de Troy Corp. y similares, y combinaciones de los mismos.

60 Los auxiliares de coalescencia ayudan a la formación de una película durante el proceso de secado de la pintura que incorpora los polímeros de látex híbrido. Los ejemplos de agentes coalescentes de bajo VOC (compuestos orgánicos volátiles, por sus siglas en inglés) pueden incluir, entre otros, monoésteres de alquilenglicol de ácidos grasos (por ejemplo, los compuestos vendidos con el nombre comercial Archer RC™ de Archer Daniels Midland), alcoxilatos aromáticos (por ejemplo, cresol propoxilatos como los compuestos vendidos con el nombre comercial PLURACOAT™, incluidos PLURACOAT™ CA120, PLURACOAT™ CA110 y PLURACOAT™ CA100), los compuestos vendidos con el nombre comercial EDENOL™ de Cognis (por ejemplo, EDENOL™ EFC 100), los compuestos vendidos con el nombre comercial el nombre comercial OPTIFILM™ de Eastman Chemical (por ejemplo, OPTIFILM™ Enhancer 400), y similares, y combinaciones de los mismos. Aunque es menos preferida, la composición puede contener coadyuvantes de coalescencia tradicionales (VOC), que pueden incluir, entre otros, éter 2-etilhexílico de etilenglicol (por ejemplo, comercialmente disponible de Eastman Chemical como solvente Eastman™ EEH), ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos (por ejemplo,

benzoato de 2-etilhexilo y/o los compuestos vendidos con el nombre comercial Velate™ 368 de Velsicol Chemical Corp.), metil carbitol, propilenglicol, etilenglicol, monoésteres de ácido carboxílico orgánico de alcanodiol opcionalmente sustituido con alquilo (por ejemplo , monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y los compuestos vendidos con el nombre comercial Texanol™ de Eastman Chemical), sales de fosfato tales como tetrapirofosfato de potasio, plastificantes tales como ftalato de dibutilo y similares, y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos de antiespumantes útiles en las composiciones de polimerización y/o pintura (discutidos a continuación) pueden incluir, entre otros, copolímeros de polisiloxano-poliéter como los vendidos por Tego con el nombre comercial Foamex™, los vendidos con el nombre comercial BYK™, los vendidos bajo el nombre comercial Drewplus™, los vendidos bajo el nombre comercial Surfynol™, y similares, y combinaciones de los mismos.

Ejemplo 1. Preparación de polímeros acrílicos en emulsión utilizando elastómero de silicona como semillas para la polimerización

La polimerización en emulsión se lleva a cabo en un matraz de cuatro bocas con purga de nitrógeno. El matraz de reacción está equipado con un condensador, un termómetro, un agitador y una bomba de alimentación. El matraz se sumerge en un baño de agua a temperatura controlada mantenido a una temperatura constante dentro de aproximadamente $\pm 0,1^\circ\text{C}$. del punto fijo. La Tabla 1 muestra los ingredientes utilizados para la polimerización.

Tabla 1		Partes (por peso)
Componente		
<u>Carga inicial en reactor</u>		
Agua desionizada		46,0
Alfaolefina sulfonato de sodio 40% (RHODACAL A-246)		0,07
Bicarbonato de sodio		0,05
<u>Semilla inicial</u>		
Dispersión de silicona (Dow Corning® 841)		3,2
<u>Mezcla de monómeros</u>		
Agua desionizada		10,1
Acilamida de diacetona		0,7
Alfaolefina sulfonato de sodio 40%		1,4
Éster de fosfato etoxilado 25% (Rhodafac RS 610)		1,4
Ácido metacrílico		0,37
Metacrilato de metilo		16,1
Acrilato de butilo		13,8

Tabla 1		Partes (por peso)
Componente		
<u>Iniciador Solución 1</u>		
Persulfato de amonio		0,09
Agua desionizada		0,92
<u>Iniciador Solución 2</u>		
Persulfato de amonio		0,09
Agua desionizada		1,8
Soluciones de perseguidor		
<u>1) Agente oxidante</u>		
Peróxido de t-butilo		0,06
Agua desionizada		0,5
<u>2) Agente reductor</u>		
Bruggolita® FF6M		0,05
Agua desionizada		0,7
Solución de hidróxido de sodio al 50%		0,23
Agua desionizada		0,46
Ácido adípico dihidrazida		0,23
Agua desionizada		0,69
Agua desionizada (enjuague)		0,8
TOTAL		100

¹Dow Corning® 84 es una dispersión de elastómero de silicona micronizada con un 40 % de contenido sólido.

La reacción comienza con la carga de agua desionizada, sulfonato de alfaolefina de sodio y bicarbonato de sodio en el matraz de reacción. El reactor se calentó a 75°C bajo agitación y luego se cargaron las semillas de dispersión de silicona al reactor. Después de mezclar durante 5 minutos, se añadió la solución de iniciador 1 al matraz de reacción. A continuación, la mezcla de monómeros, que se premezcló en un matraz separado, y la solución de iniciador 2 se alimentaron al matraz de reacción durante un período de 3,5 horas. Se usó una pequeña cantidad de agua desionizada para enjuagar el matraz de mezcla de monómeros y los embudos de adición después de completar la alimentación. La temperatura del matraz de reacción se mantuvo a 80-85 °C durante una hora, después de lo cual se enfrió a aproximadamente 65 °C. Se alimentaron al matraz de reacción soluciones Chaser preparadas con agente oxidante y agente reductor durante 30 minutos. A continuación, el contenido de la reacción se enfrió a 35°C y se añadieron solución de hidróxido de sodio y solución de deshidratada de ácido adípico.

Todos los porcentajes en esta descripción son porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario. Los valores de Tg en esta descripción son de la ecuación de Fox a menos que se indique lo contrario. La emulsión de polímero final tiene un contenido de sólidos del 31,7%. El polímero seco tiene una Tg de 14,5°C.

Ejemplo 2. Preparación de polímero de emulsión acrílica usando emulsión de cera de parafina modificada como semillas para el ejemplo 1. Preparación de polímeros acrílicos en emulsión utilizando elastómero de silicona como semillas para la polimerización

El proceso y las condiciones de reacción para este ejemplo son las mismas que se usaron en el **ejemplo 1**. La Tabla 2 muestra los ingredientes de la reacción.

Tabla 2

Componente	Partes (por peso)
Carga inicial en reactor	
Agua desionizada	35,2
Alfaolefina sulfonato de sodio 40% (RHODACAL A-246)	0,07
Bicarbonato de sodio	0,05
Semilla inicial	
Emulsión de cera de parafina modificada (Aquacer ® 539,32 % por BYK Chemie)	12,2
Mezcla de monómeros	
Agua desionizada	7,5
Acrilamida de diacetona	0,7
Alfaolefina sulfonato de sodio 40%	1,1
Éster de fosfato etoxilado 25% (Rhodafac RS 610)	1,4
Ácido metacrílico	0,43

Tabla 2

Componente	Partes (por peso)
Metacrilato de metilo	16,8
Acrilato de butilo	16,7
Iniciador Solución 1	
Persulfato de amonio	0,07
Agua desionizada	0,7
Iniciador Solución 2	
Persulfato de amonio	0,07
Agua desionizada	1,4
Soluciones de persecuidor	
1) Agente oxidante	
Peróxido de t-butilo	0,05
Agua desionizada	0,4
2) Agente reductor	
Bruggolita® FF6M	0,05
Agua desionizada	0,5
Solución de hidróxido de sodio al 50%	0,3
Agua desionizada	2,5
Ácido adípico dihidrazida	0,36
Agua desionizada	1,0
Agua desionizada (enjuague)	0,4
TOTAL	100

La emulsión de polímero tiene un contenido de sólidos del 40 % en peso y una Tg de 8,8 °C.

Ejemplo 3. Preparación de polímero de emulsión acrílica usando emulsión alquídica modificada con silicona como semillas para el ejemplo 1. Preparación de polímeros acrílicos en emulsión utilizando elastómero de silicona como semillas para la polimerización

5 La polimerización se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. La Tabla 3 muestra los ingredientes de la reacción.

Tabla 3

Componente	Partes (por peso)
Carga inicial en reactor	
Agua desionizada	16,2
Alfaolefina sulfonato de sodio 40% (RHODACAL A-246)	0,05
Semilla inicial	
Emulsión Alquídica de Silicona 40% (WorleeSol SE 420W de Worlee-Chemie)	45,9
Mezcla de monómeros	
Agua desionizada	5,4
Acrilamida de diacetona	0,5
Alfaolefina sulfonato de sodio 40%	0,9
Éster de fosfato etoxilado 25% (Rhodafac RS 610)	1,1
Ácido metacrílico	0,2
Metacrilato de metilo	12,7
Acrilato de butilo	12,5
Iniciador Solución 1	
Persulfato de amonio	0,05
Agua desionizada	0,5
Iniciador Solución 2	
Persulfato de amonio	0,05
Agua desionizada	1,1
Soluciones de perseguidor	
1) Agente oxidante	
Peróxido de t-butilo	0,04
Agua desionizada	0,3

Tabla 3

Componente	Partes (por peso)
2) Agente reductor	
Bruggolita® FF6M	0,03
Agua desionizada	0,4
Solución de hidróxido de sodio al 50%	0,3
Agua desionizada	0,3
Ácido adípico dihidrazida	0,1
Agua desionizada	1,1
Agua desionizada (enjuague)	0,3
TOTAL	100

10 La emulsión de polímero tiene un contenido de sólidos del 45%, siendo el 50% de los sólidos semillas alquídicas modificadas con silicona. La Tg del polímero acrílico es de aproximadamente 8,8 °C.

