

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Fecha: 2001-08-09 17:34:36 Folios: 182 acción
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE 2000-3

1	SOLICITUD DE: ☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad	
2 SOLICITANTES (71)	Nombres: Edwin Hugh NUNGESSER, John Michael FRIEL, Joseph David TANZER y Jerry William WASHEL. Direcciones: 1- 12 Brownstone Drive, Horsham, Pennsylvania 19044, 2- 341 Beech Street, Warminster, Pennsylvania 18974, 3- 410 Madison Avenue, Fort Washington, Pennsylvania 19034. 4- 594 Quarry Road, Harleysville, Pennsylvania 19438, Estados Unidos de América, respectivamente. Teléfono: 546 09 70 E-mail: clientes@camyp.com Fax: 249 40 70	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO (74)	Nombre: Emilio FERRERO Dirección: Carrera 4ª No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 E-mail: cavelier@cavelier.com Fax: 217 92 11 Domicilio: Bogotá, Colombia	IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: <u>438.019</u> TP <u>31.929</u>
4 INVENTOR(ES) (72)	Nombre:, 1- Edwin Hugh NUNGESSER 12 Brownstone Drive, Horsham, Pennsylvania 19044, 2- John Michael FRIEL - 341 Beech Street, Warminster, Pennsylvania 18974, 3- Joseph David TANZER 410 Madison Avenue, Fort Washington, Pennsylvania 19034. 4- Jerry William WASHEL 594 Quarry Road, Harleysville, Pennsylvania 19438, Estados Unidos de América, respectivamente.	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: _____
5 TITULO (54) MEZCLAS ESTABLES QUE CONTIENEN PIGMENTOS OPACIFICANTES		
6 Clasificación Internacional (51)		

7	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
		US. Prov. US.	10 de noviembre de 2000 16 de febrero de 2001	60/247.639 09/785.376

8 Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los
6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses ☒ Otro ☐

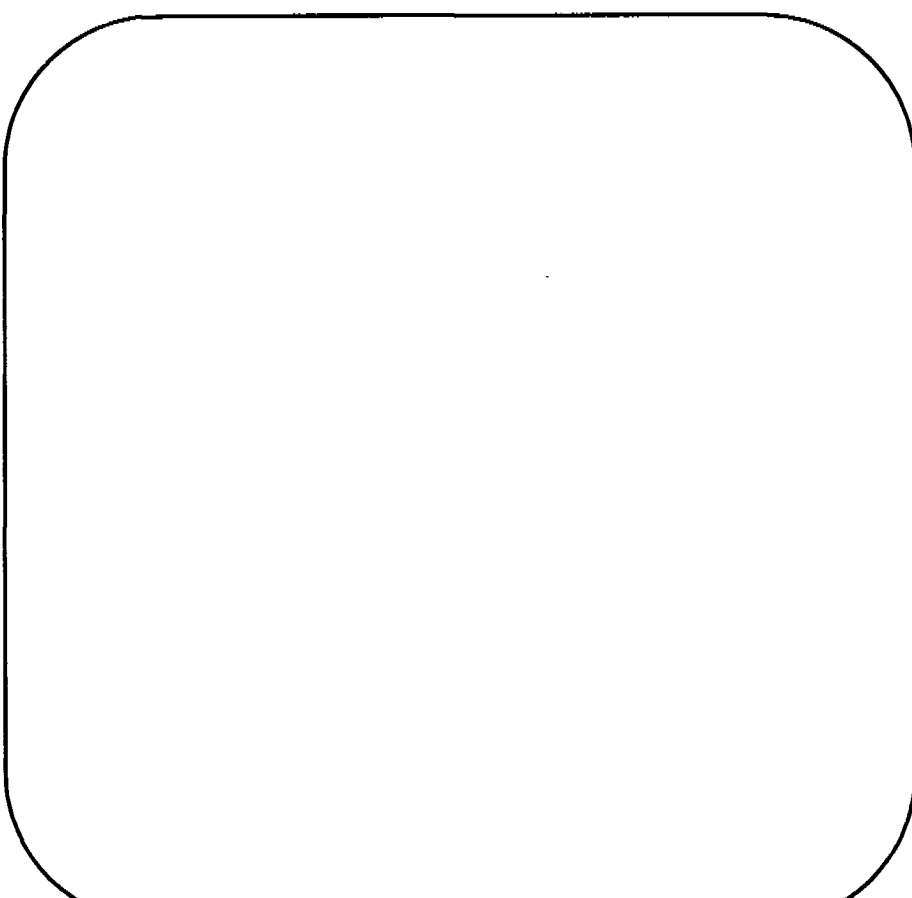
9 Comprobante de pago No. 01-45.994 por \$ 356.640.00 Fecha: 27 de julio de 2001
Comprobante de pago No. 01-45.969 por \$ 100.000.00 Fecha: 27 de julio de 2001
Comprobante de pago No. 01-45.970 por \$ 100.000.00 Fecha: 27 de julio de 2001

10 **ANEXOS**

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso (4 poderes)
- ☒ Copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☒ Descripción de la invención
- ☒ Una o más reivindicaciones
- ☐ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12.

USA Nos.
1) 60/247.639
2) 09/785.376

11 **FIGURA CARACTERISTICA:**



12

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA:

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página

4

MEZCLAS ESTABLES QUE CONTIENEN PIGMENTOS OPACIFICANTES

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con mezclas estables que contienen pigmentos opacificantes y más específicamente, con mezclas estables que contienen combinaciones seleccionadas y niveles de dióxido de titanio, un espesante y un dispersante para uso en la elaboración de pinturas y otros productos finales.

DESCRIPCION DE LA TECNICA RELACIONADA

En las solicitudes de patentes provisionales estadounidenses series No. 60/183,655; 60/183,656; y 60/247,639; se describen prepinturas y un método para elaboración de prepinturas provenientes de estas prepinturas. Una de las prepinturas es una mezcla que comprende al menos un pigmento opacificante, típicamente dióxido de titanio. Las otras dos prepinturas pueden contener o un pigmento extendedor o/y un ligador

polimérico en emulsión. Un requisito clave para estas prepinturas es su compatibilidad de una con la otra de tal forma que ellas se puedan mezclar una con la otra en varias proporciones, para hacer, al menos una línea de pintura. Otros requerimientos clave es que las prepinturas, si comprenden un pigmento opacificante, un pigmento extendedor, o un ligador polimérico en emulsión, sean estables de tal forma que las prepinturas se puedan preparar, embarcar, y almacenar sin falla, por ejemplo, falla al no exhibir homogeneidad, sinéresis, asentamiento, gelificación y/o cambios de viscosidad.

Con respecto a las coyunturas que contienen un pigmento opacificante, la estabilidad puede ser un problema serio. Esto es especialmente cierto cuando uno considera que aún las mejores lechadas comercialmente disponibles de dióxido de titanio muestran alguna sinéresis (>2% en volumen mediante inspección visual) al almacenamiento y deben ser agitadas vigorosamente y durante una considerable longitud de tiempo antes de uso.

De esta manera, se necesitan mezclas estables que contengan combinaciones específicas y niveles de dióxido

de titanio. Espesantes y dispersantes que se puedan emplear inter alia, como prepinturas en un método de elaboración de pinturas o como componentes convencionales en otros usos finales en donde los pigmentos opacificantes se emplean incluyendo los recubrimientos, impregnantes, tintas, artes gráficas, papeles, textiles, carafateados, charnecas, adhesivos, sellantes, productos de construcción y cuero.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se proporcionan varias mezclas opacificantes fluidas basadas en dióxido de titanio. Algunas de las mezclas son estables y no requieren mezcla, otras son estables con requisito de mezcla ocasional, y otras son estables con requisito de mezcla constante.

Como se utiliza aquí para todas las mezclas "lbs/100 galones" está basado en el peso del material seco a menos que se establezca otra cosa.

Las siguientes mezclas son estables y no requieren mezcla cuando se formulan como se describe adelante.

La mezcla es una mezcla de pigmento opacificante fluido que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal
- b) aproximadamente 0,2 a 20 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno modificado hidrofóbicamente (HEUR) seleccionado del grupo que consiste de:
 - i) un HEUR que tiene un C_4-C_{12} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000;
 - ii) un HEUR que tiene un C_6-C_{30} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000; y
 - iii) combinaciones de estos;
- c) aproximadamente 1,5 a aproximadamente 16 lbs/100 galones de al menos un dispersante seleccionado

del grupo que consiste de un copolímero de ácido maléico/diisobutileno un copolímero de dibutilmetacrilato/ácido metacrílico, y un copolímero de ácido acrílico-hidroxipropil acrilato;

La mezcla 2 es una mezcla de pigmento opacificante fluido que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio interior;
- b) aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5 lbs/100 galones de al menos un espesante en emulsión hinchable en álcali o soluble en álcali hidrofóbicamente modificado (HASE) que tiene un C_6-C_{22} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000; y
- c) aproximadamente 1,8 a aproximadamente 23 lbs/100 galones de al menos un dispersante seleccionado de un grupo que consiste de copolímero de ácido

maléico/diisobutileno, un copolímero de
butilmetacrilato/ácido metacrílico, y un
copolímero de ácido acrílico-
hidroxipropilacrilato;

La mezcla 3 es una mezcla de pigmento opacificante
fluido que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500
lbs/100 galones de al menos un dióxido de
titanio grado interior;
- b) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 lbs/100
galones de al menos un espesante de
hidroxialquilo celulosa que tiene un peso
molecular de aproximadamente 10.000 a
aproximadamente 10.000.000; y
- c) aproximadamente 1,8 a aproximadamente 23 lbs/100
galones de al menos un dispersante de ácido
poliacrílico.

La mezcla 4 es una mezcla de pigmento opacificante
fluida que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 2 a aproximadamente 6 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000; y
- c) aproximadamente 1,8 a aproximadamente 23 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido poliacrílico.

La mezcla 5 es una mezcla de pigmento opacificante que contiene:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;

- b) aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000;
- c) aproximadamente 2 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HEUR) que tiene un C₄-C₃₀ hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000; y
- d) aproximadamente 3,0 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de copolímero de ácido maléico/diisobutileno.

La mezcla 6 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;

- b) aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 lbs /100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificada que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000;
- c) aproximadamente 2 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HEUR) que tiene un C₄-C₂₀ hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000; y
- d) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido acrílico-hidroxipropilacrilato.

Las siguientes mezclas son estables con requisito ocasional de mezcla.

La mezcla 7 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 1 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquil celulosa que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000 o un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000;
- c) opcionalmente, aproximadamente 2 a aproximadamente 12 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HEUR) que tiene un C₄-C₃₀ hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000 o a al menos un espesante de arcilla; y

OK
94

- d) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido acrílico/hidroxipropilacrilato.

La mezcla 8 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que contiene:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 3 a aproximadamente 5 lbs/100 galones de al menos un espesante de emulsión hinchable en álcali o soluble álcali hidrofóbicamente modificado (HASE) que tiene un C₁₀-C₂₂ hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000; y
- c) aproximadamente 1,2 a aproximadamente 45 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido poliacrílico;

15

Las siguientes mezclas con requisito de mezcla constante. Ella se formula como se describe adelante.

La mezcla 9 es una mezcla de pigmento opacificante fluido que contiene:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000 o aproximadamente 0,5 o aproximadamente 10 lbs/100 galones de un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de 10.000 a aproximadamente 10.000.000; y
- c) aproximadamente 1,2 a aproximadamente 18 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido maléico/diisobutileno.

La mezcla 10 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que contiene:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 lbs/100 galones de al menos un espesante de emulsión soluble en álcali o hinchable en álcali hidrofóbicamente modificado (HASE) que tiene un C_6-C_{22} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000; y
- c) aproximadamente 0,6 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido acrílico/hidroxipropilacrilato.

La mezcla 11 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que contiene:

17

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 lbs/100 galones de al menos un espesante soluble en álcali o hinchable con álcali hidrofóbicamente modificado (HASE) que tiene un C₆-C₂₂ hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000; y
- c) aproximadamente 0,6 a aproximadamente 45 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido maléico/diisobutileno.

La mezcla 12 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que contiene:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado interior;
- b) aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de

uretano óxido de etileno hidrofóticamente modificado (HEUR) seleccionado del grupo que consiste de:

- i) un (HEUR) que tiene un C_4-C_{12} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000;
 - ii) un (HEUR) que tiene un C_6-C_{30} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000; y
 - iii) combinaciones de estas; y
- c) aproximadamente 1,2 a aproximadamente 8 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido maléico/diisobutileno.

Todas las mezclas anteriores tiene una concentración en volumen de pigmento de óxido de titanio (TiO_2) (PVC) de aproximadamente 40 a 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio (TiO_2) de al menos aproximadamente 15%, una viscosidad Stormer de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 KU.

Todas las mezclas contienen agua y pueden contener aditivos opcionales seleccionados del grupo que consiste de un desespumante, un tensoactivo, un coalescente, una base, un biocida, un mildiocida, un codispersante, un ligador polimérico, un polímero de látex vaciado y combinaciones de estos.

Con el fin de preparar mezclas estables de pigmentos opacificantes, uno debe seguir reglas estrictas al seleccionar los tipos inhibidores de ingredientes específicos, utilizando la aproximación general establecida adelante:

Seleccionar el tipo y nivel de dióxido de titanio basado en si la pintura final será para uso exterior o interior con un grado universal siendo seleccionado para el uso interior, exterior, o interior/exterior y con la selección de un grado interior para uso exclusivamente interior;

Selección del modificador/espesante de reología apropiada basada en el tipo de dióxido de titanio seleccionado;

Selección del dispersante apropiado basado en el tipo de modificador/espesante de reología seleccionado;

Determinar el nivel de espesante necesario para producir una mezcla final estable; y

Determinar el nivel de reología del modificador/espesante requerido para producir una mezcla estable final.

Como se utiliza aquí, el término "estable" aplica a aquellas mezclas que cumplen todos los siguientes criterios, como se estableció en los ensayos de estabilidad descritos adelante después de ser almacenado a temperatura ambiente de al menos 120° C durante al menos (10) días:

- (1) existe menos de 2% en volumen de sinéresis en la mezcla (determinada mediante inspección de la mezcla de pigmento visualmente) (denominada aquí como "estabilidad del ensayo 1").

(2) la mezcla tiene una viscosidad Brookfield (medida como índice de corte de $1,25 \text{ sec}^{-1}$) de menos de 100.000 centipoise, preferiblemente menos de 50.000 centipoise después de enfriamiento a temperatura ambiente ($22-25^\circ \text{ C}$), pero antes de corte mecánico (denominado aquí como "estabilidad de ensayo 2").

(3) La proporción de viscosidad Brookfield (medida como un índice de corte de $1,25 \text{ sec}^{-1}$) después de envejecimiento con calor a la viscosidad Brookfield (medida en un índice de corte de $1,25 \text{ sec}^{-1}$) antes de envejecimiento con calor no es mayor de 3 después de que la mezcla se enfría a temperatura ambiente ($22-25^\circ \text{ C}$) y después de corte mecánico utilizando un mezclador tipo propulsor (denominado aquí como "estabilidad de ensayo 3").

Las lechadas de dióxido de titanio comercial no pasan el ensayo de estabilidad 1 y debe ser agitadas, algunas veces constantemente antes de usarse. Las mezclas que tienen viscosidades Brookfield mayores de aquellas especificadas en el ensayo de estabilidad 2 tienden a

22

gelificarse y resisten el fluido y por lo tanto son difíciles de bombear en equipos convencionales. El ensayo de estabilidad 3 se utiliza para determinar si o no la mezcla desarrollará, una red de gel resistente al corte que adelgace (mezcla) durante almacenamiento.

Las condiciones de mezcla utilizadas para categorizar la estabilidad de las mezclas de pigmento opacificante fluidas son como sigue:

- (1) mezclas que no requieren mezcla u otra forma de agitación sobre tiempos de almacenamiento típico (al menos 30 días) y bajo condiciones de almacenamiento en donde la temperatura puede ser tan alta como 140° F y tan baja como 25° F para permanecer estable se denominan aquí como "estable sin mezcla requerida" (requiere mezcla sobre 0% de tiempo de almacenamiento;
- (2) mezclas que requieren mezclado periódico u ocasional de otras formas de agitación homogenización o ruptura de cualquier estructura mínima o ligera formada sobre los tiempos de almacenamiento típico y condiciones

descritas anteriormente son denominadas aquí como "estables con mezcla ocasional requerida" (requiere mezcla sobre >0% de tiempo de almacenamiento); y

- (3) mezclas que requieren mezcla constante u otras formas de agitación para rehomogenizar o romper cualquier estructura significativa formada durante los tiempos de almacenamiento típicos y condiciones descritas anteriormente, son denominadas aquí como "estables con mezcla constante requerida" (requiere mezcla sobre >50% de tiempo de almacenamiento).

Se debe notar que mientras la condición "estable sin mezcla requerida" no requiere mezcla u otra forma de agitación para permanecer estable, aplicar alguna forma de mezcla o agitación a la mezcla (sea ocasional o constante) no excluye la mezcla particular de la definición de una mezcla estable sin "mezcla requerida". De manera similar, se debe notar que mientras la condición "estable con mezcla ocasional requerida" requiere solo mezcla ocasional u otra forma de agitación

para permanecer estable, la aplicación de una mezcla constante o agitación a la mezcla no excluye aquella mezcla particular de la definición de mezcla estable con "mezcla ocasional requerida".

Cualquier tipo de mezclador o agitador se puede utilizar como tal, pero no está limitado a un impulsador, un recirculador, un agitador, un molino, un rotor, un burbujeador, un sonicador, una bomba o medios similares adecuados para mover la mezcla alrededor de sí misma.

La mezcla aquí se puede emplear como prepinturas en sistemas que utilizan diferenciación de productos retardados como se describe en las solicitudes de patentes estadounidense serie 60/183,655 presentada en febrero 18, 2.000; 60/183,656 presentada en febrero 18, 2.000, 60/247,639 presentada en noviembre 10, 2.000], así como también empleada como reemplazos para mezclas convencionales que contienen pigmentos opacificantes, tales como lechadas de dióxido de titanio, bases de molienda, disposiciones de colorante, colores de recubrimiento, y similares.

La concentración de volumen de pigmento (PVC) es una medida de que tan "rica en ligador" es la formulación. Se calcula utilizando la fórmula:

$$PVC (\%) = \frac{\text{volumen de pigmento(s)} + \text{volumen extendedor(es)}}{\text{volumen de pigmento(s)} + \text{volumen de extendedor(es)} + \text{volumen de ligador(es)}} \times 100$$

El contenido de volumen de sólidos (VS) en el volumen secos de pigmento a pigmentos más el volumen seco de extendedor(es) más el volumen seco de ligador(es), se calcula utilizando la fórmula:

$$VS(\%) = \frac{\text{volumen seco de pigmento(s)} + \text{volumen seco de extendedor(es)} + \text{volumen seco de ligador(es)}}{\text{Volumen total de formulación}} \times 100$$

Si están presentes aditivos, su volumen no está incluido al determinar el volumen seco total.

La concentración de volumen de pigmento de hidróxido dióxido de titanio (PVC de TiO_2) es una medida de que tan "rico ligador" (es una formulación en relación a solo el contenido de dióxido de titanio (TiO_2)). Se calcula utilizando la fórmula:

$$PVC \text{ } TiO_2 (\%) = \frac{\text{volumen de pigmento(s) de } TiO_2}{\text{(volumen de pigmento(s)} + \text{volumen de extendedor(es)} + \text{volumen de ligador(es)}} \times 100$$

El contenido de sólidos de volumen de dióxido de titanio (VS TiO_2) es el volumen seco del pigmento o los pigmentos TiO_2 más el volumen seco del extendedor(es) más el volumen seco del ligador(es). Se calcula utilizando la fórmula:

$$\text{VS de TiO}_2 (\%) = \frac{\text{volumen seco de pigmento(s) TiO}_2}{\text{Volumen total de la formulación}} \times 100$$

Si los aditivos están presentes, su volumen no está incluido en determinar el volumen seco total.

Pigmentos Opacificantes

Los pigmentos opacificantes adecuados incluyen:

- 1) pigmentos blancos que imparten un polvo dispersante blanco a una pintura a través de todas las longitudes de onda visibles sin un alto grado de absorción; y
- 2) pigmentos auxiliares ocultantes que incluyen sólidos inorgánicos y orgánicos o polímeros de látex vaciados que no imparten un color

primario o un polvo ocultante a una pintura aunque ellas puedan tener influencias secundarias sobre aquellas propiedades.

Tales pigmentos opacificantes incluyen dióxido de titanio o una combinación de dióxido de titanio y pigmentos ocultantes tales como partículas de polímero de látex vaciadas, óxido de zinc, óxido de plomo, un pigmento de polímero sintético, una mezcla de estos. Los grados de dióxido de titanio rutilo y anatasa son adecuados para uso aquí. El dióxido de titanio rutilo es el preferido. La superficie del dióxido de titanio puede ser tratada con varios tratamientos de superficie orgánicos o inorgánicos, por ejemplo, los óxidos de sílice, alúmina, y circonio. Óxido de titanio humeado también es útil aquí.

Para mezclas específicas, ciertos grados de dióxido de titanio se requieren. Por ejemplo, para algunas de las mezclas se puede utilizar dióxido de titanio grado universal, mientras que para otras se debe utilizar dióxido de titanio grado interior. Como se utiliza aquí "dióxido de titanio grado universal" significa dióxido de titanio que es adecuado para uso tanto en aplicaciones

28

interiores como exteriores y que es tratado típicamente con óxidos de alúmina (aproximadamente 1 a aproximadamente 7%, sílice (hasta aproximadamente 15%) y circonio (hasta aproximadamente 15%). Como se utiliza aquí, "dióxido de titanio" "grado interior" significa dióxido de titanio que solo es adecuado para uso en aplicaciones interiores que es típicamente tratado solo con los óxidos de alúmina (aproximadamente 1 a aproximadamente 7%) o unas combinaciones de los óxidos de alúmina (aproximadamente 1 a aproximadamente 7%) con los óxidos de sílice hasta aproximadamente 5%). Este grado de dióxido de titanio es probable que le proporcione más pobre resistencia al agua en recubrimientos finales que el dióxido de titanio grado universal).

Las partículas de látex vaciadas útiles aquí tienen un diámetro de tamaño de partícula de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 2.500 nm y una fracción vaciada de aproximadamente 10% a aproximadamente 75%. Preferiblemente, las partículas tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 500 nm de aproximadamente 1.100 nm. Las partículas deben tener al menos un vacío, pero ellas pueden tener múltiples vacíos, vacíos no esféricos, vacíos interconectados, canales que tienen

vacíos conectados al exterior de las partículas, y ellas pueden comprender estructuras descritas como vesiculadas y similares a esponja. Preferiblemente, las partículas tienen un vacío simple. Ellas tienen una temperatura de transición vítrea (T_g), medida mediante calorimetría de exploración diferencial a una proporción de $20^\circ \text{C}/\text{minuto}$, de al menos aproximadamente 20°C , preferiblemente al menos 50°C . Entre mayor sea el T_g , más dura es la partícula y probablemente se colapsará. Si las partículas se colapsan, ellas son incapaces de contribuir al ocultamiento. Las partículas de látex vaciadas pueden ser preparadas mediante procesos de polimerización convencional conocidos en la técnica, tales como aquellos descritos en las patentes estadounidenses No. 3,784,391, 4,427,836; 4,469,825; 4,594,363; 4,798,691; 4,880,842; 4,908,271; 4,972,000; 5,041,464; 5,157,084; 5,216,044; 5,494,971; 5,545,695; y 6,020,435; también como las solicitudes de patente Japonesas 60/223,837, 61/62510, 61/66710, 61/86941, 62/127336, 62/156387, 01/185311, y 02/140272.

Espesante

Los espesantes adecuados incluyen tanto espesantes no asociativos, solubles en agua/hinchables con agua y espesantes asociativos. Los espesantes adecuados no asociativos solubles en agua/hinchables con agua incluyen polivinil alcohol (PVA), emulsiones solubles en álcali o hinchables con álcali conocidas en la técnica como emulsiones ASE, y espesantes celulósicos tales como hidroxialquilcelulosas que incluyen hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa y 2-hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa de sodio (SCMC), carboximetilcelulosa de sodio, 2-hidroxietilcelulosa, 2-hidroxipropilmetilcelulosa, 2-hidroetilmetilcelulosa, 2-hidroxibutilmetilcelulosa, 2-hidroxietiletilcelulosa, y similares. Los espesantes asociativos adecuados incluyen emulsiones solubles en álcali hidrofóbicamente modificadas conocidas en la técnica como emulsiones HASE, los números de uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificados conocidos en la técnica como espesantes HEUR, celulósicos hidrofóbicamente modificados tales como hidroxietilcelulosa hidrofóbicamente modificada,

poliacrilamidas hidrofóbicamente modificadas, y similares. También son útiles como espesantes la sílice humeada, la arcilla de atapulgita, y otros tipos de arcilla, los agentes quelantes de titanato y similares.

Los dispersantes adecuados incluyen polímeros aniónicos tales como polímeros y copolímeros basados en ácidos policarboxílicos, que incluyen aquellos que han sido hidrofóbica o hidrofílicamente modificados, por ejemplo, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, anhídrido maléico y copolímeros de estos uno con el otro y con varios monómeros tales como estireno, acrilato o metacrilato, isobutileno, y otros comonómeros hidrofílicos o hidrofóbicos. Los dispersantes adecuados incluyen además sales y los anteriores dispersantes y mezclas de estos.

Las mezclas opacificantes pueden incluir ciertos aditivos opcionales que incluyen desespumantes, tensoactivos, coalescentes, biocidas, mildiocidas, codispersantes, resinas dispersantes, resinas absorbedoras de látex, ligadores poliméricos, y los polímeros de látex vaciados, descritos anteriormente).

Los desespumantes adecuados incluyen desespumantes basados en silicio y basados en aceite mineral y similares.

Los tensoactivos adecuados incluyen tensoactivos catiónicos aniónicos y no iónicos.

Los coalescentes adecuados, plastificadores y otros solventes opcionales incluyen etilenglicol, propilenglicol, hexilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato (TEXANOL™), glicoléteres, espíritus minerales, metilcarbitol, butilcarbitol, ftalatos, adipatos, y similares.

Los mildiocidas adecuados y los biocidas incluyen óxido de zinc, isotiazolonas, triazoles, y similares.

Los codispersantes adecuados incluyen dispersantes no iónicos, aniónicos y catiónicos, tales como 2-amino 2-metil 1-propanol, dimetilaminoetanol, tripolilfosfato de potasio, polifosfato de trisodio, ácido cítrico y otros ácidos carboxílicos y similares.