15 Los polímeros de látex híbridos enseñados en la patente '995 también se denominan polímeros de látex con semillas con cera en la patente '995, y también se denominan aquí como tal. La patente '995 también enseña la elaboración de mezclas de látex, que son mezclas de partículas poliméricas convencionales y polímero con semilla de cera en los Ejemplos 5 y 6 de la patente '995. La patente '995 también enseña composiciones de pintura hechas con el látex con semilla de cera en los Ejemplos 7, 8 y 9; sin embargo, estas composiciones de pintura sólo utilizan polímeros acrílicos de estireno convencionales o mezclas de polímeros de semillas de cera y polímeros acrílicos. Los problemas que la patente '995 buscó resolver son una mayor resistencia a las manchas de agua y al desvanecimiento del color, como se analiza en el Resumen y en la columna 1.

20 **II. Ceras adecuadas**

25 Las ceras adecuadas para las pinturas antiraspón o antidescascarillado de la invención incluyen ceras sintéticas o naturales. Las ceras sintéticas incluyen, entre otras, polietileno (PE), PE oxidado, polipropileno, ceras Fischer-Tropsch (FT), etilenbis-estearamida (EBS) y erucamida. Las ceras naturales incluyen, pero no se limitan a, ceras de candelilla, carnauba, montaña y petróleo, tales como parafinas y ceras microcristalinas. También se pueden usar las ceras que se usan para los centros/núcleos de cera en la resina de látex con semilla de cera de la patente '995, discutida anteriormente. Las ceras adecuadas están disponibles como sólidos, como polvo micronizado o formas de polvo fino que tienen tamaños de partícula promedio (mV) de aproximadamente 1 micra (µm) a aproximadamente 25 µm, preferiblemente de

aproximadamente 3 µm a aproximadamente 22 µm, preferiblemente de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 20 µm, y como dispersiones de cera en agua u otro disolvente.

5 Preferiblemente, se utilizan ceras en polvo de PE de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) que tienen uno o más rangos de tamaños de partícula medios. El HDPE tiene cadenas poliméricas sustancialmente lineales que están mínimamente ramificadas. El HDPE tiene una densidad en el rango de 0,94 g/cm³ a aproximadamente 0,99 g/cm³. Se prefieren densidades más altas de HDPE y, debido a los tamaños micronizados de las ceras en polvo, la densidad de las ceras de HDPE adecuadas es de aproximadamente 0,98 g/cm³ a aproximadamente 0,99 g/cm³. Las ceras de HDPE preferidas también son HDPE oxidado.

10 Los polvos de cera micronizada están disponibles comercialmente de Honeywell como polvos de polietileno oxidado micronizados ACumist que tienen tamaños de partícula promedio (mV) de aproximadamente 6 a aproximadamente 7,5 µm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 13 µm, de aproximadamente 16 a aproximadamente 19 µm y designados como el ACumist A-6, A-12 y A-18, respectivamente. Se pueden usar combinaciones de estos tamaños de partículas en la misma composición de pintura. Otros polvos de cera de HDPE oxidados disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a, las clases Petrolite C y Petrolite E de Baker-Petrolite Corporation.

15 Las dispersiones de cera están disponibles comercialmente de Michelman como Michem Emulsion en varios porcentajes de sólidos, incluido un rango de aproximadamente 34,5 % a aproximadamente 35,5 % o aproximadamente 35 % de cera sólida, que preferiblemente es la emulsión de cera no iónica de HDPE discutida anteriormente, dispersa en un medio no solvente o acuoso.

III. Composiciones de pintura inventivas usando látex y cera con semillas con cera.

25 Los presentes inventores han inventado soluciones a los problemas de raspones y descascarillado de los revestimientos de pintura en áreas de mucho tráfico y en espacios reducidos, como vestidores en grandes almacenes, donde los consumidores crean múltiples raspones de las pinturas de las paredes, perchas, zapatos, etc., y pasillos y salas de conferencias en oficinas y otros edificios comerciales. Los presentes inventores han utilizado los polímeros de látex con semillas con cera mezclados con una cera en las composiciones para arquitectura y, opcionalmente, con resina de poliuretano. Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, los presentes inventores creen que la combinación de cera y polímeros de látex con semillas con cera disminuye la fricción en la superficie de la pintura seca y permite que los objetos que se arrastran a través de la superficie de la pintura se deslicen en lugar de frotarse a los materiales de película de pintura de estos objetos.

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, el látex de semillas de cera de la patente '995 se usa en composiciones para arquitectura que también comprenden una dispersión de uretano y una cera seca o emulsionada. Preferiblemente, el látex con semillas de cera es un látex acrílico con semillas de cera o tiene una matriz acrílica fuera de la semilla de cera. Esta composición para arquitectura también incluye un pigmento opacificante, como el dióxido de titanio. Los aditivos, tales como conservantes antimicrobianos, mildiucida, dispersantes, tensioactivos, antiespumantes, auxiliares de coalescencia, modificadores reológicos, discutidos anteriormente en relación con la patente '995, pueden usarse en las composiciones para arquitectura inventivas. Las composiciones para arquitectura inventivas se pueden teñir de cualquier color y son resistentes a los raspones, así como al descascarillado. A continuación, se muestra un ejemplo de este revestimiento para arquitectura inventivo.

45 **Ejemplo 4:** Pintura resistente a los raspones (acabado de cáscara de huevo, 1 base)

<u>Molienda de pigmento:</u>	<u>Litros (Galones)</u>	<u>Kg (libras)</u>
Agua	45,443 (12,005)	45,359 (100)
conservante antimicrobiano		0,907 (2)
mildiucida		0,453 (1)
dispersante		4,082 (9)
TiO ₂		127,005 (280)
antiespumante		0,226 (0,5)
Tensoactivo		1,814 (4)
Cera PE †		22,679 (50)
Agua	9,088 (2,401)	9,071 (20)
<u>Resina:</u>		
Wax Seeded Latex ‡	146,847 (38,793)	153,087 (337,5)
Resina de poliuretano ‡		70,533 (155,5)

ES 2 929 754 T3

Amoníaco		0,68 (1,5)
Tensoactivo aniónico		0,907 (2)
Auxiliar de coalescencia ¶		10,432 (23)
Agua	13,706 (3,621)	13,679 (30,159)
Antiespumante		0,907 (2)
Modificador de reología 1		7,257 (16)
Modificador de reología 2		1,36 (3)
Modificador de reología 3		0,907 (2)
Antiespumante		3,628 (8)
	378,541 (100)	474,982 (1047,159)

† disponible comercialmente como ACUMIST A12.
 ‡ véase la patente estadounidense de titularidad común n.º 8.980.995
 ‡ disponible comercialmente como NEOREZ R-9035
 pH: 9,0-9,2
 Peso/galón: 4,75 – 4,87 kg (10,49 - 10,74 libras).
 Viscosidad (KU): 94,0-100,0
 Viscosidad (ICI): 0,800-1,400
 Sólidos totales: 53,156% en peso; 40,619% por volumen

5 En el Ejemplo 4, la proporción en peso de látex con semilla de cera a resina de uretano es de aproximadamente 2,17:1, y la proporción en peso de pigmento a cera de PE es de aproximadamente 5,6:1. La proporción en peso de látex con semilla de cera a auxiliar de coalescencia es de aproximadamente 14,7. Estas proporciones pueden variar hasta $\pm 10\%$ o $\pm 5\%$ o preferiblemente $\pm 2,5\%$. La proporción de látex con semilla de cera a auxiliar de coalescencia puede variar hasta 2x o $\frac{1}{2}x$ la proporción del Ejemplo 4. Todas las proporciones discutidas aquí son proporciones en peso, a menos que se indique lo contrario.

10 En el Ejemplo 4, la cera utilizada en la composición, ACumist A12, es una cera de PE oxidada, micronizada que tiene un tamaño medio de partícula (mV) de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 13 μm , y el porcentaje en peso de partículas de cera en la composición inventiva con el látex de semillas de cera es 22,68 kg/47,91 kg (501bs./1047 lbs.) aproximadamente 4,77 %.

15 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el látex de semillas de cera de la patente '995 se usa en una composición para arquitectura que es resistente al descascarillado de la película de pintura seca. Preferiblemente, el látex con semillas de cera es un látex acrílico con semillas de cera o tiene una matriz acrílica fuera de la semilla de cera. El revestimiento para arquitectura también comprende un pigmento opacificante y una cera. El revestimiento para arquitectura también puede tener un pigmento polimérico y una cantidad de auxiliar de coalescencia de aproximadamente 2,5% en peso o superior, como se explica a continuación. La composición para arquitectura de la invención se puede teñir
 20 con cualquier color y mostrar resistencia al descascarillado, así como al raspado. Esta realización se puede utilizar en un acabado semibrillante como pinturas para molduras. A continuación, se muestra un ejemplo de este revestimiento para arquitectura inventivo.