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Fecha: 2001-08-09 17:34:36
Folios: 182 acción
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE 2000-3

1	SOLICITUD DE: ☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad	
2 SOLICITANTES (71)	Nombres: Edwin Hugh NUNGESSER, John Michael FRIEL, Joseph David TANZER y Jerry William WASHEL. Direcciones: 1- 12 Brownstone Drive, Horsham, Pennsylvania 19044, 2- 341 Beech Street, Warminster, Pennsylvania 18974, 3- 410 Madison Avenue, Fort Washington, Pennsylvania 19034. 4- 594 Quarry Road, Harleysville, Pennsylvania 19438, Estados Unidos de América, respectivamente. Teléfono: 546 09 70 E-mail: clientes@camyp.com Fax: 249 40 70	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO (74)	Nombre: Emilio FERRERO Dirección: Carrera 4ª No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 E-mail: cavelier@cavelier.com Fax: 217 92 11 Domicilio: Bogotá, Colombia	IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: <u>438.019</u> TP <u>31.929</u>
4 INVENTOR(ES) (72)	Nombre: 1- Edwin Hugh NUNGESSER 12 Brownstone Drive, Horsham, Pennsylvania 19044, 2- John Michael FRIEL - 341 Beech Street, Warminster, Pennsylvania 18974, 3- Joseph David TANZER 410 Madison Avenue, Fort Washington, Pennsylvania 19034. 4- Jerry William WASHEL 594 Quarry Road, Harleysville, Pennsylvania 19438, Estados Unidos de América, respectivamente.	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: _____
5 TITULO (54) MEZCLAS ESTABLES QUE CONTIENEN PIGMENTOS OPACIFICANTES		
6 Clasificación Internacional (51)		

7	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
		US. Prov. US.	10 de noviembre de 2000 16 de febrero de 2001	60/247.639 09/785.376

8 Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los
6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses ☒ Otro ☐

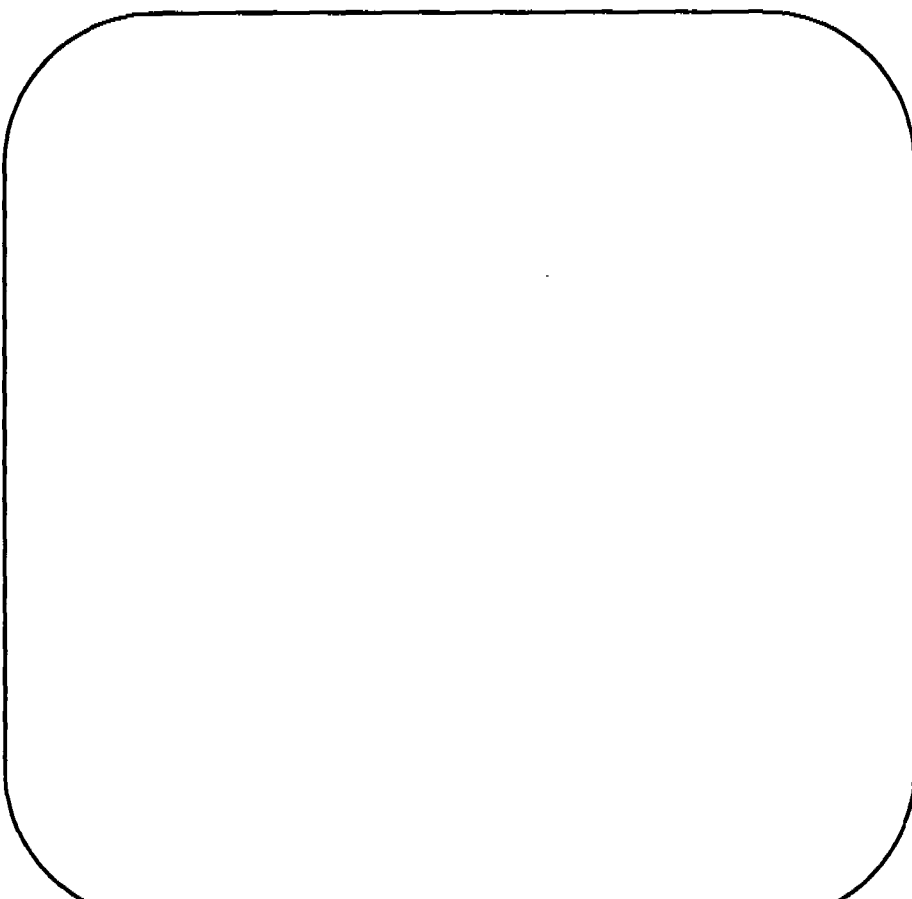
9 Comprobante de pago No. 01-45.994 por \$ 356.640.00 Fecha: 27 de julio de 2001
Comprobante de pago No. 01-45.969 por \$ 100.000.00 Fecha: 27 de julio de 2001
Comprobante de pago No. 01-45.970 por \$ 100.000.00 Fecha: 27 de julio de 2001

10 **ANEXOS**

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso (4 poderes)
- ☒ Copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☒ Descripción de la invención
- ☒ Una o más reivindicaciones
- ☐ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12.

USA Nos.
1) 60/247.639
2) 09/785.376

11 **FIGURA CARACTERISTICA:**



3
3

12

173

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA: 

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página

MEZCLAS ESTABLES QUE CONTIENEN PIGMENTOS OPACIFICANTES

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con mezclas estables que contienen pigmentos opacificantes y más específicamente, con mezclas estables que contienen combinaciones seleccionadas y niveles de dióxido de titanio, un espesante y un dispersante para uso en la elaboración de pinturas y otros productos finales.

DESCRIPCION DE LA TECNICA RELACIONADA

En las solicitudes de patentes provisionales estadounidenses series No. 60/183,655; 60/183,656; y 60/247,639; se describen prepinturas y un método para elaboración de prepinturas provenientes de estas prepinturas. Una de las prepinturas es una mezcla que comprende al menos un pigmento opacificante, típicamente dióxido de titanio. Las otras dos prepinturas pueden contener o un pigmento extendedor o/y un ligador

polimérico en emulsión. Un requisito clave para estas prepinturas es su compatibilidad de una con la otra de tal forma que ellas se puedan mezclar una con la otra en varias proporciones, para hacer, al menos una línea de pintura. Otros requerimientos clave es que las prepinturas, si comprenden un pigmento opacificante, un pigmento extendedor, o un ligador polimérico en erupción, sean estables de tal forma que las prepinturas se puedan preparar, embarcar, y almacenar sin falla, por ejemplo, falla al no exhibir homogeneidad, sinéresis, asentamiento, gelificación y/o cambios de viscosidad.

Con respecto a las coyunturas que contienen un pigmento opacificante, la estabilidad puede ser un problema serio. Esto es especialmente cierto cuando uno considera que aún las mejores lechadas comercialmente disponibles de dióxido de titanio muestran alguna sinéresis (>2% en volumen mediante inspección visual) al almacenamiento y deben ser agitadas vigorosamente y durante una considerable longitud de tiempo antes de uso.

De esta manera, se necesitan mezclas estables que contengan combinaciones específicas y niveles de dióxido

de titanio. Espesantes y dispersantes que se puedan emplear inter alia, como prepinturas en un método de elaboración de pinturas o como componentes convencionales en otros usos finales en donde los pigmentos opacificantes se emplean incluyendo los recubrimientos, impregnantes, tintas, artes gráficas, papeles, textiles, carafateados, charnecas, adhesivos, sellantes, productos de construcción y cuero.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se proporcionan varias mezclas opacificantes fluidas basadas en dióxido de titanio. Algunas de las mezclas son estables y no requieren mezcla, otras son estables con requisito de mezcla ocasional, y otras son estables con requisito de mezcla constante.

Como se utiliza aquí para todas las mezclas "lbs/100 galones" está basado en el peso del material seco a menos que se establezca otra cosa.

Las siguientes mezclas son estables y no requieren mezcla cuando se formulan como se describe adelante.

La mezcla es una mezcla de pigmento opacificante fluido que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal
- b) aproximadamente 0,2 a 20 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno modificado hidrofóbicamente (HEUR) seleccionado del grupo que consiste de:
 - i) un HEUR que tiene un C_4-C_{12} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000;
 - ii) un HEUR que tiene un C_6-C_{30} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000; y
 - iii) combinaciones de estos;
- c) aproximadamente 1,5 a aproximadamente 16 lbs/100 galones de al menos un dispersante seleccionado

del grupo que consiste de un copolímero de ácido maléico/diisobutileno un copolímero de dibutilmetacrilato/ácido metacrílico, y un copolímero de ácido acrílico-hidroxipropil acrilato;

La mezcla 2 es una mezcla de pigmento opacificante fluido que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio interior;
- b) aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5 lbs/100 galones de al menos un espesante en emulsión hinchable en álcali o soluble en álcali hidrofóbicamente modificado (HASE) que tiene un C_6-C_{22} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000; y
- c) aproximadamente 1,8 a aproximadamente 23 lbs/100 galones de al menos un dispersante seleccionado de un grupo que consiste de copolímero de ácido

maléico/diisobutileno, un copolímero de butilmetacrilato/ácido metacrílico, y un copolímero de ácido acrílico-hidroxipropilacrilato;

La mezcla 3 es una mezcla de pigmento opacificante fluido que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado interior;
- b) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilo celulosa que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000; y
- c) aproximadamente 1,8 a aproximadamente 23 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido poliacrílico.

La mezcla 4 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 2 a aproximadamente 6 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000; y
- c) aproximadamente 1,8 a aproximadamente 23 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido poliacrílico.

La mezcla 5 es una mezcla de pigmento opacificante que contiene:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;

11

- b) aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000;
- c) aproximadamente 2 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HEUR) que tiene un C_4 - C_{30} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000; y
- d) aproximadamente 3,0 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de copolímero de ácido maléico/diisobutileno.

La mezcla 6 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;

- b) aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 lbs /100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificada que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000;
- c) aproximadamente 2 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HEUR) que tiene un C₄-C₂₀ hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000; y
- d) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido acrílico-hidroxipropilacrilato.

Las siguientes mezclas son estables con requisito ocasional de mezcla.

La mezcla 7 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 1 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquil celulosa que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000 o un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000;
- c) opcionalmente, aproximadamente 2 a aproximadamente 12 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HEUR) que tiene un C₄-C₃₀ hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000 o a al menos un espesante de arcilla; y

OK
14

- d) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido acrílico/hidroxipropilacrilato.

La mezcla 8 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que contiene:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 3 a aproximadamente 5 lbs/100 galones de al menos un espesante de emulsión hinchable en álcali o soluble álcali hidrofóbicamente modificado (HASE) que tiene un C₁₀-C₂₂ hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000; y
- c) aproximadamente 1,2 a aproximadamente 45 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido poliacrílico;

15

Las siguientes mezclas con requisito de mezcla constante. Ella se formula como se describe adelante.

La mezcla 9 es una mezcla de pigmento opacificante fluido que contiene:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000 o aproximadamente 0,5 o aproximadamente 10 lbs/100 galones de un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de 10.000 a aproximadamente 10.000.000; y
- c) aproximadamente 1,2 a aproximadamente 18 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido maléico/diisobutileno.

La mezcla 10 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que contiene:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 lbs/100 galones de al menos un espesante de emulsión soluble en álcali o hinchable en álcali hidrofóbicamente modificado (HASE) que tiene un C_6-C_{22} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000; y
- c) aproximadamente 0,6 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido acrílico/hidroxipropilacrilato.

La mezcla 11 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que contiene:

27
17

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 lbs/100 galones de al menos un espesante soluble en álcali o hinchable con álcali hidrofóbicamente modificado (HASE) que tiene un C₆-C₂₂ hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000; y
- c) aproximadamente 0,6 a aproximadamente 45 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido maléico/diisobutileno.

La mezcla 12 es una mezcla de pigmento opacificante fluida que contiene:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado interior;
- b) aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de

uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HEUR) seleccionado del grupo que consiste de:

- i) un (HEUR) que tiene un C_4-C_{12} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000;
 - ii) un (HEUR) que tiene un C_6-C_{30} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000; y
 - iii) combinaciones de estas; y
- c) aproximadamente 1,2 a aproximadamente 8 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido maléico/diisobutileno.

Todas las mezclas anteriores tiene una concentración en volumen de pigmento de óxido de titanio (TiO_2) (PVC) de aproximadamente 40 a 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio (TiO_2) de al menos aproximadamente 15%, una viscosidad Stormer de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 KU.

Todas las mezclas contienen agua y pueden contener aditivos opcionales seleccionados del grupo que consiste de un desespumante, un tensoactivo, un coalescente, una base, un biocida, un mildiocida, un codispersante, un ligador polimérico, un polímero de látex vaciado y combinaciones de estos.

Con el fin de preparar mezclas estables de pigmentos opacificantes, uno debe seguir reglas estrictas al seleccionar los tipos inhibidores de ingredientes específicos, utilizando la aproximación general establecida adelante:

Seleccionar el tipo y nivel de dióxido de titanio basado en si la pintura final será para uso exterior o interior con un grado universal siendo seleccionado para el uso interior, exterior, o interior/exterior y con la selección de un grado interior para uso exclusivamente interior;

Selección del modificador/espesante de reología apropiada basada en el tipo de dióxido de titanio seleccionado;

Selección del dispersante apropiado basado en el tipo de modificador/espesante de reología seleccionado;

Determinar el nivel de espesante necesario para producir una mezcla final estable; y

Determinar el nivel de reología del modificador/espesante requerido para producir una mezcla estable final.

Como se utiliza aquí, el término "estable" aplica a aquellas mezclas que cumplen todos los siguientes criterios, como se estableció en los ensayos de estabilidad descritos adelante después de ser almacenado a temperatura ambiente de al menos 120° C durante al menos (10) días:

- (1) existe menos de 2% en volumen de sinéresis en la mezcla (determinada mediante inspección de la mezcla de pigmento visualmente) (denominada aquí como "estabilidad del ensayo 1").

(2) la mezcla tiene una viscosidad Brookfield (medida como índice de corte de $1,25 \text{ sec}^{-1}$) de menos de 100.000 centipoise, preferiblemente menos de 50.000 centipoise después de enfriamiento a temperatura ambiente ($22-25^\circ \text{ C}$), pero antes de corte mecánico (denominado aquí como "estabilidad de ensayo 2").

(3) La proporción de viscosidad Brookfield (medida como un índice de corte de $1,25 \text{ sec}^{-1}$) después de envejecimiento con calor a la viscosidad Brookfield (medida en un índice de corte de $1,25 \text{ sec}^{-1}$) antes de envejecimiento con calor no es mayor de 3 después de que la mezcla se enfría a temperatura ambiente ($22-25^\circ \text{ C}$) y después de corte mecánico utilizando un mezclador tipo propulsor (denominado aquí como "estabilidad de ensayo 3").

Las lechadas de dióxido de titanio comercial no pasan el ensayo de estabilidad 1 y debe ser agitadas, algunas veces contantemente antes de usarse. Las mezclas que tienen viscosidades Brookfield mayores de aquellas especificadas en el ensayo de estabilidad 2 tienden a

22

gelificarse y resisten el fluido y por lo tanto son difíciles de bombear en equipos convencionales. El ensayo de estabilidad 3 se utiliza para determinar si o no la mezcla desarrollará, una red de gel resistente al corte que adelgace (mezcla) durante almacenamiento.

Las condiciones de mezcla utilizadas para categorizar la estabilidad de las mezclas de pigmento opacificante fluidas son como sigue:

- (1) mezclas que no requieren mezcla u otra forma de agitación sobre tiempos de almacenamiento típico (al menos 30 días) y bajo condiciones de almacenamiento en donde la temperatura puede ser tan alta como 140° F y tan baja como 25° F para permanecer estable se denominan aquí como "estable sin mezcla requerida" (requiere mezcla sobre 0% de tiempo de almacenamiento;
- (2) mezclas que requieren mezclado periódico u ocasional de otras formas de agitación homogenización o ruptura de cualquier estructura mínima o ligera formada sobre los tiempos de almacenamiento típico y condiciones

descritas anteriormente son denominadas aquí como "estables con mezcla ocasional requerida" (requiere mezcla sobre >0% de tiempo de almacenamiento); y

- (3) mezclas que requieren mezcla constante u otras formas de agitación para rehomogenizar o romper cualquier estructura significativa formada durante los tiempos de almacenamiento típicos y condiciones descritas anteriormente, son denominadas aquí como "estables con mezcla constante requerida" (requiere mezcla sobre >50% de tiempo de almacenamiento).