25 **Ejemplo 5:** Pintura resistente al desconchado (1 base)

<u>Molienda de pigmento:</u>	<u>Litros (Galones)</u>	<u>Kg (libras)</u>
Agua	27,345 (7,224)	27,294 (60,175)
conservante antimicrobiano		1,137 (2,507)
mildiucida		0,568 (1,254)
Neutralizador		0,454 (1,003)
Dispersante 1		4,549 (10,029)
Dispersante 2		1,819 (4,012)
TiO ₂		109,18 (240,702)
extensor de caolín 1		11,372 (25,073)
extensor de caolín 2		6,823 (15,044)
Antiespumante 1		0,432 (0,953)
Tensoactivo 1		2,274 (5,015)

ES 2 929 754 T3

<u>Molienda de pigmento:</u>	<u>Litros (Galones)</u>	<u>Kg (libras)</u>
Tensoactivo 2		0,909 (2,006)
Cera PE §		13,647 (30,088)
<hr/>		
Antiespumante 2		0,909 (2,006)
<hr/>		
Resina		
Látex con semillas de cera ‡	211,426 (55,853)	220,408 (485,917)
pigmento sintético polimérico		18,196 (40,117)
Auxiliar de la coalescencia ¶		13,647 (30,088)
Modificador de reología 1		7,551 (16,649)
Tensoactivo		0,682 (1,504)
Espesante asociativo		1,819 (4,012)
Agua	13,563 (3,583)	13,536 (29,843)
Antiespumante opcional	378,541 (100)	457,219 (1007,997)
<hr/>		
§ comercialmente disponible como MICHEM Emulsion 93235		
‡ véase la patente estadounidense de titularidad común Núm. 8.980.995		
¶ comercialmente disponible como Optifilm 400 o Texanol		
pH: 8,6-8,8		
Peso/galón: 4,75 – 4,87 kg (10,49 - 10,74 libras).		
Viscosidad (KU): 92,0-97,0		
Viscosidad (ICI): 1.200-1.600		
Solidos totales: 54,584% en peso; 43,073% por volumen		

- 5 En el ejemplo 5, la proporción en peso de pigmento a cera de PE es de aproximadamente 8: 1, y la proporción en peso del látex con semilla de cera al pigmento sintético polimérico es de aproximadamente 12,11: 1. La proporción en peso de látex con semilla de cera a auxiliar de coalescencia es de aproximadamente 16,15. Estas proporciones pueden variar hasta $\pm 10\%$ o $\pm 5\%$ o preferiblemente $\pm 2,5\%$. La proporción de látex con semilla de cera a auxiliar de coalescencia puede variar hasta $2x$ o $\frac{1}{2}x$ la proporción del Ejemplo 5. Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, el auxiliar de coalescencia de 2,5 peso % o superior mejora la resistencia al descascarillado de la película. En el Ejemplo 5, el revestimiento para arquitectura se formula para formar películas secas flexibles para absorber impactos sin descascarillarse.
- 10 En el ejemplo 5, la cera utilizada, MICHEM Emulsion 93235, es una dispersión acuosa de cera PE con 35 % de cera sólida, y el porcentaje en peso de partículas de cera en la composición de la invención con látex de semilla de cera es $0,35x$ 13,6 kg/457,22 kg ($0,35x$ 30 lbs/1008 lbs) aproximadamente 1,04 %.
- 15 Como se muestra arriba, el látex con semilla de cera descrito en la patente '995 se incorpora en revestimientos para arquitectura que incluyen una cera, preferiblemente una cera de PE, para mejorar la resistencia al descascarillado y a los raspones de la película seca. Los revestimientos para arquitectura inventivos también pueden incluir una resina de poliuretano, como se muestra en el Ejemplo 4, o un pigmento sintético polimérico como se muestra en el Ejemplo 5. En los revestimientos de la invención se utiliza preferentemente un auxiliar de coalescencia que puede tener efectos beneficiosos ayudando a las películas secas a resistir el descascarillado.
- 20 Se pintó una composición de pintura según el ejemplo 4 en un pasillo donde se apilan y almacenan sillas de oficina adyacentes a la pared pintada. La composición de la invención formó una película de pintura 10 en el lado izquierdo de la fotografía de la Figura 1 y una composición de pintura antiraspones comercial convencional formó una película de pintura 12 en el lado derecho de la misma fotografía. Los brazos 16 de las sillas 18 formaron marcas de raspones 14 en la película de pintura convencional 12, pero no dejaron marcas perceptibles visualmente en la película antiraspones 10 de la invención. La figura 2 muestra otros resultados comparativos de antiraspones, pero con las sillas retiradas para mayor claridad. Las Figuras 1 y 2 ilustran la propiedad antiraspones de la presente invención.
- 25 En otra prueba de campo, la composición de pintura inventiva del ejemplo 4 se pintó en un probador en una tienda de ropa en el centro de Manhattan en la ciudad de Nueva York.
- 30 Las figuras 3A-3C muestran los tipos de marcas, *es decir*, raspones, manchas y pintalabios, respectivamente, que pueden manchar una superficie pintada con una pintura convencional. Por lo general, los probadores se pintan semanalmente para cubrir los raspones y las manchas. Las Figuras 4A-4C muestran el mismo probador unas cuatro semanas después de aplicar la composición de pintura de la invención. Las superficies pintadas se ven visualmente limpias y sin raspones ni marcas de manchas.
- 35 Se llevó a cabo una segunda prueba de campo en donde se pintó una pared en siete probadores en la misma tienda de ropa con la composición de pintura inventiva. Estas paredes se mancharon y rasparon significativamente antes de

pintarlas con una capa de la composición de pintura de la invención, y se retocó un área problemática. Estas paredes fueron inspeccionadas unas 11 semanas después y las paredes permanecieron en perfectas condiciones. Se encontraron dos pequeñas marcas y se eliminaron fácilmente con un limpiador convencional y un trapo, que se analizan a continuación.

5 Basado en los Ejemplos 4 y 5, el rango de porcentaje en peso de cera es de 1,04% a 4,77%. El rango de proporciones de peso de pigmento a cera es de 5,6 a 8. El rango de proporciones en peso de látex con semilla de cera a auxiliar de coalescencia es de 14,7 a 16,15.

10 IV. Formaciones adicionales de pintura antiarañazos

Las composiciones de pintura tradicionales se tiñen en las tiendas minoristas con colorantes para producir las pinturas coloreadas finales que compran los consumidores. Por lo general, las pinturas que se pueden teñir se pueden mezclar con colorantes para hacer pinturas en cinco acabados (mate, mate, semimate, satinado y semibrillante). Las pinturas teñibles se pueden clasificar en cuatro bases, como blanco, pastel/claro, profundo o tono medio/medio. Cada base contiene una cantidad diferente de pigmentos opacificantes, como el dióxido de titanio. Los colores finales de la pintura dependen significativamente de la cantidad de pigmentos blancos de TiO₂ en la base teñible. Por ejemplo, los colores intensos requieren cantidades más bajas de TiO₂, mientras que los colores pastel requieren cantidades más altas de TiO₂. Las bases blancas y medianas también tienen diferentes niveles de TiO₂. Las tiendas minoristas generalmente almacenan pinturas teñibles en cinco acabados y cuatro bases (1 base - 4 bases), es decir., aproximadamente 20 pinturas base teñibles diferentes para cada línea de pintura.

25 Por ejemplo, las pinturas teñibles de 1 base para una línea de pintura pueden tener 128,37 kg (283 lbs) de pigmento opacificante como TiO₂ por 378,54 L (100 galones) para semibrillante; 91,63 kg (202 libras) por 378,54 L (100 galones) para perla/satinado; 122,02 kg (269 libras) por 378,54 L (100 galones) para cáscara de huevo; 98,88 kg (218 libras) por 378,54 L (100 galones) para mate; y 95,25 kg (210 libras) por 378,54 L (100 galones) para base. Como se muestra en los ejemplos a continuación, una pintura teñible de 1 base tendría el pigmento más opaco; un 2-Base tendría menos; un 3-Base tendría incluso menos y un 4-Base puede no contener ningún pigmento opacificante. Las pinturas que se pueden teñir y sus bases y acabados se describen completamente en la solicitud de patente internacional publicada núm. WO 2017/053 190.

30 Los Ejemplos a continuación proporcionan ejemplos adicionales de las pinturas antiraspones inventivas en 1-Base a 4-Base y en acabados mate, semimate y satinado. Todos los valores en los siguientes ejemplos son pesos en libras (lbs.), a excepción de las proporciones y los porcentajes informados en la parte inferior de cada gráfico.

35 El **Ejemplo 6** muestra composiciones de pintura mate antiraspones para 1-Base a 4-Base.

Ejemplo 6	Mate	Mate	Mate	Mate
	1 Base	2 Base	3 Base	4 Base
AGUA	38,555kg (85 lb)	27,215kg (60 lb)	27,215kg (60 lb)	36,287kg (80 lb)
antimicrobiano	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)
mildiucida	0,453kg (1 lb)	0,453kg (1 lb)	0,453kg (1 lb)	0,453kg (1 lb)
dispersante	4,989kg (11 lb)	4,989kg (11 lb)	3,628kg (8 lb)	1,927kg (4,25 lb)
TiO ₂	122,469kg (270 lb)	49,441kg (109 lb)	15,422kg (34 lb)	
microesferas de cerámica	14,968kg (33 lb)			
antiespumante	0,226kg (0,5 lb)	0,226kg (0,5 lb)	0,226kg (0,5 lb)	0,226kg (0,5 lb)
tensoactivo	2,267kg (5 lb)	2,267kg (5 lb)	2,267kg (5 lb)	2,267kg (5 lb)
Cera de HDPE 1 †	20,411kg (45 lb)	19,504kg (43 lb)	15,875kg (35 lb)	15,875kg (35 lb)
cera de HDPE 2				
Cera de HDPE 3		18,143kg (40 lb)	17,236kg (38 lb)	17,236kg (38 lb)
Cera PE ††	9,071kg (20 lb)	9,071kg (20 lb)	9,071kg (20 lb)	9,071kg (20 lb)
AGUA	4,535kg (10 lb)	2,267kg (5 lb)	2,267kg (5 lb)	2,267kg (5 lb)
látex con semillas de cera	181,436kg (400 lb)	194,59kg (428,999 lb)	219,538kg (483,999 lb)	219,538kg (483,999 lb)
resina de PU				
Amoníaco	0,589kg (1,3 lb)	0,816kg (1,8 lb)	1,315kg (2,9 lb)	0,975kg (2,15 lb)

ES 2 929 754 T3

Ejemplo 6	Mate	Mate	Mate	Mate
	1 Base	2 Base	3 Base	4 Base
tensioactivo aniónico	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)
Auxiliar de coalescencia	11,339kg (25 lb)	11,339kg (25 lb)	9,071kg (20 lb)	9,071kg (20 lb)
AGUA	46,95kg (103,508 lb)	56,687kg (124,974 lb)	13,607kg (30 lb)	9,071kg (20 lb)
antiespumante	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)
modificador reológico 1	6,803kg (15 lb)	7,711kg (17 lb)	2,948kg (6,5 lb)	2,177kg (4,8 lb)
modificador reológico 2	1,36kg (3 lb)	0,907kg (2 lb)		
modificador reológico 3 o espesante asociativo	4,989kg (11 lb)	7,257kg (16 lb)	4,762kg (10,5 lb)	4,535kg (10 lb)
antiespumante	1,814kg (4 lb)	1,814kg (4 lb)	3,628kg (8 lb)	3,628kg (8 lb)
AGUA	4,535kg (10 lb)		40,702kg (89,733 lb)	42,666kg (94,063 lb)
P.G./FLOTADOR DE AGUA	6,108kg (13,466 lb)	6,207kg (13,686 lb)	6,523kg (14,382 lb)	6,635kg (14,628 lb)
Peso total (libras)	486,601kg (1072,774 lb)	423,636kg (933,959 lb)	398,486kg (878,514 lb)	386,637kg (852,39 lb)
Cera total	23,586kg (52 lb)	40,823kg (90 lb)	36,287kg (80 lb)	36,287kg (80 lb)
%peso de cera	4,85%	9,64%	9,11%	9,39%
Pigmento/Cera	5,19	1,21	0,43	0,00
Látex con semilla con cera/auxiliar de coalescencia	16,00	17,16	24,20	24,20
Látex con semillas de cera/PU	n/a	n/a	n/a	n/a
% de sólidos totales (peso/vol.)	52,7/39,8	45,4/39,6	41,4/39,0	38,5/37,8

†: cera en polvo de HDPE micronizada y oxidada. La cera 1 tiene un tamaño medio de partícula (mV) de aproximadamente 16 a aproximadamente 19 µm; la cera 2 tiene un tamaño medio de partícula (mV) de aproximadamente 10 a aproximadamente 13 µm; y la cera 3 tiene un tamaño medio de partícula (mV) de aproximadamente 6 a aproximadamente 7,5 µm.

††: Dispersión de cera de PE al 35 % de sólidos de cera.

Se observa que el porcentaje en peso de cera es significativamente mayor para 2-Base a 4-Base en el **Ejemplo 6**.

El **Ejemplo 7** muestra composiciones de pintura de cáscara de huevo antiraspones para 1-Base a 4-Base.

Ejemplo 7	Mate	Mate	Mate	Mate
	1 Base	2 Base	3 Base	4 Base
AGUA	45,359kg (100 lb)	45,359kg (100 lb)	36,288kg (80,003 lb)	45,359kg (100 lb)
antimicrobiano	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)
mildiucida	0,453kg (1 lb)	0,453kg (1 lb)	0,453kg (1 lb)	0,453kg (1 lb)
dispersante	4,082kg (9 lb)	4,082kg (9 lb)	3,628kg (8 lb)	1,927kg (4,25 lb)
TiO ₂	127,005kg (280 lb)	52,163kg (115 lb)	16,557kg (36,502 lb)	
microesferas de cerámica				
antiespumante	0,226kg (0,5 lb)	0,09kg (0,2 lb)	0,09kg (0,2 lb)	0,09kg (0,2 lb)
tensioactivo	1,814kg (4 lb)	1,814kg (4 lb)	2,267kg (5 lb)	2,267kg (5 lb)
Cera HDPE 1				
Cera HDPE 2	22,679kg (50 lb)	19,958kg (44 lb)	17,237kg (38,002 lb)	13,607kg (30 lb)
Cera HDPE 3				8,164kg (18 lb)

ES 2 929 754 T3

Ejemplo 7	Mate	Mate	Mate	Mate
	1 Base	2 Base	3 Base	4 Base
Cera PE 4				
AGUA	9,979kg (22 lb)	9,979kg (22 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)
látex con semillas de cera	153,087kg (337,5 lb)	161,025kg (355 lb)	224,537kg (495,02 lb)	224,528kg (495 lb)
resina de PU	70,306kg (155 lb)	74,389kg (164 lb)		
Amoníaco	0,68kg (1,5 lb)	0,68kg (1,5 lb)	1,27kg (2,8 lb)	1,179kg (2,6 lb)
tensioactivo aniónico	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)
auxiliar de coalescencia	10,432kg (23 lb)	9,979kg (22 lb)	9,979kg (22,001 lb)	9,752kg (21,5 lb)
AGUA	15,654kg (34,513 lb)	24,173kg (53,294 lb)	39,77kg (87,679 lb)	33,382kg (73,596 lb)
antiespumante	0,068kg (0,15 lb)	0,453kg (1 lb)	1,36kg (3 lb)	1,36kg (3 lb)
modificador reológico 1	7,257kg (16 lb)	9,071kg (20 lb)	4,535kg (10 lb)	5,443kg (12 lb)
modificador reológico 2	1,36kg (3 lb)	1,814kg (4 lb)		
modificador reológico 3 o espesante asociativo	0,907kg (2 lb)	2,267kg (5 lb)	6,441kg (14,201 lb)	
antiespumante	2,653kg (5,85 lb)	0,907kg (2 lb)		
AGUA			26,49kg (58,402 lb)	24,947kg (55 lb)
P.G./FLOTADOR DE AGUA	6,108kg (13,466 lb)	6,207kg (13,686 lb)	6,524kg (14,383 lb)	6,635kg (14,628 lb)
Peso total (libras)	481,931kg (1062,479 lb)	426,684kg (940,68 lb)	400,155kg (882,193 lb)	381,821kg (841,774 lb)
Cera total	22,679kg (50 lb)	19,958kg (44 lb)	17,237kg (38,002 lb)	21,772kg (48 lb)
% en peso de cera	4,71%	4,68%	4,31%	5,70%
Pigmento/Cera	5,60	2,61	0,96	0,00
Látex con semilla con cera/auxiliar de coalescencia	14,67	16,14	22,50	23,02
Látex con semillas de cera/PU	2,18	2,16		
% de sólidos totales (peso/vol.)	52,7/40,0	42,4/35,4	36,9/33,9	34,8/34,0

El **Ejemplo 8** muestra composiciones de pintura satinada antiraspones para 1-Base a 4-Base.

Ejemplo 8	Mate	Mate	Mate	Mate
	1 Base	2 Base	3 Base	4 Base
AGUA	45,359kg (100 lb)	45,359kg (100 lb)	36,287kg (80 lb)	45,359kg (100 lb)
antimicrobiano	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)
mildiucida	0,453kg (1 lb)	0,453kg (1 lb)	0,453kg (1 lb)	0,453kg (1 lb)
dispersante	4,082kg (9 lb)	4,082kg (9 lb)	3,628kg (8 lb)	1,814kg (4 lb)
TiO ₂	118,251kg (260,7 lb)	51,709kg (114 lb)	15,875kg (35 lb)	
microesferas de cerámica				
antiespumante	0,226kg (0,5 lb)	0,113kg (0,25 lb)	0,113kg (0,25 lb)	0,226kg (0,5 lb)
Tensoactivo	1,814kg (4 lb)	1,814kg (4 lb)	1,814kg (4 lb)	1,814kg (4 lb)

ES 2 929 754 T3

Ejemplo 8	Mate	Mate	Mate	Mate
	1 Base	2 Base	3 Base	4 Base
Cera HDPE 1				
Cera HDPE 2				
Cera HDPE 3	13,607kg (30 lb)	13,607kg (30 lb)	13,607kg (30 lb)	13,607kg (30 lb)
Cera PE 4	4,535kg (10 lb)	9,071kg (20 lb)	9,071kg (20 lb)	9,071kg (20 lb)
AGUA	2,28kg (5,028 lb)	2,28kg (5,028 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)
látex con semillas de cera	165,561kg (365 lb)	143,788kg (317 lb)	231,032kg (509,34 lb)	231,032kg (509,34 lb)
resina de PU	77,11kg (170 lb)	107,138kg (236,2 lb)		
Amoníaco	0,635kg (1,4 lb)	0,725kg (1,6 lb)	1,088kg (2,4 lb)	1,224kg (2,7 lb)
tensioactivo aniónico	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)	0,907kg (2 lb)
auxiliar de coalescencia	9,525kg (21 lb)	9,071kg (20 lb)	6,803kg (15 lb)	6,803kg (15 lb)
AGUA	13,596kg (29,976 lb)	16,138kg (35,579 lb)	10,341kg (22,8 lb)	11,203kg (24,7 lb)
antiespumante	0,907kg (2 lb)	0,068kg (0,15 lb)	0,453kg (1 lb)	0,907kg (2 lb)
modificador reológico 1	6,803kg (15 lb)	6,803kg (15 lb)	4,082kg (9 lb)	3,628kg (8 lb)
modificador reológico 2	1,133kg (2,5 lb)	1,133kg (2,5 lb)		
modificador reológico 3 o espesante asociativo	0,861kg (1,9 lb)	3,039kg (6,7 lb)	4,399kg (9,7 lb)	4,762kg (10,5 lb)
antiespumante	1,814kg (4 lb)	1,814kg (4 lb)	1,814kg (4 lb)	3,628kg (8 lb)
AGUA			49,647kg (109,454 lb)	42,601kg (93,921 lb)
P.G./FLOTADOR DE AGUA	6,108kg (13,466 lb)	6,207kg (13,686 lb)	6,523kg (14,382 lb)	6,635kg (14,628 lb)
Peso total (libras)	476,484kg (1050,47 lb)	426,237kg (939,693 lb)	399,762kg (881,326 lb)	387,498kg (854,289 lb)
Cera total	15,195kg (33,5 lb)	16,782kg (37 lb)	16,782kg (37 lb)	16,782kg (37 lb)
% en peso de cera	3,19%	3,94%	4,20%	4,33%
Pigmento/Cera	7,78	3,08	0,95	0,00
Cera con semilla	17,38	15,85	33,96	33,96
látex/ auxiliar de coalescencia				
Látex con semillas de cera/PU	2,15	1,34		
% de sólidos totales (peso/vol.)	51,6/39,4	42,4/35,2	37,3/34,6	34,9/34,1

Como se muestra en los Ejemplos 6-8, el acabado mate tiene mayor % en peso de cera, especialmente en 2-Base a 4-Base, que están por encima del 9% en peso. En general, el porcentaje en peso de cera en los tres acabados es del 3,19 % al 9,64 %. El rango preferido de % en peso de cera es de aproximadamente 2% a aproximadamente 12%, más preferiblemente de aproximadamente 3% a aproximadamente 10%, y más preferiblemente de aproximadamente 3% a aproximadamente 7%.