Se debe notar que mientras la condición "estable sin mezcla requerida" no requiere mezcla u otra forma de agitación para permanecer estable, aplicar alguna forma de mezcla o agitación a la mezcla (sea ocasional o constante) no excluye la mezcla particular de la definición de una mezcla estable sin "mezcla requerida". De manera similar, se debe notar que mientras la condición "estable con mezcla ocasional requerida" requiere solo mezcla ocasional u otra forma de agitación

para permanecer estable, la aplicación de una mezcla constante o agitación a la mezcla no excluye aquella mezcla particular de la definición de mezcla estable con "mezcla ocasional requerida".

Cualquier tipo de mezclador o agitador se puede utilizar como tal, pero no está limitado a un impulsador, un recirculador, un agitador, un molino, un rotor, un burbujeador, un sonicador, una bomba o medios similares adecuados para mover la mezcla alrededor de sí misma.

La mezcla aquí se puede emplear como prepinturas en sistemas que utilizan diferenciación de productos retardados como se describe en las solicitudes de patentes estadounidense serie 60/183,655 presentada en febrero 18, 2.000; 60/183,656 presentada en febrero 18, 2.000, 60/247,639 presentada en noviembre 10, 2.000], así como también empleada como reemplazos para mezclas convencionales que contienen pigmentos opacificantes, tales como lechadas de dióxido de titanio, bases de molienda, disposiciones de colorante, colores de recubrimiento, y similares.

La concentración de volumen de pigmento (PVC) es una medida de que tan "rica en ligador" es la formulación. Se calcula utilizando la fórmula:

$$PVC (\%) = \frac{\text{volumen de pigmento(s)} + \text{volumen extendedor(es)}}{\text{volumen de pigmento(s)} + \text{volumen de extendedor(es)} + \text{volumen de ligador(es)}} \times 100$$

El contenido de volumen de sólidos (VS) en el volumen secos de pigmento a pigmentos más el volumen seco de extendedor(es) más el volumen seco de ligador(es), se calcula utilizando la fórmula:

$$VS(\%) = \frac{\text{volumen seco de pigmento(s)} + \text{volumen seco de extendedor(es)} + \text{volumen seco de ligador(es)}}{\text{Volumen total de formulación}} \times 100$$

Si están presentes aditivos, su volumen no está incluido al determinar el volumen seco total.

La concentración de volumen de pigmento de hidróxido dióxido de titanio (PVC de TiO_2) es una medida de que tan "rico ligador" (es una formulación en relación a solo el contenido de dióxido de titanio (TiO_2)). Se calcula utilizando la fórmula:

$$PVC \text{ } TiO_2 (\%) = \frac{\text{volumen de pigmento(s) de } TiO_2}{\text{(volumen de pigmento(s)} + \text{volumen de extendedor(es)} + \text{volumen de ligador(es)}} \times 100$$

El contenido de sólidos de volumen de dióxido de titanio (VS TiO_2) es el volumen seco del pigmento o los pigmentos TiO_2 más el volumen seco del extendedor(es) más el volumen seco del ligador(es). Se calcula utilizando la fórmula:

$$\text{VS de } \text{TiO}_2 (\%) = \frac{\text{volumen seco de pigmento(s) } \text{TiO}_2}{\text{Volumen total de la formulación}} \times 100$$

Si los aditivos están presentes, su volumen no está incluido en determinar el volumen seco total.

Pigmentos Opacificantes

Los pigmentos opacificantes adecuados incluyen:

- 1) pigmentos blancos que imparten un polvo dispersante blanco a una pintura a través de todas las longitudes de onda visibles sin un alto grado de absorción; y
- 2) pigmentos auxiliares ocultantes que incluyen sólidos inorgánicos y orgánicos o polímeros de látex vaciados que no imparten un color

primario o un polvo ocultante a una pintura aunque ellas puedan tener influencias secundarias sobre aquellas propiedades.

Tales pigmentos opacificantes incluyen dióxido de titanio o una combinación de dióxido de titanio y pigmentos ocultantes tales como partículas de polímero de látex vaciadas, óxido de zinc, óxido de plomo, un pigmento de polímero sintético, una mezcla de estos. Los grados de dióxido de titanio rutilo y anatasa son adecuados para uso aquí. El dióxido de titanio rutilo es el preferido. La superficie del dióxido de titanio puede ser tratada con varios tratamientos de superficie orgánicos o inorgánicos, por ejemplo, los óxidos de sílice, alúmina, y circonio. Óxido de titanio humeado también es útil aquí.

Para mezclas específicas, ciertos grados de dióxido de titanio se requieren. Por ejemplo, para algunas de las mezclas se puede utilizar dióxido de titanio grado universal, mientras que para otras se debe utilizar dióxido de titanio grado interior. Como se utiliza aquí "dióxido de titanio grado universal" significa dióxido de titanio que es adecuado para uso tanto en aplicaciones

interiores como exteriores y que es tratado típicamente con óxidos de alúmina (aproximadamente 1 a aproximadamente 7%, sílice (hasta aproximadamente 15%) y circonio (hasta aproximadamente 15%). Como se utiliza aquí, "dióxido de titanio" "grado interior" significa dióxido de titanio que solo es adecuado para uso en aplicaciones interiores que es típicamente tratado solo con los óxidos de alúmina (aproximadamente 1 a aproximadamente 7%) o unas combinaciones de los óxidos de alúmina (aproximadamente 1 a aproximadamente 7%) con los óxidos de sílice hasta aproximadamente 5%). Este grado de dióxido de titanio es probable que le proporcione más pobre resistencia al agua en recubrimientos finales que el dióxido de titanio grado universal).

Las partículas de látex vaciadas útiles aquí tienen un diámetro de tamaño de partícula de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 2.500 nm y una fracción vaciada de aproximadamente 10% a aproximadamente 75%. Preferiblemente, las partículas tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 500 nm de aproximadamente 1.100 nm. Las partículas deben tener al menos un vacío, pero ellas pueden tener múltiples vacíos, vacíos no esféricos, vacíos interconectados, canales que tienen

29
29

vacíos conectados al exterior de las partículas, y ellas pueden comprender estructuras descritas como vesiculadas y similares a esponja. Preferiblemente, las partículas tienen un vacío simple. Ellas tienen una temperatura de transición vítrea (T_g), medida mediante calorimetría de exploración diferencial a una proporción de $20^\circ \text{C}/\text{minuto}$, de al menos aproximadamente 20°C , preferiblemente al menos 50°C . Entre mayor sea el T_g , más dura es la partícula y probablemente se colapsará. Si las partículas se colapsan, ellas son incapaces de contribuir al ocultamiento. Las partículas de látex vaciadas pueden ser preparadas mediante procesos de polimerización convencional conocidos en la técnica, tales como aquellos descritos en las patentes estadounidenses No. 3,784,391, 4,427,836; 4,469,825; 4,594,363; 4,798,691; 4,880,842; 4,908,271; 4,972,000; 5,041,464; 5,157,084; 5,216,044; 5,494,971; 5,545,695; y 6,020,435; también como las solicitudes de patente Japonesas 60/223,837, 61/62510, 61/66710, 61/86941, 62/127336, 62/156387, 01/185311, y 02/140272.

Espesante

Los espesantes adecuados incluyen tanto espesantes no asociativos, solubles en agua/hinchables con agua y espesantes asociativos. Los espesantes adecuados no asociativos solubles en agua/hinchables con agua incluyen polivinil alcohol (PVA), emulsiones solubles en álcali o hinchables con álcali conocidas en la técnica como emulsiones ASE, y espesantes celulósicos tales como hidroxialquilcelulosas que incluyen hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa y 2-hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa de sodio (SCMC), carboximetilcelulosa de sodio, 2-hidroxietilcelulosa, 2-hidroxipropilmetilcelulosa, 2-hidroetilmetilcelulosa, 2-hidroxibutilmetilcelulosa, 2-hidroxietiletilcelulosa, y similares. Los espesantes asociativos adecuados incluyen emulsiones solubles en álcali hidrofóbicamente modificadas conocidas en la técnica como emulsiones HASE, los números de uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificados conocidos en la técnica como espesantes HEUR, celulósicos hidrofóbicamente modificados tales como hidroxietilcelulosa hidrofóbicamente modificada,

poliacrilamidas hidrofóbicamente modificadas, y similares. También son útiles como espesantes la sílice humeada, la arcilla de atapulgita, y otros tipos de arcilla, los agentes quelantes de titanato y similares.

Los dispersantes adecuados incluyen polímeros aniónicos tales como polímeros y copolímeros basados en ácidos policarboxílicos, que incluyen aquellos que han sido hidrofóbica o hidrofílicamente modificados, por ejemplo, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, anhídrido maléico y copolímeros de estos uno con el otro y con varios monómeros tales como estireno, acrilato o metacrilato, isobutileno, y otros comonómeros hidrofílicos o hidrofóbicos. Los dispersantes adecuados incluyen además sales y los anteriores dispersantes y mezclas de estos.

Las mezclas opacificantes pueden incluir ciertos aditivos opcionales que incluyen desespumantes, tensoactivos, coalescentes, biocidas, mildiocidas, codispersantes, resinas dispersantes, resinas absorbedoras de látex, ligadores poliméricos, y los polímeros de látex vaciados, descritos anteriormente).

Los desespumantes adecuados incluyen desespumantes basados en silicio y basados en aceite mineral y similares.

Los tensoactivos adecuados incluyen tensoactivos catiónicos aniónicos y no iónicos.

Los coalescentes adecuados, plastificadores y otros solventes opcionales incluyen etilenglicol, propilenglicol, hexilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato (TEXANOL™), glicoléteres, espíritus minerales, metilcarbitol, butilcarbitol, ftalatos, adipatos, y similares.

Los mildiocidas adecuados y los biocidas incluyen óxido de zinc, isotiazolonas, triazoles, y similares.

Los codispersantes adecuados incluyen dispersantes no iónicos, aniónicos y catiónicos, tales como 2-amino 2-metil 1-propanol, dimetilaminoetanol, tripolilfosfato de potasio, polifosfato de trisodio, ácido cítrico y otros ácidos carboxílicos y similares.

Los ligadores de polímeros de látex son polímeros o prepolímeros que forman la película primaria de una pintura. Ellos se ligan al pigmento y/o extendedores, proporcionan el flujo de pintura requerido y determinan el brillo y la dureza de la película de pintura final. El ligador seleccionado dependerá del uso final de las pinturas formuladas. Los ligadores adecuados para pinturas exteriores son generalmente adecuados para pinturas interiores, pero los ligadores adecuados para pinturas interiores pueden no ser adecuados para pinturas exteriores. Los ligadores adecuados incluyen, pero no están limitados a, homopolímeros, copolímeros, o terpolímeros, tales como, por ejemplo, polivinilacetato, estireno-acrílico, estireno-butadieno, vinilacetato-acrílico, etileno-vinilacetato, vinilacetato-vinilversatato, vinilacetato-vinilmaleato, vinilacetato-vinilcloruro-acrílico, etileno-vinilacetato-acrílico, y polímeros de uretano, opcionalmente que contienen hasta 10% en peso de grupos funcionales (por ejemplo, pero no limitados a, ácido carboxílico, fosfato, sulfato, sulfonato, amida y combinaciones de estos) u otros monómeros no funcionales, y mezclas de estos.

34

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Todos los rangos descritos aquí están incluidos y los mínimos y máximos de los rangos incluidos son combinables, todos los niveles están en fibras secas/100 galones, es decir libras de sólidos/100 galones de mezcla a menos que se establezca otra cosa. Después de que los ingredientes requeridos de los ingredientes opcionales se combinan, se agrega suficiente agua para un total de 100 galones de mezcla.

Los siguientes ingredientes opcionales se pueden incluir en cualquiera de los rangos de combinación mostrados adelante:

Ingrediente	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Desespumante	Cualquiera	Basado en solvente, basado en silicio	1-5	2-3
Tensoactivo	No iónico, aniónico catiónico	No iónico, aniónico	1-7	1-5
Solvente coalescente	Propilenglicol, etilenglicol, hexilenglicol, 2,2,4-trimetil-1-3-pentanodiol monoisobutirato (Texanol®), butilcarbitol, metilcarbitol, espíritus minerales,	Propilenglicol, Texanol®	1-200	1-100
Base	Hidróxido de amonio, hidróxido de sodio,	Hidróxido de amonio, AMP-95	Hasta 10	Hasta 5

25
35

	hidróxido de potasio, 2-amino 2-metil 1-propanol (AMP)			
Biocida	Isotiazolonas, carbonatos, tiazoles, ftalonitrilos,	Isotiazolonas	Hasta 5	Hasta 3
Codispersante	Dioxanos, idantoionos, carbanilinas, triazinas, úreas, tiocianatos, isotiazononas, carbamatos, tiazoles, eftalonitrilos, dioxanos, idaltoionos, carbanilidas, triazinas, ureas, tiocianatos	Isotiazolonas	Hasta 20	Hasta 10
Ligante	2-amino 2-metil 1-propanol (AMP-95), dimetilaminoetanol (DMEA), tripolifisfato de potasio (KTTP); polifosfato de potasio (TSPP),	Ácido cítrico, KTTP, AMP	Hasta 5	Hasta 2
Ligante polimérico	Ver descripción anterior	Vinilacrílico, vinilacetato, estirenoacrílico	Hasta 150	Hasta 80
Polímero de látex vaciado	Ver descripción anterior	X	Hasta 100	Hasta 60

Combinación No. 1

Las combinaciones mostradas adelante no requieren mezcla para permanecer estables. Ellas se ejemplifican en el ejemplo 1.

Ingredientes	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Dispersante	MA/DIB, BMA/MAA, AA/HPA, SMA	MA/DIB	1,5-16	3,7-14
Espesante	C ₄ -C ₁₂ hidrófobo efectivo HEUR MW 10.000-200.000,	C ₄ -C ₁₂ hidrófobo efectivo HEUR y MW 12.000-150.000,	0,2-20	10-16
	C ₆ -C ₃₀ hidrófobo efectivo HEUR MW 10.000-200.000, o combinaciones de estos	C ₆ -C ₃₀ hidrófobo efectivo HEUR y MW 12.000-150.000	0,8-5	0,2-2
TiO ₂	Grado universal recubierto con 1%-7% Al ₂ O ₃ , hasta 15% SiO ₂ hasta 15% ZrO ₂	TiO ₂ universal recubierto con 1,5%-5% Al ₂ O ₃ , 1,2-12% SiO ₂ , hasta 4%ZrO ₂	600-1500	700-1400

Combinación No. 2

Las siguientes combinaciones no requieren mezcla para formarse estables. Ellas se ejemplifican en el ejemplo 2.