El rango preferido de proporciones de pigmento opacificante/cera es de menos de 8 y puede ser cero, más preferiblemente menos de 6. El rango preferido de látex con semilla de cera a auxiliar de coalescencia es de aproximadamente 15 a 35, y dos proporciones cualesquiera discutidas aquí pueden formar un rango para las proporciones de látex con semilla de cera a auxiliar de coalescencia. Cuando se utilizan resinas de PU con la cera con semilla, el rango de proporciones de látex de cera con semilla/resina de PU es preferiblemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,5, más preferiblemente de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 2,25, y cualquiera de las dos proporciones discutidas en este documento puede formar un rango para las proporciones de látex con semilla de cera a resina de PU.

V. Composición adicional de pintura antidescascarillado

Todos los valores en el siguiente ejemplo son pesos en libras (lbs.), excepto las proporciones y los porcentajes informados en la parte inferior de cada gráfico.

5

Ejemplo 9. Composición de pintura de baja cera

AGUA	40,823kg (90 lb)
antimicrobiano	1,133kg (2,5 lb)
mildicida	0,566kg (1,25 lb)
Amino alcohol neutralizante	0,453kg (1 lb)
dispersante	6,35kg (14 lb)
TiO ₂	115,212kg (254 lb)
Caolín 1	11,339kg (25 lb)
Caolín 2	6,803kg (15 lb)
antiespumante	0,226kg (0,5 lb)
Tensoactivo	2,267kg (5 lb)
Tensoactivo iónico	0,907kg (2 lb)
Dispersión de cera PE (35 % de cera sólida)	4,535kg (10 lb)
AGUA	11,339kg (25 lb)
	0kg (0 lb)
látex con semillas de cera	196,817kg (433,909 lb)
amoníaco	0kg (0,001 lb)
resina de silicona acuosa	18,143kg (40 lb)
pigmento sintético	18,143kg (40 lb)
auxiliar de coalescencia	13,607kg (30 lb)
AGUA	9,071kg (20 lb)
fluorotensoactivo	0,68kg (1,5 lb)
modificador reológico 1	5,896kg (13 lb)
modificador reológico 2	1,133kg (2,5 lb)
modificador reológico 3	2,267kg (5 lb)
antiespumante	1,36kg (3 lb)
AGUA	12,544kg (27,656 lb)
P.G./FLOTADOR DE AGUA	13,258
TOTAL	1075,074
% en peso de cera	0,33%
% de sólidos totales (peso/vol.)	52,3/40,0

10 El porcentaje en peso de cera en el ejemplo 9 es 0,33 %, que es bajo y es similar al del ejemplo 5, que tiene un 1,04 % en peso de cera. Las composiciones de pintura con bajo contenido de cera tienen preferiblemente aproximadamente 2,0% en peso de cera o menos o preferiblemente 1,75 o 1,5% en peso. % de cera o menos, preferiblemente con aproximadamente 1,25 o 1,0 % en peso o menos, o 0,5% o menos, pero más de 0,25% en peso. Los experimentos han demostrado que el porcentaje de cera más bajo en combinación con una auxiliar de coalescencia relativamente alta de al menos 2,8% en peso por ejemplo 13,6 kg/487,61kg (30 lbs./1075 lbs.) o al menos 2,5 % en peso, preferiblemente al menos 3,0 % en peso o al menos 3,5%, pero menos de 5% puede proporcionar una composición de pintura con propiedad antidescascarillado.

15 En el ejemplo 9, la proporción en peso de pigmento a cera es de aproximadamente 72,6; la proporción en peso de látex con semilla a pigmento diluyente sintético es de aproximadamente 10,85; la proporción en peso de látex con semilla de cera a auxiliar de coalescencia es de aproximadamente 14,46.

20

Los rangos de estas proporciones para composiciones de pintura que tienen bajo peso de cera. %, es decir, los ejemplos 5 y 9, son como sigue. El rango de proporciones en peso de pigmento a cera es de aproximadamente 8:1 a 72,6; el intervalo de proporciones en peso de látex con semilla de cera a pigmento extensor sintético es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 12:1; la proporción en peso de látex con semilla de cera a auxiliar de coalescencia es de aproximadamente 14:1 a aproximadamente 17:1.

VI. Aditivos para composiciones de pintura.

Las composiciones de pintura inventivas discutidas aquí se curan por evaporación, coalescencia y/o reacción después de que la pintura o las composiciones para arquitectura se aplican sobre un sustrato sin necesidad de curado con calor o UV.

La composición para arquitectura de la invención puede incluir un pigmento opacificante, tal como dióxido de titanio y/o pigmentos de color, y en las pinturas de 4 bases se pueden omitir los pigmentos opacificantes. Los aditivos, tales como conservantes antimicrobianos, milducida, dispersantes, tensioactivos, antiespumantes, auxiliares de coalescencia, etc., discutidos anteriormente en relación con la fabricación del látex con semillas de cera en la patente '995, pueden usarse en las composiciones para arquitectura inventivas.

Los ejemplos de modificadores de reología útiles en las composiciones de pintura pueden incluir, entre otros, los disponibles comercialmente de Rohm & Haas (ahora Dow Chemical Company) con el nombre comercial Acrysol™, como RM-242, RM-8W, RM-825, RM-5000, RM-2020 NPR y RM-825, Natrasol™ y Aquaflow™ de Aqualon Division of Hercules Inc. y UCAR Polyphobe™ de Dow.

Si bien por lo general varios pigmentos/colorantes están presentes en los látex de uso final que se usarán en aplicaciones de pintura o revestimiento para arquitectura, a veces solo se agrega un pigmento blanco, como un óxido de zinc y/o un óxido de titanio, en las primeras etapas de la formación de la composición de pintura (por ejemplo, en la composición base). En tal caso, cualquier otro pigmento/colorante deseado de varios colores (incluido más pigmento blanco) se puede agregar opcionalmente en las últimas etapas de la formación de la composición de pintura o después de ella. Los ejemplos de pigmentos/colorantes útiles según la invención pueden incluir, entre otros, negro de humo, negro de óxido de hierro, amarillo de óxido de hierro, rojo de óxido de hierro, marrón de óxido de hierro, pigmentos rojos orgánicos, incluidos rojo de quinacridona y pigmentos metalizados y rojos azo no metalizados (por ejemplo, litoles, litol rubina, rojo de toluidina, rojo de naftol), azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, amarillo de mono o diarilida, amarillo de bencimidazolona, amarillo heterocíclico, naranja DAN, magenta de quinacridona, violeta de quinacridona y similares, y cualquier combinación de los mismos. Estos ejemplos de pigmentos de color se pueden agregar como polvos, pero se pueden agregar más convenientemente como dispersiones acuosas a las composiciones de pintura.

Adicional o alternativamente, se pueden agregar pigmentos/colorantes extensores. Los ejemplos de pigmentos/colorantes extensores útiles en las composiciones de pintura según la invención pueden incluir, entre otros, sílice, silicatos, carbonatos tales como carbonatos de calcio y similares, y combinaciones de los mismos. Las microesferas cerámicas también se pueden incluir como extensor o como pigmento. Las microesferas cerámicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, Zeospheres, tales como Zeospheres W-410.

Las pinturas de la presente invención pueden incluir además otros aditivos, como emulsionantes, auxiliares de coalescencia, espesantes o modificadores de la reología, aditivos de congelación y descongelación, humectantes, agentes humectantes, colorantes, ceras, protectores contra los rayos ultravioleta y antioxidantes, siempre que no afecte negativamente el rendimiento del revestimiento para arquitectura ni las propiedades de la película seca.

En una realización, como se discutió anteriormente, una composición de pintura contiene el polímero de látex híbrido o el látex con semilla de cera, que contiene un monómero entrecruzable, como un "ceto", un carbonilo o un grupo anhídrido, la composición de pintura contiene un entrecruzante que entrecruza los grupos "ceto", carbonilo, anhídrido en el polímero híbrido durante y después de que se seque la pintura. Ejemplos de monómeros reticulables son metilvinilcetona, etilvinilcetona, butilvinilcetona (met)acroleína, crotonaldehído, diacetona(met)acrilamida, diacetona(met)acrilato y ésteres mixtos de dioles alifáticos con ácido (met)acrílico y ácido acetoacético, diacetona(met)acrilamida, diacetona(met)acrilato, metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) y diacetona(met)acrilamida (DAAM), anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y similares; ejemplos de un agente de reticulación en la composición de pintura son derivados de hidrazina, dihidrazidas de ácido dicarboxílico saturado C2-C18 tales como dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido malónico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebácico y similares; dihidrazidas de ácido dicarboxílico insaturado monoolefínico tales como dihidrazida de ácido maleico, dihidrazida de ácido fumárico, dihidrazida de ácido itacónico y similares; dihidrazida de ácido tereftálico o dihidrazida de ácido isoftálico; ácido piromelítico dihidrazida, trihidrazida o tetrahidrazida; nitrotrihidrazida, trihidrazida de ácido cítrico, trihidrazida de 1,2,4-benceno, tetrahidrazida de ácido etilendiaminotetraacético, tetrahidrazida de ácido 1,4,5,8-naftoico; hidrazidas polifuncionales, hidrazinas, semicarbazidas y similares.

En otra realización, se puede formular una composición de pintura que contiene el polímero de látex híbrido de la presente invención de acuerdo con el siguiente método sin limitar el orden de adición de cada ingrediente. En primer lugar, se forma una composición de dispersión de pigmento, o molido, mediante: la combinación de agua, un disolvente orgánico opcional,

un dispersante, un ajustador de pH, un tensioactivo, un antiespumante, un pigmento/colorante y un biocida y/o conservante; agitar y, opcionalmente, triturar durante un período de tiempo para mezclar suficientemente los ingredientes; y, sin dejar de remover y/o triturar, añadir más agua. A esta composición de dispersión de pigmento se puede añadir un polímero de látex híbrido de la invención, seguido de un ajustador de pH, si se desea, y una composición de aditivo de rendimiento opcional, tal como, sin limitación, un tensioactivo y un antiespumante. Puede añadirse un auxiliar de coalescencia. Luego, se pueden agregar uno o más modificadores de reología, que incluyen opcionalmente agua y un ajustador de pH, formando la composición de pintura. También se pueden agregar pigmentos/colorantes adicionales, si se desea para sombrear.

10 VII. Pruebas de resistencia a los raspones

Según el conocimiento de los presentes inventores, no existe una prueba o procedimiento uniformemente aceptado para determinar la resistencia de una superficie pintada a los raspones o la capacidad para lavar tales marcas de raspones. La norma ASTM F2497 está dirigida específicamente a la resistencia a la abrasión y raspones de los medios de inyección de tinta. La norma ASTM D5264 está dirigida a la resistencia a la abrasión de los materiales impresos. La patente número 15 US 7.291.676 describe una prueba de raspones para un disco de plástico de 2 mm de espesor y 10 cm de diámetro. Ninguno de estos procedimientos es adaptable para probar la capacidad de las composiciones de pintura para resistir los raspones. Los presentes inventores proponen un procedimiento de prueba de raspones que se describe a continuación.

20 Procedimiento de prueba de raspones interno. El propósito de este procedimiento es probar la resistencia de los raspones en una película de pintura y determinar qué tan bien se lavaría una marca de raspones, si existe. Raspar o raspado se define como descarapelar o cepillar una superficie, por ejemplo, superficie pintada, por un objeto, como un zapato, muebles, etc. El raspado también incluye marcas hechas al raspar o rozar una superficie con un objeto. Como se ilustra en la Figura 5A, un brazo de péndulo gira en el extremo superior hacia la superficie de una mesa y tiene un tacón negro unido al extremo libre, como se muestra mejor en la Figura 5B. El brazo del péndulo está dimensionado y tiene el tamaño para oscilar de modo que el tacón negro haga contacto con el panel pintado pegado con cinta adhesiva en el piso de 25 abajo, mientras el brazo del péndulo se balancea a través del panel. El brazo del péndulo puede iniciar la oscilación en un número de alturas verticales por encima del panel pintado, por ejemplo, 30,48 cm (12 pulgadas), 15,24 cm (6 pulgadas) o 7,62 cm (3 pulgadas). Cada altura vertical representa un nivel de energía cinética/potencial diferente y una cantidad de impulso/fuerza que se refleja en el panel pintado, como se muestra en la Figura 5C. Un bloque, que se muestra en las 30 Figuras 5A y B, que representa la(s) altura(s) vertical(es), sostiene el extremo libre del brazo del péndulo y se retira para iniciar la oscilación. Las marcas de raspones en el panel se muestran en la Figura 5D.

Este procedimiento de prueba interna incluye los pasos de

- 35 1) Haga un estirado hacia abajo a lo largo de un panel de limpieza largo y blanco usando una barra de estirado con espacio de 7 mil.
- 2) Coloque el panel en la cámara de temperatura/humedad constante para curar durante la noche u otro período de tiempo predeterminado.
- 40 3) Lije ligeramente el tacón negro unido al péndulo.
- 4) Pegue el panel al piso.
- 5) Apoye la parte inferior de la goma negra en el bloque de 30,48 cm (12 pulgadas).
- 6) Suelte el bloque para permitir que el péndulo oscile y marque el panel.
- 7) Saque el brazo del péndulo para liberarlo del panel.
- 45 8) Mueva el panel a 5,08 cm (2 pulgadas) de la pared y vuelva a pegar.
- 9) Apoye la parte inferior de la goma negra en el bloque de 15,24 cm (6 pulgadas).
- 10) Suelte el bloque para permitir que el péndulo oscile y marque el panel.
- 11) Saque el brazo del péndulo para liberarlo del panel.
- 12) Mueva el panel 5,08 cm (2 pulgadas) más lejos de la pared y vuelva a pegar.
- 50 13) Apoye la parte inferior de la goma negra en el bloque de 7,62 cm (3 pulgadas).
- 14) Suelte el bloque para permitir que el péndulo oscile y marque el panel.
- 15) Saque el brazo del péndulo para liberarlo del panel.
- 16) Dé la vuelta al panel y repita los pasos 4) al 15) para que haya dos conjuntos de marcas en el panel.
- 17) Corte el panel por la mitad para que cada mitad tenga una marca de 7,62, 15,24 y 30,48 cm (3, 6 y 12 pulgadas).
- 55 18) Asegúrese de marcar debajo de cada rasguño a qué altura se soltó el péndulo.
- 19) Tome uno de los paneles y realice un procedimiento de limpieza: (500 ciclos con esponja y solución de limpieza - 0,25 % de limpiador de fosfato trisódico (TSP), 0,5 % de detergente no iónico, no desnaturalizante - octilfenoxipolietoxietanol, disponible comercialmente como Igepal CO-630).
- 20) Deje secar durante la noche.
- 60 21) Antes de leer el panel del Spectro i5 (espectrofotómetro), cambie la apertura a 10 mm.
- 22) calibre según las instrucciones.
- 23) Abra la plantilla de lectura de color.
- 24) Primero lea el panel que no se limpió.
- 25) Mida el estándar en la parte sin raspaduras del panel. Sin embargo, asegúrese de que esté en línea con las marcas de raspones.
- 65 26) Mida el área de prueba de raspones de 7,62 cm (3 pulgadas), informe el cambio en las diferencias de color (ΔE).

27) Mida el área de prueba de raspones de 15,24 cm (6 pulgadas) y también de raspones de 30,48 cm (12 pulgadas) e informe ΔE para cada uno.

28) Una vez terminado, lea también el panel que se limpió y registre ΔE para cada marca de raspones que se limpió.

29) Un ΔE de menos de aproximadamente 2,0, preferiblemente 1,0, más preferiblemente 0,5 puede considerarse aceptable.

30) Una comparación relativa de ΔE a alturas de raspones similares puede diferenciar las muestras.

10 Como se discutió en la solicitud de patente de titularidad común publicada en los EE. UU. Núm. 2017/0088723-A1, los colores están lo suficientemente cerca entre sí para ser del mismo color para las personas cuando las diferencias de color (ΔE) entre ellos son menores o iguales a aproximadamente 2,0 unidades CIEDE2000, preferiblemente menos de aproximadamente 1,0 unidades CIEDE2000 o menos de aproximadamente 0,5 unidades CIEDE2000. Los experimentos han demostrado que los ojos humanos no deberían poder distinguir los colores o apenas pueden distinguir los colores que están dentro de 2,0 unidades de diferencia de color CIEDE2000 entre sí.

15 Para las marcas de raspones, que son más oscuras y se pueden detectar más fácilmente en una superficie de pintura más clara, el ojo humano no debe poder distinguir los raspones que están dentro de 1,0 unidades CIEDE2000 de diferencia de color entre sí, y ΔE de menos de 2,0 unidades CIEDE2000 o menos de 1,5 CIEDE2000 puede considerarse aceptable.

20 El valor de ΔE se calcula utilizando una fórmula de diferencia de color, como la fórmula de diferencia de color CIEDE2000 para un observador estándar de 10°. La fórmula de diferencia de color CIEDE2000 se establece en G. Sharma, W. Wu y E. Dalal, "The CIEDE2000 Color-Difference Formula: Notas de implementación, datos de prueba complementarios y observaciones matemáticas", Color Res. aplicación 30: págs. 21-30, febrero de 2005. Como se señaló en el artículo de Sharma, los valores de diferencia color CIEDE2000 se calculan mediante una metodología que transforma los valores CIELAB medidos en CIE L*C*h (luminosidad, croma, matiz) valores del espacio de color. La ecuación de diferencia de color CIEDE2000 comprende factores de ponderación k_L , k_C y k_H para la diferencia métrica de luminosidad, diferencia métrica de croma y diferencia métrica de matiz, que en la presente invención son 1, 1, 1, respectivamente. Otras ecuaciones de diferencia de color adecuadas incluyen las ecuaciones de diferencia de color CIELUV, CIELAB y CIE94.

30 Por lo tanto, si las marcas de raspones miden menos de 1,0 unidades CIEDE2000, es probable que los observadores humanos no las noten. Además, si después de la limpieza como se describe en la prueba interna anterior o con limpiadores domésticos, el ΔE es inferior a 1,0 unidades CIEDE2000, es poco probable que las superficies limpiadas presenten marcas de raspones perceptibles por los observadores humanos.

35 Como se indicó anteriormente, puede ser aceptable un ΔE inferior a 2,0 CIEDE2000 o 1,5 CIEDE2000 antes de la limpieza.

40 Se realizaron pruebas de resistencia a los raspones para la base pastel (1-Base) para las pinturas inventivas mostradas en los **ejemplos** 6-8 a la altura vertical más alta de 30,48 cm (12 pulgadas), que representa el nivel de energía cinética/potencial más alto. Como se muestra a continuación, las marcas en las películas de pintura cáscara de huevo y satinada están por debajo de ΔE de 2,0, un nivel que es probable que perciban las personas. La marca en el acabado mate se limpió fácilmente para estar por debajo de este nivel.