Ingredientes	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Dispersante	MA/DIB, BMA/MAA, AA/HPA, SMA	PAA	1,8-23	3,5-16,8
Espesante	C ₆ -C ₂₂ hidrófobo efectivo HASE MW 10.000-7.000.000	C ₆ -C ₁₈ hidrófobo efectivo HASE y MW 100.000-5.000.000	0,3-5	1-3
TiO ₂	Grado universal recubierto con 1%-7% Al ₂ O ₃ /0-5% SiO ₂ 0-5%	Grado interior recubierto con 2-5% Al ₂ O ₃ /0-3% SiO ₂	600-1.500	700-1.400

Combinación No. 3

Las siguientes combinaciones no requieren mezcla para permanecer estables. Ellas se ejemplifican en el ejemplo 3.

Ingredientes	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Dispersante	PAA	PAA	1,8-23	3,5-16,8
Espesante	hidroxialquil celulosa y combinaciones de esta MW 10.000- 1.000.000	Hidroxietil celulosa MW 100.000- 2.000.000	0,5-3	1-2
TiO ₂	Grado interior recubierto con 1-7% Al ₂ O ₃ hasta 5% SiO ₂	Grado interior recubierto con 2-5% Al ₂ O ₃ hasta 3% SiO ₂	600-1.500	700-1.400

Combinación No. 4

Las siguientes combinaciones no requieren mezcla para permanecer estables. Ellas se ejemplifican en el ejemplo 4

Ingredientes	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Dispersante	PAA	PAA	1,8-23	3,5-16,8
Espesante	hidroxialquil celulosa hidrofóbicamente modificado MW 10.000- 10.000.000	hidroxiethylcel ulosa hidrofóbicamente modificado MW 50.000- 2.000.000	2-6	3-5
TiO ₂	Recubierta universal con 1-7% Al ₂ O ₃ , hasta 5% SiO ₂ , hasta 15% ZrO ₂	Recubierta universal con 1,5-5% Al ₂ O ₃ , 1,2-12% SiO ₂ , hasta 4% ZrO ₂	600-1.500	700-1.400

Combinación No. 5.

Las siguientes combinaciones no requieren mezcla para seguir estables. Ellas se ejemplifican en el ejemplo 5.

Ingredientes	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Dispersante	MA/DIB AA/HPA	MA/DIB AA/HPA	3,0-22,5 MA/DIB 0,5-22,5 AA/HPA	5,6-16,8 MA/DIB 2,8-14 AA/HPA
Espesante	hidroxialquil celulosa hidrofóbicamente modificado MW 10.000- 10.000.000	hidroxiethylcel ulosa hidrofóbicamente modificado MW 50.000- 2.000.000	0,2-10	0,5-5
Espesante	C ₄ -C ₃₀ hidrófobo	C ₆ -C ₂₄ hidrófobo	2-10	5-10

	efectivo HEUR MW 10.000- 200.000	efectivo HEUR MW 12.000- 2.000.000		
TiO ₂	Recubierta universal con 1-7% Al ₂ O ₃ hasta 15% SiO ₂ , hasta 15% ZrO ₂	Recubierta universal con 1,5-5% Al ₂ O ₃ , 1,2-12% SiO ₂ , hasta 4% ZrO ₂	600-1.500	700-1.400

Combinación No. 6

Las siguientes combinaciones requieren mezcla ocasional para permanecer estable. Ellas se ejemplifican en el ejemplo 6.

Ingredientes	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Dispersante	AA/HPA	AA/HPA	0,5-22,5	2,8-14
Espesante	hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado MW 10.000-1.000.000 o hidroxiethylcelulos a MW 10.000- 1.000.000 o combinaciones de las anteriores o combinaciones de las anteriores con: C ₄ -C ₃₀ hidrófobo efectivo HEUR MW 10.000-200.000 O arcilla de atapulgita	Hidroxiethylcelulosa hidrofóbicamen te modificado MW 50.000- 1.000.000 Hidroxiethylcelulosa MW 100.000- 1.000.000 C ₆ -C ₂₄ hidrófobo efectivo HEUR MW 12.000- 150.000	1-10 1-10 2-12 2-12	2-7 2-7 4-10 3-6

TiO ₂	Recubierta universal con 1.0-7% Al ₂ O ₃ hasta 15% SiO ₂ , hasta 15% ZrO ₂	Recubierta universal con 1,5-5% Al ₂ O ₃ , 1,2-12% SiO ₂ , hasta 4% ZrO ₂	600-1.500	700-1.400
------------------	--	---	-----------	-----------

Combinación No. 7

Las siguientes combinaciones requieren mezcla ocasional para permanecer estables. Ellas se ejemplifican en el ejemplo 7.

Ingredientes	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Dispersante	PAA	PAA	1,2-45	3,5-28
Espesante	C ₆ -C ₂₂ hidrófobo efectivo HASE MW 10.000-7.000.000	C ₆ -C ₁₈ hidrófobo efectivo HASE MW 100.000-5.000.000	0,3-5	1,0-3
TiO ₂	Recubierta universal con 1-7% Al ₂ O ₃ hasta 15% SiO ₂ , hasta 15% ZrO ₂	Recubierta universal con 1,5-5% Al ₂ O ₃ , 1,2-12% SiO ₂ , hasta 4% ZrO ₂	600-1.500	700-1.400

Combinación No. 8

41

Las siguientes combinaciones requieren mezcla constante para permanecer estables. Ellas se ejemplifican en el ejemplo 8.

Ingredientes	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Dispersante	MA-DIB	MA-DIB	1,2-18	3,5-14
Espesante	Hidroxialquil celulosa hidrofóbicamente modificada MW 10.000- 1.000.000 O Hidroxietilce lulosa MW 10.000- 1.000.000 O Combinaciones de las anteriores	Hidroxietilcel ulosa hidrofóbicamen te modificada MW 50.000- 1.000.000 hidroxietilcel ulosa MW 100.000- 1.000.000	0,5-10	0,5-8
TiO ₂	Recubierta universal con 1-7% Al ₂ O ₃ hasta 15% SiO ₂ , hasta 15% ZrO ₂	Recubierta universal con 1,5-5% Al ₂ O ₃ , 1,2-12% SiO ₂ , hasta 4% ZrO ₂	600-1.500	700-1.400

Combinación No. 9

Las siguientes combinaciones requieren mezcla constante para permanecer estable

Ingredientes	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Dispersante	AA/HPA	AA/HPA	0,6-22,5	2,8-14
Espesante	C ₆ -C ₂₂ hidrófobo efectivo HASE MW 10.000- 7.000.000	C ₆ -C ₁₈ hidrófobo efectivo HASE MW 100.000- 5.000.000	0,1-3	0,3-2
TiO ₂	Recubierta universal con 1-7% Al ₂ O ₃ hasta 15% SiO ₂ , hasta 15% ZrO ₂	Recubierta universal con 1,5-5% Al ₂ O ₃ , 1,2-12% SiO ₂ , hasta 4% ZrO ₂	600-1.500	700-1.400

Combinación No. 10

Las siguientes combinaciones requerirán mezcla constante para permanecer estables.

Ingredientes	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Dispersante	MA/DIB	MA/DIB	0,6-22,5	2,8-14
Espesante	C ₆ -C ₂₂ hidrófobo efectivo HASE MW 10.000- 7.000.000	C ₆ -C ₁₈ hidrófobo efectivo HASE MW 100.000- 5.000.000	0,1-3	0,3-2
TiO ₂	Recubierta universal con 1-7% Al ₂ O ₃ hasta 15% SiO ₂ , hasta 15% ZrO ₂	Recubierta universal con 1,5-5% Al ₂ O ₃ , 1,2-12% SiO ₂ , hasta 4% ZrO ₂	600-1.500	700-1.400

Combinación No. 11

Las siguientes combinaciones requieren mezcla constante para mantenerse estables.

Ingredientes	Tipos	Tipos preferidos	Nivel	Nivel preferido
Dispersante	MA/DIB	MA/DIB	1,2-18	3,5-14
Espesante	C ₄ -C ₁₂ hidrófobo efectivo HEUR MW 10.000- 200.000 O	C ₄ -C ₁₂ hidrófobo efectivo HEUR MW 12.000- 150.000	0,2-20	10-16
	C ₆ -C ₃₀ hidrófobo efectivo HEUR promedio MW 10.000- 200.000 o combinaciones de estas	C ₆ -C ₂₄ hidrófobo efectivo HEUR MW 12.000- 150.000	0,8-5	0,2-2
TiO ₂	Grado interior recubierto con 1-7% Al ₂ O ₃ hasta 5% SiO ₂	Grado interior recubierto con 2-5% Al ₂ O ₃ hasta 3% SiO ₂	600-1.500	700-1.400

PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO

La viscosidad Stormer de las mezclas se mide utilizando el método ASTM D562.

La viscosidad Brookfield de las mezclas se mide utilizando el uso # 4 de un viscosímetro Brookfield a 6 rpm.

La viscosidad ICI de las mezclas se mide utilizando el método ASTM D3205-77.

En los siguientes ejemplos, las muestras se pueden preparar utilizando un mezclador de laboratorio que tenga una hoja de agitación con ángulo de 45°. El agua y el dispersante opcional, desespumante, tensoactivo y/o biocida se combinan y se mezclan. La lechada de dióxido de titanio se agrega lentamente y la mezcla se agita durante 15-20 minutos. El ligador y el coalescente opcional, modificador de reología, amonio y agua adicional, si es necesario, se agregan entonces.

Si la descripción anterior y en los ejemplos, se utilizan las siguientes abreviaturas:

ABREVIATURAS

AA	ácido acrílico
PAA	ácido poliacrílico
MA/DIB	ácido maléico/copolímero de
diisobutileno	
AA/HPA	ácido acrílico/ácido
hidroxipropilo	

BMA/MAA copolímero de
butilmetacrilato/ácido metacrílico

SMA copolímeros o tertpolímeros de
estireno o alfametilestireno/butacrilato (opcional)/ácido
metacrílico o acrílico

HEC hidroxietilcelulosa

HMEC HEC hidrofóbicamente modificado

HEUR copolímeros de bloque de uretano
basados en óxido de etileno hidrofóbicamente modificado

HASE emulsiones solubles de álcali
hidrofóbicamente modificados

TiO₂ dióxido de titanio

Al₂O₃ alúmina u óxido de aluminio

SiO₂ sílice u óxido de silicio

ZrO₂ dióxido de circonio

cps centipoises

MW peso molecular medido mediante
cromatografía de permeación de gel

EJEMPLOSEjemplo 1

Las mezclas A a E descritas a continuación no requerirán mezcla para permanecer estables.

Ingredientes	A
	Lbs/100 galones
Molienda preparada sobre un suministrador Cowles	
Agua	258,35
Propilenglicol	50
Dispersante Tamol™ 731/MA DIB	53,42
Desespumante Foamaster® VI	1,50
Tensoactivo TritonCF-10	2,00
Biocida Khaton® LX 1,5% TiO ₂ grado universal Ti-Pure® R706	1335,56
Aflojamiento preparado sobre suministrador Cowles	
Hidróxido de amonio (28%)	0,6
Desespumante Foamaster®	1,50
Espesante Acrysol® RM-2020 NPR HEUR	30,00
Aflojamiento (sobre un mezclador de baja velocidad)	
Espesante Acrysol® RM-2020 NPR HEUR	40,40
Agua	68,96
KU inicialmente después de preparación	90
PH inicialmente después de preparación	9,20
ICI inicialmente después de preparación	2,8
Viscosidad Brookfield (cps a 1,25 sec ⁻¹)	2500
Escala actual preparada (Galones)	50

Ingredientes	B	C	D	E
	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones
Molienda preparada en suministrar Cowles				
Agua	130	130	130	130
Propilenglicol	50	50	50	50
Dispersante Tamol® 731 MA/DIB	29,38	29,38	29,38	29,38
Desespumante Foamaster®	3,00	3,00	3,00	3,00
Tensoactivo TritonCF-10	2,00	2,00	2,00	2,00
Biocida Khaton® LX 1,5%	2,00	2,00	2,00	2,00
TiO ₂ grado universal Ti-Pure® R706	734,56	734,56	734,56	734,56
Ligador acrílico Rhoplex® SG-10M	151,20	151,20	151,20	151,20
Coalescente Texanol®	12,5	12,5	12,5	12,5
Hidróxido de amonio (28%)	0,60	0,60	0,60	0,60
Polímero ultraopaco Ropaque®	164,44	164,44	164,44	164,44
Espesante HEUR acrisol®RM-2020NPR	30	30	30	30
Descendente preparado sobre un mezclador de baja velocidad				
Tipo coespesante	HEUR Acrysol®R M-2020NPR	HEUR Acrysol®R M-825	HEUR Acrysol®R M-275	HEUR Acrysol®R M-12W
Nivel de coespesante	33,5	2,24	2,63	4,84
Agua	60,0	91,2	90,8	88,5
KU inicialmente después de	93	99	96	96

preparación				
PH inicialmente después de preparación	8,80	8,78	8,76	8,74
ICI inicialmente después de preparación	3,0	1,7	1,8	1,7
Viscosidad Brookfield(cps a 1,25 sec ⁻¹)	3010	3710	6010	24000
Escala actual preparada (galones)	50	50	50	50

Ejemplo 2

Las mezclas A a G descritas adelante no requerirán mezcla para permanecer estables.