	ΔE (unidades CIE2000)		
	Ejemplo 6 , 1-Base, mate	Ejemplo 7 , 1 -Base, cáscara de huevo	Ejemplo 8 , 1-Base, satinado
Sin limpiar/ 30,48 cm (12" de altura)	9,64	1,71	1,30
Limpiado/30,48 cm (12" Altura)	0,78	0,38	0,29

45 De las dos marcas descubiertas en la segunda prueba de campo de la tienda de ropa, discutida anteriormente, la más visible midió 5,06 unidades CIE2000 antes de la limpieza y 0,26 unidades CIE2000 después de limpiar con un producto de limpieza doméstico común. La pintura usada en esta prueba era del **Ejemplo 7**, pintura de 1 base de cáscara de huevo. Se observa que se desconocían las fuerzas aplicadas que hicieron estas dos marcas porque fueron hechas por los clientes de la tienda de ropa durante las rutinas normales. De forma similar, no se midieron las fuerzas aplicadas que hicieron las marcas 14 de raspones en las Figuras 1 y 2, pero son fuerzas que se encuentran en la vida diaria.

50 Si bien es evidente que las realizaciones ilustrativas de la invención descritas en este documento cumplen los objetivos establecidos anteriormente, se aprecia que los expertos en la técnica pueden idear numerosas modificaciones y otras realizaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de revestimiento acuoso para arquitectura que forma una película de pintura, dicha película de pintura es capaz de resistir los raspones o el descascarillado, en donde la composición de revestimiento acuoso para arquitectura comprende:
- un látex con semilla de cera, en donde el látex con semilla de cera comprende un compuesto de cera hidrofóbico atrapado dentro de una matriz polimérica,
un pigmento opacificante opcional,
10 una cera en donde la cera constituye desde 0,25% en peso a 12,0% en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura, en donde cuando la cera constituye desde 0,25% en peso a 2,0 % en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura, la composición de revestimiento acuoso para arquitectura comprende además un auxiliar de coalescencia, en donde el auxiliar de coalescencia constituye desde 2,5% en peso % a 5 % en peso de la composición de revestimiento
15 acuoso para arquitectura en donde la cera tiene un tamaño medio de partícula (mV) de 1 micrómetro (μm) a 25 μm , preferentemente de 3 μm a 22 μm , preferentemente de 5 μm a 20 μm .
- 20 2. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cera constituye desde 2,0 % en peso a 12,0 % en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura.
3. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la cera constituye desde 3,0 % en peso a 10,0 % en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura
- 25 4. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la cera constituye desde 3,0% en peso a 7,0 % en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura
5. La composición para arquitectura de revestimiento acuoso de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende además un auxiliar de coalescencia, en donde un rango de proporciones en peso de látex con semilla de cera a un auxiliar de coalescencia es de 15 a 35.
- 30 6. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además una resina de poliuretano.
- 35 7. La composición para arquitectura de revestimiento acuoso de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende además una resina de poliuretano, en donde un rango de proporciones en peso de látex con semilla de cera a resina de poliuretano es de 1,0 a 2,5.
- 40 8. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el rango de proporciones en peso de látex con semilla de cera a resina de poliuretano es de 1,25 a 2,25.
9. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cera constituye menos del 1,75% en peso, preferiblemente menos del 1,5 % en peso o 1,25 % en peso o menos de 1,0 % en peso o 0,5 % en peso.
- 45 10. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con la reivindicación 1, en donde cuando la cera constituye 0,25 % en peso a 2,0 % en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura, el auxiliar de coalescencia constituye al menos el 2,8% en peso, preferiblemente al menos el 3,0% en peso, preferiblemente al menos 3,5 % en peso.
- 50 11. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cera constituye de 1,04% en peso a 4,77 % en peso de la composición de revestimiento acuoso para arquitectura.
12. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con la reivindicación 11, en donde un rango de proporciones en peso de látex con semilla de cera a resina de poliuretano es $2,17 \pm 10 \%$, preferiblemente $\pm 5 \%$, más preferiblemente $\pm 2,5 \%$.
- 55 13. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende además un pigmento sintético polimérico.
- 60 14. La composición para arquitectura de revestimiento acuoso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde un rango de proporciones en peso de látex con semilla de cera a pigmento sintético polimérico es $12,11 \pm 10 \%$, preferiblemente $\pm 5 \%$, más preferiblemente $\pm 2,5 \%$.
- 65 15. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cera comprende un polvo oxidado de HDPE.

16. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cera comprende una dispersión de cera en agua u otro disolvente.
- 5 17. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el látex con semilla de cera comprende un centro de cera que tiene un peso molecular de 200 a 1000.
- 10 18. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el látex con semilla de cera comprende un polímero de matriz acrílica.
19. La composición de revestimiento para arquitectura acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un pigmento opacificante.
- 15 20. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un pigmento de color o un colorante.
21. La composición de revestimiento acuoso para arquitectura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cera tiene un tamaño medio de partículas (mV) de 6 a 7,5 μm , de 10 a 13 μm y/o de 16 a 19 μm .