Ingredientes	B	C	D	E
	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones
Molienda preparada en suministrador Cowles				
Agua	228,00	228,00	228,00	228,00
Propilenglicol	50,00	50,00	50,00	50,00
Dispersante Tamol® 731 MA/DIB	38,16	38,16	38,16	38,16
Tensoactivo TritonCF-10	2,00	2,00	2,00	2,00
Desespumante Foamaster® VL	1,50	1,50	1,50	1,50
Biocida Khaton® LX 1,5%	2,00	2,00	2,00	2,00
TiO ₂ grado universal Ti-Pure® R706	1335,52	1335,52	1335,52	1335,52
Descendente				

preparado en suministrador Cowles				
Desespumante Foamaster® VL	1,50	1,50	1,50	1,50
Agua	97,00	97,00	97,00	97,00
Hidróxido de amonio (28%)	0,4	0,4	0,4	0,4
Espesante HASE Acrysol® DR-1	1,0	1,0	1,0	1,0
Descendente preparado sobre un mezclador de velocidad lenta				
Espesante HASE Acrysol® DR-1	4,0	5,0	6,0	7,0
Agua	83,96	82,96	81,96	80,96
KU inicialmente después de preparación	77	80	83	87
PH inicialmente después de preparación	0,4	0,5	0,6	0,6
ICI inicialmente después de preparación	9,06	8,98	8,89	8,97
Viscosidad Brookfield (cps a 1,25 sec ⁻¹)	12.800	14.500	15.000	16.700
Escala actual preparada (galones)	50	50	50	50

Ingredientes	E	F	G
	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones
Molienda preparada en suministrador Cowles			
Agua	228,00	228,00	228,00
Propilenglicol	50,00	50,00	50,00
Dispersante Tamol® 731 AA/MAA	38,16	38,16	38,16
Tensoactivo TritonCF-10	2,00	2,00	2,00
Desespumante Foamaster® VL	1,50	1,50	1,50
Biocida Khaton® LX 1,5%	2,00	2,00	2,00
TiO ₂ grado universal Ti- Pure® R900	1335,52	1335,52	1335,52
Descendente preparado en suministrador Cowles			

Desespumante Foamaster® VL	1,50	1,50	1,50
Agua	97,00	97,00	97,00
Descendente preparado sobre un mezclador de velocidad lenta			
Tipo de espesante	HASE Acrysol® DR-73	HASE Acrysol® DR-1	HASE Acrysol® DR-3
Nivel de espesante	6,86	6,08	6,04
Hidróxido de amonio (28%)	0,40	0,30	0,22
Agua	82,08	82,96	83,03
KU inicialmente después de preparación	81	81	81
PH inicialmente después de preparación	0,8	0,6	0,7
ICI inicialmente después de preparación	9,01	8,96	8,99
Viscosidad Brookfield (cps a 1,25 sec ⁻¹)	15.700	15.300	15.200
Escala actual preparada (galones)	50	50	50

57

Ejemplo 3

La mezcla A descrita abajo no requerirá mezcla para permanecer estable.

Ingredientes	A
	Lbs/100 galones
Molienda preparada sobre suministrador Cowles	
Agua	228,00
Propilenglicol	50,00
Dispersante Tamol® 731 AA/MAA	38,16
Tensoactivo TritonCF-10	2,00
Desespumante Foamaster® VL	1,50
Biocida Khaton® LX 1,5%	2,00
TiO ₂ grado interior Ti-Pure® R900	1335,52
Descendente preparado en suministrador Cowles	
Desespumante Foamaster® VL	1,50
Agua	97,00
Descendente preparado en mezclador a baja velocidad	
Espesante HEC Natrosol® 250 MHR (solución en agua al 3,5%)	41,16
Agua	48,18
KU inicialmente después de preparación	80
PH inicialmente después de preparación	0,6
ICI inicialmente después de preparación	9,37
Viscosidad Brookfield (cps a 1,25 sec ⁻¹)	15.100
Escala actual preparada (galones)	50

52

Ejemplo 4

La mezcla A descrita adelante no requerirá mezcla para permanecer estable.

Ingredientes	A
	Lbs/100 galones
Molienda preparada sobre suministrador Cowles	
Agua	168,76
propilenglicol	62,5
Dispersante Tamol® 731 AA/MAA	26,24
Desespumante Foamaster® VL	1,88
Tensoactivo TritonCF-10	2,50
Biocida Khaton® LX 1,5%	2,50
TiO ₂ grado interior Ti-Pure® R900	918,2
Descendente preparado sobre suministrador Cowles	
Desespumante Foamaster® VL	1,88
Polímero ultra opaco Ropaque®	205,56
Descendente preparado sobre un mezclador de baja velocidad	
Espesante HMHEC Natrosol® Plus 430 (3% en solución en agua)	89,52
Hidróxido de amonio (28%)	0,46
Agua	55,46
KU inicialmente después de preparación	97
PH inicialmente después de preparación	8,77
ICI inicialmente después de preparación	1,0
Viscosidad Brookfield (cps a 1,25 sec ⁻¹)	18.000
Escala actual preparada (galones)	50

Ejemplo 5

Las mezclas A a C descritas adelante no requieren mezcla para permanecer estables.

Ingredientes	A
	Lbs/100 galones
Molienda preparada sobre suministrador Cowles	
Agua	160
propilenglicol	50
Dispersante Tamol® 1124 AA/HPA	7,35
Biocida Khaton® LX 1,5%	2,00
TiO ₂ grado interior Ti-Pure® R900	918,2
Descendente preparado sobre suministrador Cowles	
Desespumante Foamaster® VL	1,5
Polímero ultra opaco Ropaque®	205,56
Espesante HEUR Acrysol® RM	40,0
Espesante HMHEC Natrosol® Plus 330 HMHEC (3% en solución en agua)	68,32
Hidróxido de amonio (28%)	2,16
Agua	76,3
KU inicialmente después de preparación	98
PH inicialmente después de preparación	8.73
ICI inicialmente después de preparación	1.3
Viscosidad Brookfield (cps a 1,25 sec ⁻¹)	18.500
Escala actual preparada (galones)	50

Ingredientes	B
	Lbs/100 galones
Molienda preparada sobre suministrador Cowles	
Agua	130
propilenglicol	50
Dispersante Tamol® 1124 AA/HPA	29,38
Desespumante Foamaster® VL	1,50
Tensoactivo TritonCF-10	2,00
Biocida Khaton® LX 1,5%	2,00
TiO ₂ grado interior Ti-Pure® R706	734,56
Descendente preparado sobre suministrador Cowles	
Ligador acrílico Rhoplex® SSG-10M	151,20
Coalescente Texanol	12,5
Hidróxido de amonio (28%)	0,60
Polímero ultra opaco Ropaque®	164,44
Desespumante Foamaster® VL	1,50
Espesante HEUR Acrysol® RM-2020NPR	30,00
Descendente preparado en mezclador a baja velocidad	
Espesante HMHEC Natrosol® Plus 330 (3% en solución en agua)	27,6
Agua	65,82
KU inicialmente después de preparación	98
PH inicialmente después de preparación	8,73
ICI inicialmente después de preparación	1,9
Viscosidad Brookfield (cps a 1,25 sec ⁻¹)	10.800
Escala actual preparada (galones)	50

55

Ejemplo 6

La mezcla A a D descrita adelante requiere mezcla ocasional para permanecer estable.

Ingredientes	A	B
	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones
Molienda preparada sobre suministrador Cowles		
Agua	272,7	272,7
Dispersante Tamol® 1124 AA/HPA	7,35	7,35
Biocida Khaton® LX 1,5%	2,00	2,00
TiO ₂ grado interior Ti-Pure® R706	918,2	918,2
Descendente preparado sobre mezclador de baja velocidad		
	0	1,0
Propilenglicol	50	50
Desespumante Foamaster® VL	1,5	1,5
Polímero ultra opaco Ropaque®	205,56	205,56
Espesante HMHEC Natrosol® Plus 330 HMHEC (3% en solución en agua)	192	113
Arcilla atapulgita Attagel (100% sólido)	-	5,0
Hidróxido de amonio (28%)	1,96	1,98
KU inicialmente después de preparación	92	94
PH inicialmente después de preparación	0,5	0,5
ICI inicialmente después de preparación	8,87	8,75
Viscosidad Brookfield (cps a 1,25 sec ⁻¹)	23000	27.700
Escala actual preparada (galones)	57	53

Ejemplo 7

Las mezclas A a E descritas adelante requerirán ocasionalmente mezcla para permanecer estables.

	A	B	C	D	E
	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones
Molienda preparada sobre suministrador Cowles					
Agua	115	115	115	115	93,46
Propilenglicol	50	50	50	50	40,64
Dispersante Tamol® 1254 AA/MAA	20,99	10,49	31,48	41,97	25,59
Desespumante Foamaster® VL	2,00	2,00	2,00	2,00	1,63
Tensoactivo TritonCF-10	1,50	1,50	1,50	1,50	1,63
Biocida Khaton® LX 1,5%	2,00	2,00	2,00	2,00	1,63
TiO ₂ grado interior Ti-Pure® R706	734,56	734,56	734,56	734,56	596,96
Desespumante Foamaster® VL	1,50	1,50	1,50	1,50	
Polímero ultra opaco Ropaque®	164,44	164,44	164,44	164,44	133,64
Descendente preparado sobre mezclador de baja velocidad					
Emulsión Res 3083	140,10	140,10	140,10	140,10	245,05
Coalescente Texanol®	11,37	11,37	11,37	11,37	15,73
Espesante HASE Acrysol® DR-3	9,6	7,12	5,67	4,12	7,92
Hidróxido de amonio (28%)	2,12	2,34	1,96	1,81	2,28
Agua	150,8	152,8	145,55	138,67	144,93
KU inicialmente después de preparación	100	101	99	97	98
PH inicialmente después de preparación		8,69	8,54	8,68	8,4
ICI inicialmente después de preparación	0,9	0,8	0,8	0,7	1,1
Viscosidad Brookfield (cps a 1,25 sec ⁻¹)	27.700	29.200	31.600	29.900	23.800

Ejemplo 8

Las mezclas A y B descritas adelante requerirán mezcla constante para permanecer estables.

Ingredientes	A	B
	Lbs/100 galones	Lbs/100 galones
Molienda preparada sobre suministrador Cowles		
Agua	174,98	174,98
Propilenglicol	62,49	62,49
Dispersante Tamol® 1254 AA/MAA	36,72	36,72
Desespumante Foamaster® VL	1,87	1,87
Tensoactivo TritonCF-10	2,50	2,50
Biocida Khaton® LX 1,5%	2,50	2,50
TiO ₂ grado interior Ti-Pure® R706	918,12	918,12
Descendente preparado sobre suministrador Cowles		
Desespumante Foamaster® VL	1,87	1,87
Polímero ultra opaco Ropaque®	205,53	205,53
Descendente sobre un mezclador a baja velocidad		
Espesante HMHEC Natrosol® Plus 330 HMHEC (3% en solución en agua)		45,09
Espesante HEC Natrosol® 250 (3,5% en solución en agua)	127,69	45,09
Hidróxido de amonio (28%)	1,00	1,34
Agua	0	80,99
KU inicialmente después de preparación	99	99
PH inicialmente después de preparación	8,69	8,76
ICI inicialmente después de preparación	1,6	0,8
Viscosidad Brookfield (cps a 1,25 sec ⁻¹)	20.200	22.700
Escala actual preparada (galones)	100	100

Información del Suministrador

Nombre del material	Descripción	Suministrador
Tamol™ 1124	Dispersante	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)
Tamol™ 1254	Dispersante	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)
Tamol™ 731	Dispersante MA/GIB	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)
Acrysol™ DR-1	Espesante HASE	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)
Acrysol™ DR-3	Espesante/modificador de reología HASE	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)
Acrysol™ DR-73	espesante HASE	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)
Acrysol™ RM-2020 NPR	Espesante/modificador de reología HEUR	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)
Rhoplex™ SG-10m	ligador de polímero de emulsión	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)
RES 3083	ligador de polímero de emulsión	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)
Kathon™ LX 1,5%	Biocida	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)
Triton™ CF-10	Tensoactivo	Union Carbide Corporation (Danbury, CT)
Foamaster™ VL	Desespumante	Henkel Corporation

		(King of Prusia, PA)
Ti-Pure™ R-706	Dióxido de titanio	E. I. Dupont de Nemours and Co., Inc. (Wilmington, DE)
Ti-Pure™ R-900	Dióxido de titanio	E. I. Dupont de Nemours and Co., Inc. (Wilmington, DE)
Ti-Pure™ R-902	Dióxido de titanio	E. I. Dupont de Nemours and Co., Inc. (Wilmington, DE)
Kronas® 2102	Dióxido de titanio Grado Universal	Kronas (Houston TX)
Ropaque®	Sintético ultra opaco/polímero	Rohm and Haas (Philadelphia, PA)
Texanol™	Coalescente	Erastman Chemical (Kings Port, TN)
Natrosol®	Espesante HEC	Hércules (Wilmington, DE)
Natrosol® Plus 430	Espesante HMHEC	Hércules (Wilmington, DE)
Natrosol® Plus 430	Espesante HMHEC	Hércules (Wilmington, DE)
Natrosol® 250 MHR	Espesante HEC	Hércules (Wilmington, DE)
Attregl® 50	Arcilla Attapulgita	Engelhardt (Edison, NJ)

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de pigmento opacificante fluida que tiene una concentración en volumen de dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio de al menos aproximadamente 15%, una viscosidad Stormer de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 KU cuya mezcla comprende:

a) aproximadamente 600 a 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal.

b) aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HEUR) seleccionado del grupo que consiste de:

i) un HEUR que tienen un C_4-C_{12} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000,

- ii) un HEUR que tiene un C₆-C₃₀ hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000, y
 - iii) combinaciones de estos,
- c) aproximadamente 1,5 a aproximadamente 16 lbs/100 galones de al menos un dispersante seleccionado del grupo que consiste de un copolímero de ácido maléico/diisobutileno, un copolímero de butilmetacrilato/ácido metacrílico, y un copolímero de ácido acrílico-hidroxipropilacrilato, y
- d) agua; donde la mezcla es estable sin requerir mezcla.
2. Una mezcla de pigmento opacificante fluida que tiene una concentración de pigmento de dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio de al menos aproximadamente 15%, y una viscosidad Stormer de aproximadamente

62
62

50 a aproximadamente 250 KU, cuya mezcla comprende:

- a) aproximadamente 600 a 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado interior.
- b) aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5 lbs/100 galones de la menos un espesante de emulsión soluble en álcali hidrofóbicamente modificado (HASE) que tiene un C_6-C_{22} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000;
- c) aproximadamente 1,8 a aproximadamente 23 lbs/100 galones de al menos un dispersante seleccionado del grupo que consiste de copolímero de ácido maléico/diisobutileno, copolímero de butilmetacrilato/ácido metacrílico, copolímero de ácido acrílico-hidroxipropilacrilato, y ácido poliacrílico; y
- d) agua; donde la mezcla es estable sin requerir mezcla.

3. Una mezcla de pigmento opacificante fluida que tiene una concentración en volumen de pigmento de dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio de al menos aproximadamente 15% y una viscosidad Stormer de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 KU, y la mezcla comprende 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de:

- a) al menos un dióxido de titanio grado interior;
- b) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000;
- c) aproximadamente 1,8 a aproximadamente 23 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido poliacrílico; y
- d) agua; en donde la mezcla es estable sin requerir mezcla.

~~64~~
64

4. una mezcla de pigmento opacificante fluida que tiene una concentración en volumen de pigmento de dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de sólido en volumen de dióxido de titanio de al menos aproximadamente 15%, y una viscosidad Stormer de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 KU, que comprende:

- a) aproximadamente 600. a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 2 a aproximadamente 6 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000;
- c) aproximadamente 1,8 a aproximadamente 23 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido poliacrílico; y

d) agua; en donde la mezcla es estable sin requerir mezcla.

5. Una mezcla de pigmento opacificante fluida que tiene una concentración en volumen de pigmento de dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de dióxido de titanio de al menos 15% y una viscosidad Stormer de ácido 50 a aproximadamente 250 KU, cuya mezcla comprende:

a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;

b) aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000;

186
66

- c) aproximadamente 2 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno hidrofóticamente modificado (HEUR) que tiene un C_4-C_{30} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000;
 - d) aproximadamente 3,0 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de copolímero de ácido maléico/diisobutileno; y
 - e) agua; en donde la mezcla es estable sin requerir un mezclado.
6. Una mezcla de pigmento opacificante fluida que tiene una concentración en volumen de pigmento de dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio de al menos aproximadamente 15%, y una viscosidad Stormer de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 KU, cuya mezcla comprende:

67

- a) aproximadamente 600 aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquicelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de 10.000 a aproximadamente 10.000.000;
- c) aproximadamente 2 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HEUR) que tiene un C4-C30 hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000,
- d) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido acrílico - hidroxipropilacrilato; y
- e) agua; en donde la mezcla es estable sin requerir mezclado.

7. Una mezcla de pigmento opacificante fluida que tiene una concentración en volumen de pigmento de dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio de al menos aproximadamente 15% y una viscosidad Stormer de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 KU, cuya mezcla comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 1 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000 o un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000;

c) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido acrílico-hidroxipropilacrilato; y

d) agua; en donde la mezcla es estable sin requerir mezclado ocasional.

8. Una mezcla de pigmento opacificante fluida que tiene una concentración en volumen de pigmento de dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio de al menos 15%, y una viscosidad Stormer de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 KU, cuya mezcla comprende:

a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;

b) aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5 lbs/100 galones de al menos un espesante de emulsión soluble en álcali hidrofóbicamente modificado (HASE) que tiene un C_6-C_{22} hidrófobo y un peso

molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000;

c) aproximadamente 1,2 a aproximadamente 45 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido poliacrílico;

d) agua; donde la mezcla es estable sin requerir mezcla.

9. Una mezcla de pigmento opacificante fluida que tiene una concentración en volumen de pigmento de dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio de al menos aproximadamente 15%, y una viscosidad Stormer de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 KU, cuya mezcla comprende:

a) aproximadamente 600 a 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;

71

b) aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de al menos un espesante de hidroxialquilcelulosa que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.0000 o aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 lbs/100 galones de un espesante de hidroxialquilcelulosa hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000;

c) aproximadamente 1,2 a aproximadamente 18 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido maléico/diisobutileno; y

d) agua; donde la mezcla es estable con requisito de mezclado constante.

10. Una mezcla de pigmento opacificante fluida que tiene una concentración en volumen de pigmento de dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio de al menos aproximadamente 15%, y una viscosidad externa

entre aproximadamente 50 a aproximadamente 250 KU, cuya mezcla comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 lbs/100 galones de al menos un espesante de emulsión soluble en álcali o hinchable en álcali hidrofóbicamente modificado HASE que tiene un C₆-C₂₂ hidrófobo con un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000;
- c) aproximadamente 0,6 a aproximadamente 22,5 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido acrílico-hidroxipropilacrilato; y
- d) agua; donde la mezcla es estable con requisito de mezclado constante.

11. Una mezcla de pigmento opacificante fluida que tiene una concentración en volumen de pigmento de

B3
B

dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio de al menos aproximadamente 15%, y una viscosidad Stormer entre aproximadamente 50 a aproximadamente 250 KU, cuya mezcla comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado universal;
- b) aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 lbs/100 galones de al menos un espesante de emulsión soluble en álcali o hinchable en álcali hidrofóbicamente modificado HASE que tiene un C₆-C₂₂ hidrófobo con un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 7.000.000;
- c) aproximadamente 0,6 a aproximadamente 45 lbs/100 galones de al menos un dispersante de copolímero de ácido maléico/diisobutileno; en donde la mezcla es estable con requisito de mezclado constante.

71

12. Una mezcla de pigmento opacificante fluida, una concentración en volumen de pigmento de dióxido de titanio de aproximadamente 40 a aproximadamente 100%, un contenido de sólidos en volumen de dióxido de titanio de al menos aproximadamente 15%, una viscosidad externa entre aproximadamente 50 a aproximadamente 250 KU, cuya mezcla comprende:

- a) aproximadamente 600 a aproximadamente 1.500 lbs/100 galones de al menos un dióxido de titanio grado interior;
- b) aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímero de uretano óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HEUR) seleccionado del grupo que consiste de, un HEUR que tiene un C_4 - C_{12} hidrófobo con un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000. un HEUR que tiene un C_6 - C_{30} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000, y combinaciones de estos;

c) aproximadamente 1,2 a aproximadamente 18 lbs/100 galones de al menos un dispersante de ácido maléico/diisobutileno; y

d) agua; donde la mezcla es estable con requisito de mezclado constante.

13. La mezcla de las reivindicaciones 1 a 12, cuya mezcla comprende además 1 o más aditivos seleccionados del grupo que consiste de un desespumante, un tensoactivo, un coalescente, una base, un biocida, un mildiucida, un codispersante, un ligador polimérico, un polímero de látex vaciado.

14. La mezcla de la reivindicación 7, que comprende además aproximadamente 2 a aproximadamente 12 lbs/100 galones de al menos un espesante de polímeros de uretano - óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HEUR) que tiene un C_4-C_{30} hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000 o al menos un espesante de arcilla;

15. La mezcla de las reivindicaciones 1-12, en donde la concentración en volumen del pigmento es de aproximadamente 50 a 100%.

16. La mezcla de las reivindicaciones 1-12, en donde la concentración de volumen de pigmento es de aproximadamente 60 aproximadamente 100%.

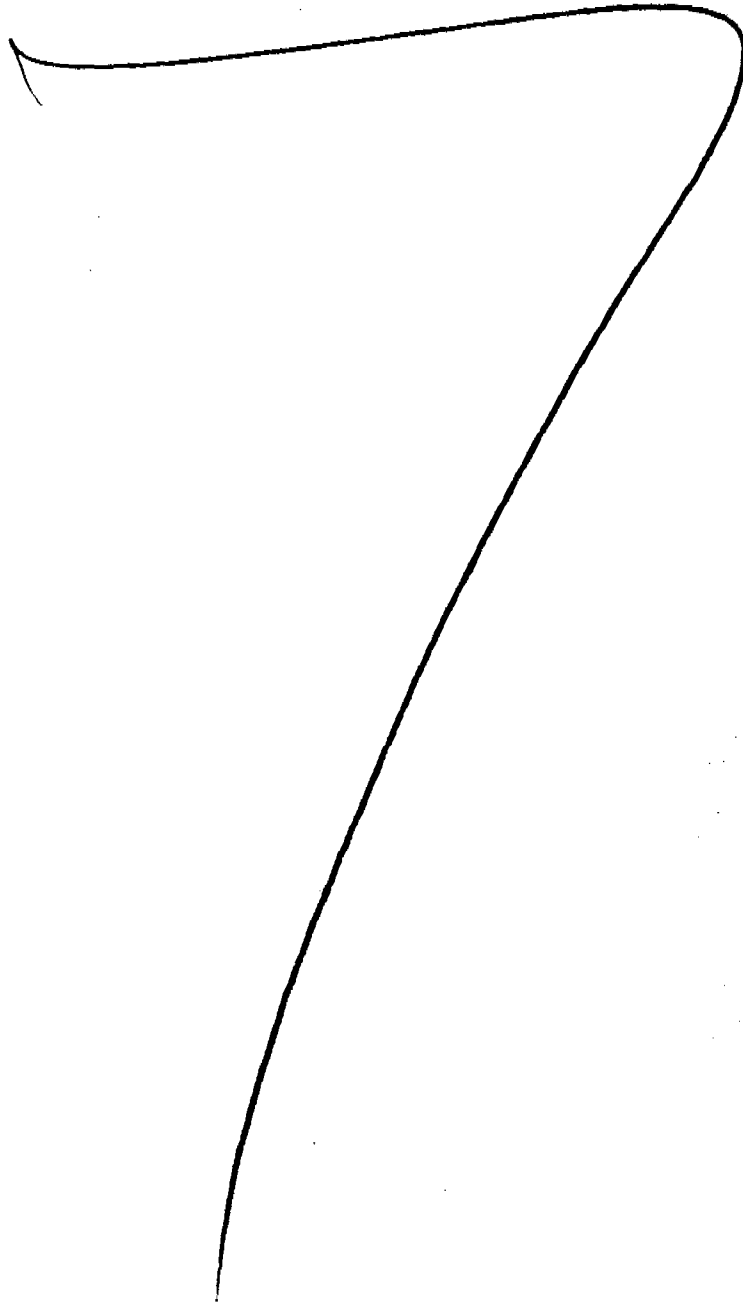
17. La mezcla de las reivindicaciones 1-12 en donde la concentración de volumen de pigmento es de aproximadamente 70 a aproximadamente 100%.

18. La mezcla de las reivindicaciones 1-12 en donde la concentración de volumen de pigmento es de aproximadamente 80 a aproximadamente 100%.

19. La mezcla de las reivindicaciones 1-2 en donde la concentración de volumen de pigmento es de aproximadamente 90 a aproximadamente 100%.

20. La mezcla de las reivindicaciones 7-12, en donde dicha mezcla se lleva a cabo utilizando un impulsador, un recirculador, un agitador, un

molino, un rotador, un burbujeador, un sonicador,
una bomba o combinaciones de estas.



~~78~~
78

RESUMEN DE LA DESCRIPCION

Se describe un número de mezclas opacificantes estables que contienen combinaciones específicas y niveles de dióxido de titanio, espesantes, y dispersantes. Las mezclas estables se pueden emplear en un método de elaboración de pinturas que utiliza prepinturas o como un componente convencional en un recubrimiento tal como una pintura, o en otros usos finales donde se emplean pigmentos opacificantes.

29
79

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

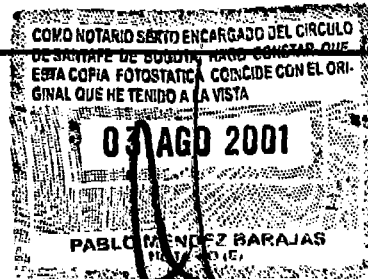
1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by Catherine B. Boccuti
3. acting in the capacity of Notary Public, Montgomery County
4. bears the seal/stamp Catherine B. Boccuti, Notary Public, Commonwealth of Pennsylvania

Certified

5. at Harrisburg, Pennsylvania
6. The 19th day of July, 2001
7. by Kim Pizzigrilli, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania
8. No. 0117725
9. Seal/Stamp
10. Signature:



Kim Pizzigrilli
Kim Pizzigrilli



Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
Edwin Hugh NUNGESSER

domiciliado (s) en/or 12 Brownstone Drive,
Horsham, PA 19044, United States of
America,

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

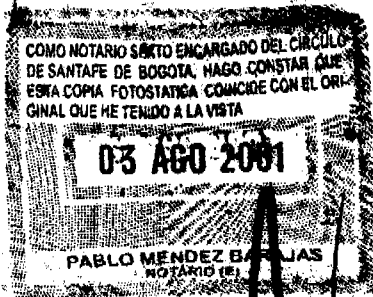
Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a power of attorney to the above named attorneys at law, to obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin, its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits

estos derechos; acciones y otros que promovamos o se nos promuevan. Y para que en los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, desistir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this June 1, 2001
en/in Montgomery County PA
por/by EDWIN HUGH NUNGER
Firma [Signature] Signature



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200__ ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado
de _____
compareció(eron) personalmente _____
Edwin Hugh NUNGESSER

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

Notario Público o Funcionario Autorizado --Notary Public or Attesting Official *Catherine B. Boccuti*

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy _____ de _____ de 200__
Compareció(eron) ante mí

_____ (es) conozco personalmente y que firma(n) este
documento en representación de la Sociedad/compañía
denominada _____

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que _____

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente
de acuerdo con las leyes de _____

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es _____

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) _____

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad _____

Estado _____

Hoy _____ de 200__

Notario Público o Funcionario Autorizado -- Notary Public or Attesting Official

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 1 day of June
2001 before me, a Notary Public or Attesting Official of
Montgomery County, PA
personally appeared Edwin Hugh NUNGESSER

to me known and known to me to be the person(s) who
executed this document, and who has(have) legal
authority to execute this document.
Catherine B. Boccuti, Notary Public
Montgomery County, PA
My Commission Expires Nov. 12, 2002
Member, Pennsylvania Association of Notaries

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this _____ day of _____ 200__
appeared before me

who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company named _____

I certify:

1. That I have seen the following documents:*

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That _____

is a Corporation/Company legally constituted and in existence
in accordance with the laws _____

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is _____

2.3. That the purpose or purposes for which the present Power
of Attorney is granted are comprised within the Corporation
purposes set forth in the Charter of the mentioned
Corporation/Company.

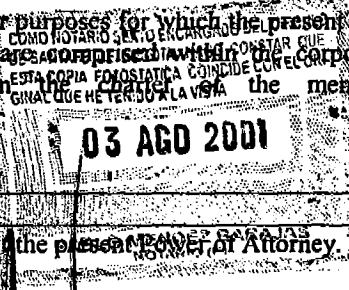
2.4. That Mr.(Messrs.) _____

is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City _____

State _____

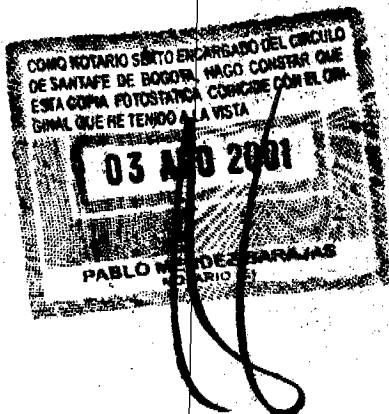
This _____ day of _____ 200__



* Documents must be identified with date and origin



APOSTILLE (Convention de La Haye du 5 octobre 1961)	
1. Country:	
This public document	
2. has been signed by	
3. acting in the capacity of	
4. bears the seal/stamp of	
Certified	
5. at	6. the
7. by	
8. No.	
9. Seal/stamp	10. Signature
.....	