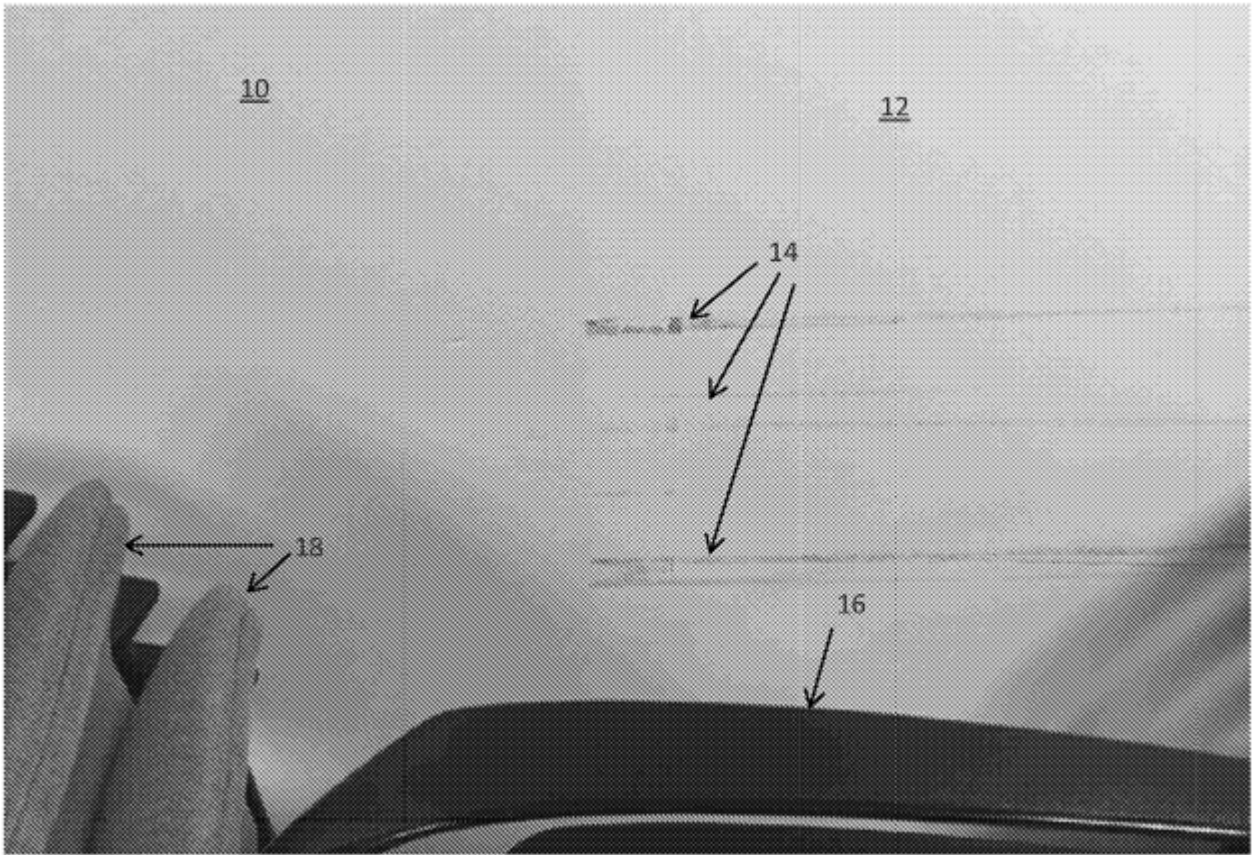


FIGURA 1

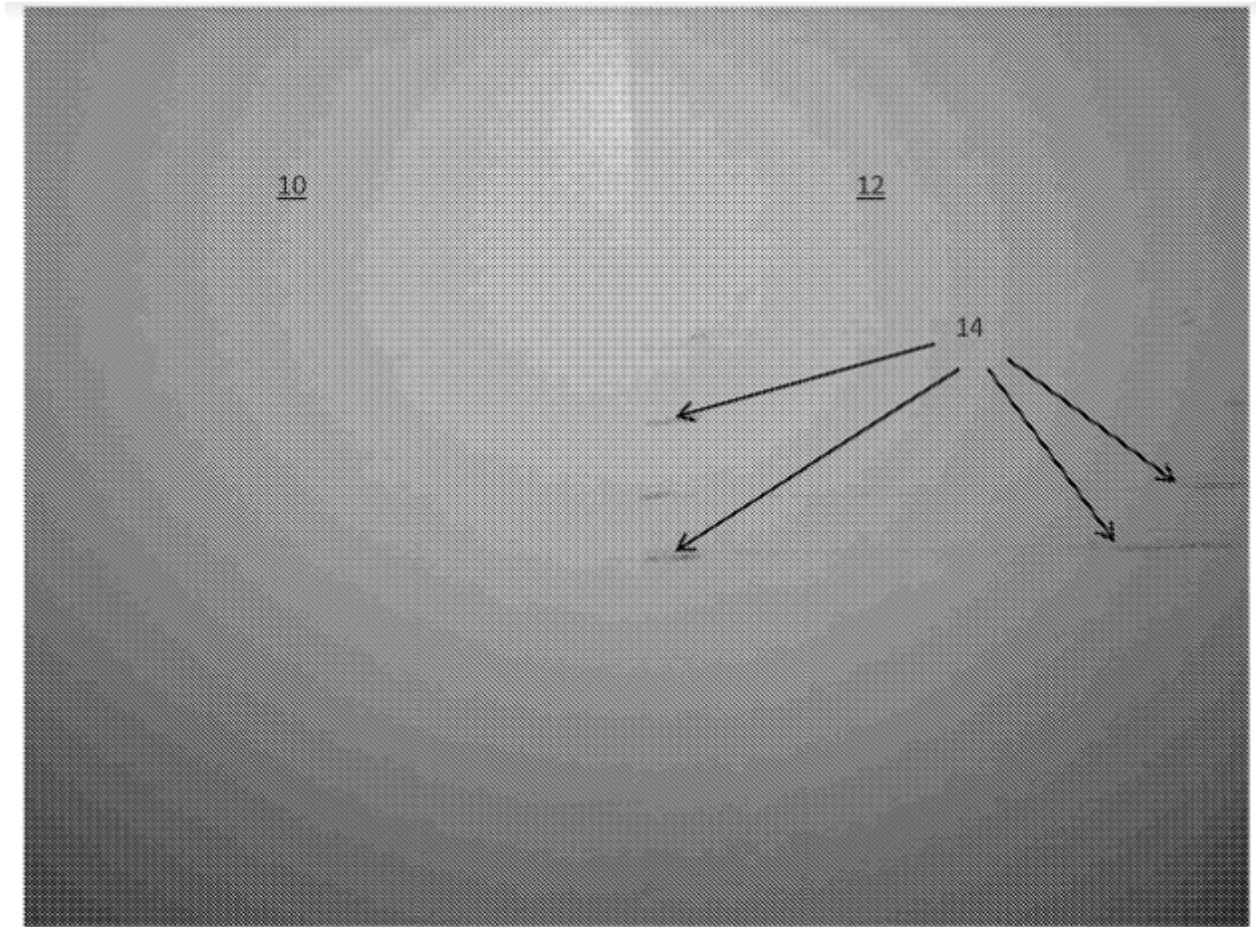
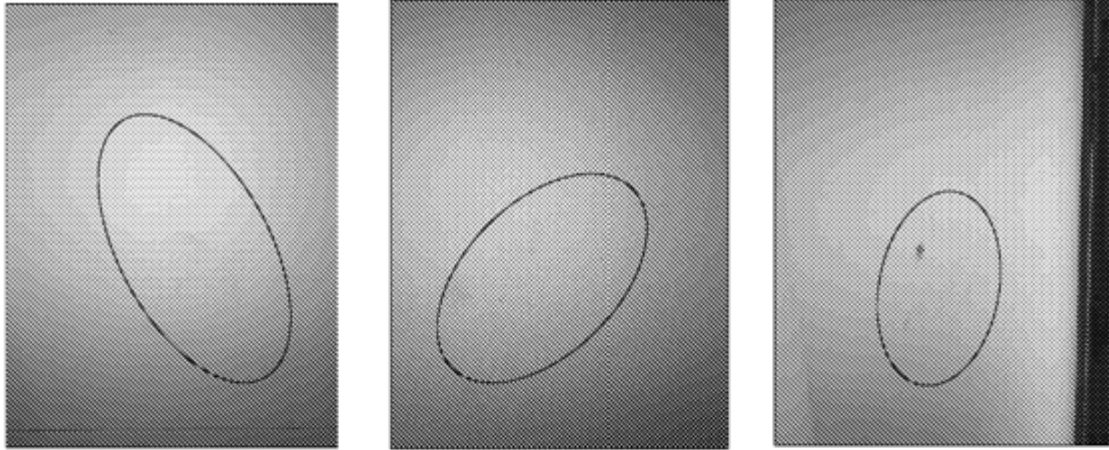
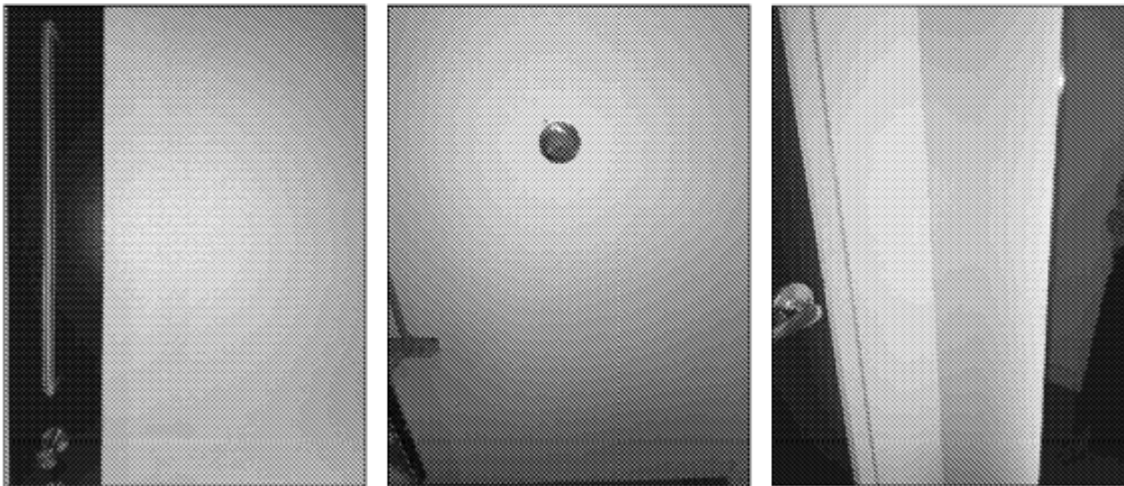


FIGURA 2



FIGURAS 3A, 3B, 3C



FIGURAS 4A, 4B, 4C

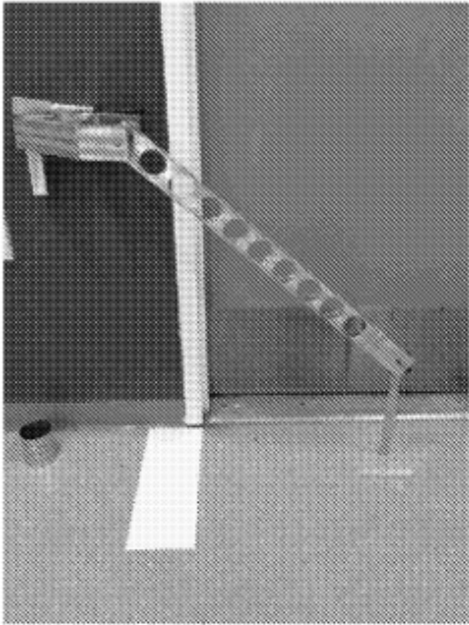


FIGURA 5A

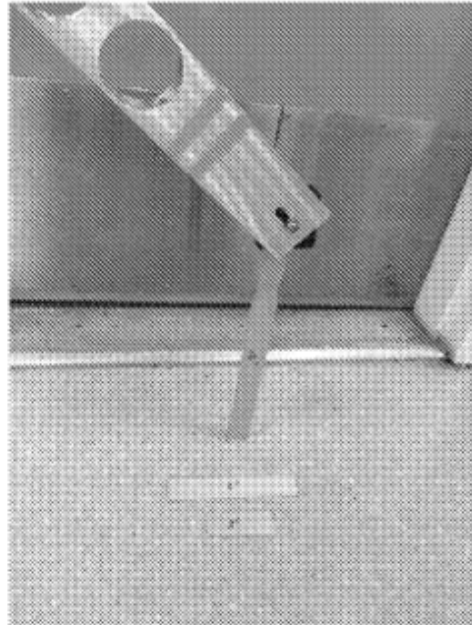


FIGURA 5B

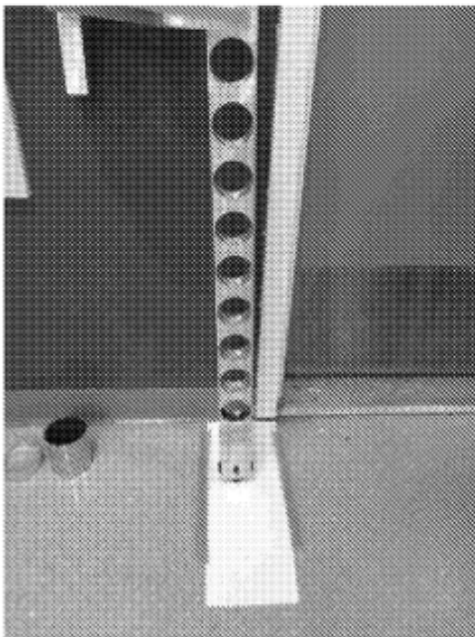


FIGURA 5C

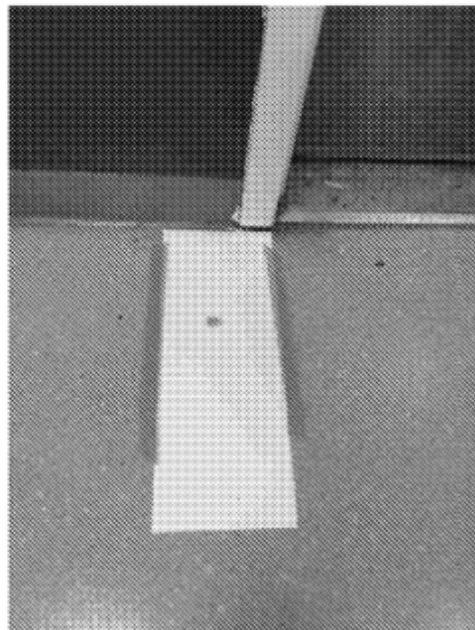


FIGURA 5D