5
-82
95

APOSTILLE

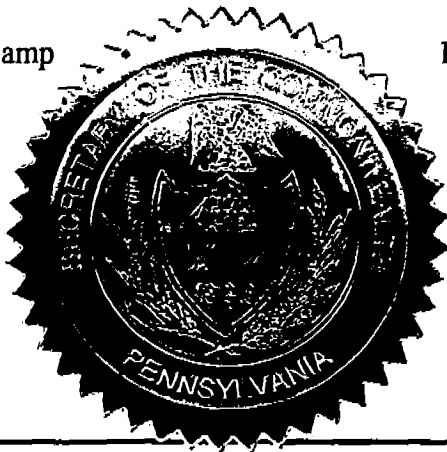
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: **United States of America**
2. This public document has been signed by **Catherine B. Boccuti**
3. acting in the capacity of **Notary Public, Montgomery County**
4. bears the seal/stamp **Catherine B. Boccuti, Notary Public, Commonwealth of Pennsylvania**

Certified

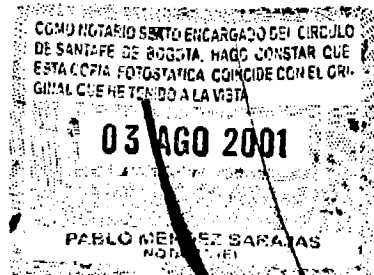
5. at **Harrisburg, Pennsylvania**
6. The **19th** day of **July, 2001**
7. by **Kim Pizzigrilli, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania**
8. No. **0117701**

9. Seal/Stamp



10. Signature:

Kim Pizzigrilli
Kim Pizzigrilli



0258-107
83 83

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseññas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

John Michael FRIEL

domiciliado (s) en/or 341 Beech Street,

Warminster, PA 18974, United States

of America,

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

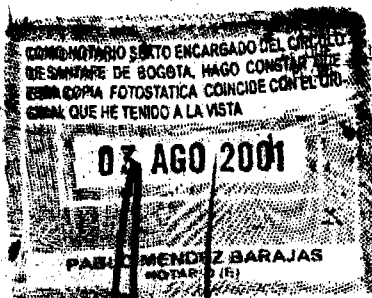
Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseññas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall and at such time. In addition, we grant a Power of Attorney to the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative-contencioso and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits

estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this June 1, 2001
en/in Montgomery County, PA
por/by JOHN MICHAEL FRIEL
Firma John Michael Friel Signature



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200__ ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado
de _____
compareció(eron) personalmente _____
John Michael FRIEL
a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

Notario Público o Funcionario Autorizado

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy _____ de _____ de 200__
Compareció(eron) ante mí
_____ quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este
documento en representación de la Sociedad/compañía
denominada _____

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que _____

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente
de acuerdo con las leyes de _____

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es _____

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) _____

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad _____

Estado _____

Hoy _____ de 200__

Notario Público o Funcionario Autorizado -- Notary Public or Attesting Official

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 1 day of June
200 1 before me, a Notary Public or Attesting Official of
Montgomery County, PA
personally appeared John Michael FRIEL

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has(have) legal
capacity to execute it

Catherine B. Boccuti, Notary Public
Lower Gwynedd Twp., Montgomery County
My Commission Expires Nov. 12, 2002

Notary Public or Attesting Official *Catherine Boccuti*

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this _____ day of _____ 200__
appeared before me

who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company named _____

I certify:

1. That I have seen the following documents:*

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That _____

is a Corporation/Company legally constituted and in existence
in accordance with the laws _____

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is _____

2.3. That the purpose or purposes for which the present Power
of Attorney is granted are comprised within the corporation
purposes set forth in the charter of the mentioned
Corporation/Company.

2.4. That Mr.(Messrs.) _____

is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City _____

State _____

This _____ day of _____ 200__

COMO NOTARIO SE TO ENCARGADO DEL CIRCULO
DE SANTA FE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE
ESTA COPIA FOTOSTATICA COINCIDE CON EL ORIGINAL

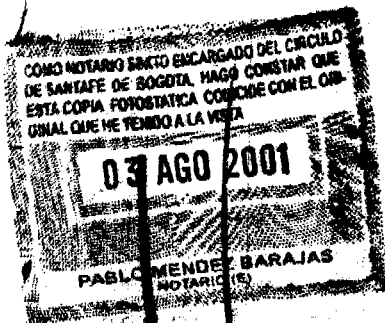
03 AGO 2001

PABLO MENDEZ BARRAJAS
NOTARIO (E)

* Documents must be identified with date and origin

12678-801-001-6
12678-801-001-5
12697-801-001-8
12695-801-001-2
12693-801-001-7

APOSTILLE	
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)	
1. Country:	
This public document	
2. has been signed by	
3. acting in the capacity of	
4. bears the seal/stamp of	
Certified	
5. at	6. the
7. by	
8. No.	
9. Seal/stamp	10. Signature
.....	



85

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by Catherine B. Boccuti
3. acting in the capacity of Notary Public, Montgomery County
4. bears the seal/stamp Catherine B. Boccuti, Notary Public, Commonwealth of Pennsylvania

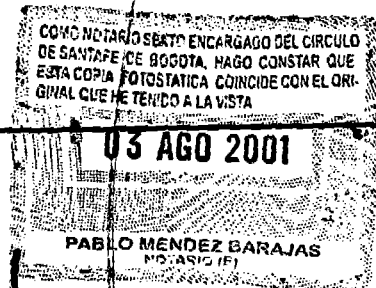
Certified

5. at Harrisburg, Pennsylvania
6. The 19th day of July, 2001
7. by Kim Pizzigrilli, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania
8. No. 0117726
9. Seal/Stamp
10. Signature:



Kim Pizzigrilli

Kim Pizzigrilli



CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

181

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

Joseph David TANZER

domiciliado (s) en/of 410 Madison Avenue, Fort
Washington, PA 19034, United States
of America,

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se trata de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall endue such time. In addition, we grant a Power of Attorney to each one of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court. In all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits

estos derechos; acciones y p[ro]cesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, anular, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this June 4, 2001

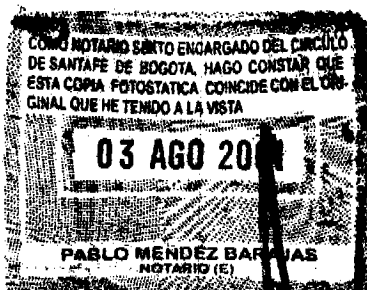
en/in Montgomery County Pa

por/by JOSEPH DAVID TANZER

Firma

J. David Tanzer

Signature



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200 _____ ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado
de _____
compareció(eron) personalmente _____
Joseph David TANZER

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

Notario Público o Funcionario Autorizado --Notary Public or Attesting Official Catherine B. Boccuti

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy _____ de _____ de 200 _____
Compareció(eron) ante mí

_____(es) conozco personalmente y que firma(n) este
documento en representación de la Sociedad/compañía
denominada _____

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que _____

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente
de acuerdo con las leyes de _____

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es _____

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) _____
está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad _____

Estado _____

Hoy _____ de 200 _____

Notario Público o Funcionario Autorizado -- Notary Public or Attesting Official _____

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 4 day of June
200 1 before me, a Notary Public or Attesting Official of
Montgomery County PA
personally appeared Joseph David TANZER

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document and who has(have) legal
capacity to execute the same.
Catherine B. Boccuti, Notary Public
Lower Merion Twp., Montgomery County
My Commission Expires Nov. 12, 2002
Member, Pennsylvania Association of Notaries

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this _____ day of _____ 200 _____
appeared before me

who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company named _____

I certify:

1. That I have seen the following documents:*

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That _____

is a Corporation/Company legally constituted and in existence
in accordance with the laws _____

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is _____

2.3. That the purpose for which the present Power
of Attorney is granted is _____ within the corporation
purposes set forth in the charter of the mentioned
Corporation/Company.

2.4. That Mr.(Messrs.) _____
is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City _____

State _____

This _____ day of _____ 200 _____

* Documents must be identified with date and origin

APOSTILLE

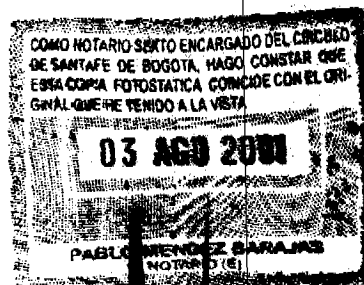
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:
- This public document
2. has been signed by
3. acting in the capacity of
4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at 6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp 10. Signature

.....



APOSTILLE

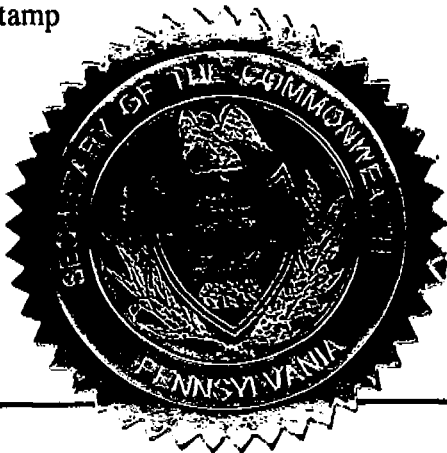
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by Catherine B. Boccuti
3. acting in the capacity of Notary Public, Montgomery County
4. bears the seal/stamp Catherine B. Boccuti, Notary Public, Commonwealth of Pennsylvania

Certified

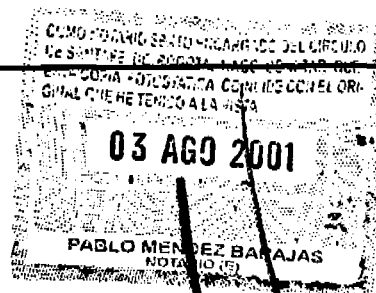
5. at Harrisburg, Pennsylvania
6. The 19th day of July, 2001
7. by Kim Pizzingrilli, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania
8. No. 0117723

9. Seal/Stamp



10. Signature:

Kim Pizzingrilli
Kim Pizzingrilli



Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

Jerry William WASHEL

domiciliado (s) en/ 594 Quarry Road,
Harleysville, PA 19438, United States
of America,

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se presentare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

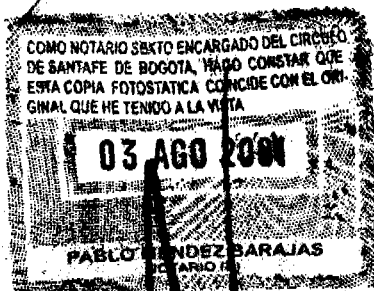
Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación-voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a Power of Attorney to the above named attorneys at law, for the purpose of obtaining the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative-contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denomination of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits

estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this June 4, 2001
en/in Montgomery County, PA
por/by Terry William Washel
Firma [Signature] Signature



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200__ ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado
de _____
compareció(eron) personalmente _____
Jerry William WASHEL
a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

Notario Público o Funcionario Autorizado -- Notary Public or Attesting Official Caroline B. Boccia

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy _____ de _____ de 200__
Compareció(eron) ante mí
_____ quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este
documento en representación de la Sociedad/compañía
denominada _____

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que _____

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente
de acuerdo con las leyes de _____

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es _____

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) _____

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad _____

Estado _____

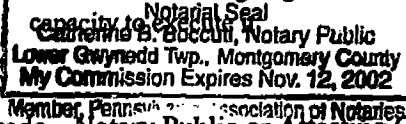
Hoy _____ de 200__

Notario Público o Funcionario Autorizado -- Notary Public or Attesting Official

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 4 day of June
200__ before me, a Notary Public or Attesting Official of
Montgomery County PA
personally appeared _____
Jerry William WASHEL

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has(have) legal



NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this _____ day of _____ 200__
appeared before me

who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company named _____

I certify:

1. That I have seen the following documents:*

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That _____

is a Corporation/Company legally constituted and in existence
in accordance with the laws _____

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is _____

2.3. That the purpose or purposes for which the present Power
of Attorney is granted are comprised within the corporation
purposes set forth in the Charter of the mentioned
Corporation/Company

2.4. That Mr.(Messrs.) _____

is(are) authorized to grant the Power of Attorney.

City _____

State _____

This _____ day of _____ 200__

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

* Documents must be identified with date and origin

12698-801-001-6
12694-801-001-5
12697-801-001-8
12695-801-001-2
12693-801-001-7

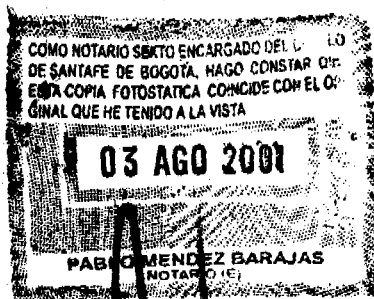
APOSTILLE

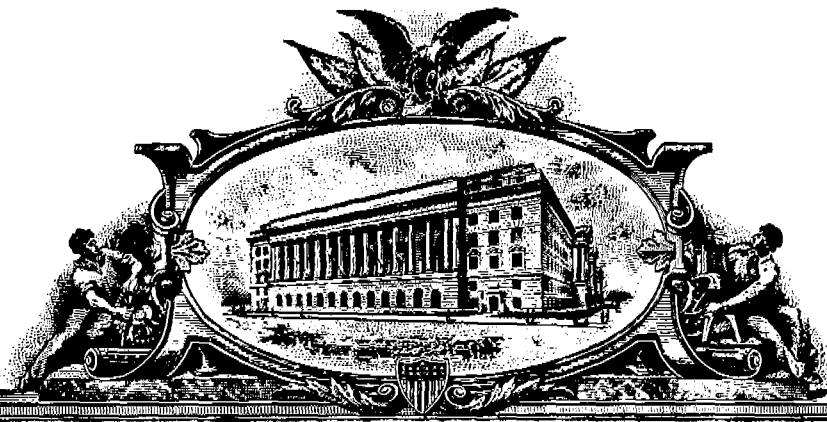
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:
This public document
2. has been signed by
3. acting in the capacity of
4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at 6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp 10. Signature





UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

April 12, 2001

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 60/247,639

FILING DATE: November 10, 2000



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

M. K. Hawkins

**M. K. HAWKINS
Certifying Officer**

11-14-00

A/PROV

92
0211/10/00
10948 U.S. PTOPlease type a plus sign (+) inside this box → ☐Approved for use through 10/31/2002. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number10948 U.S. PTO
60/247639
02/10/11**PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET**
This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)					
Given Name (first and middle (if any))		Family Name or Surname		Residence (City and either State or Foreign Country)	
John M.		Friel		Warminster, PA	
John W.		Hook, III		Warminster, PA	
☒ Additional inventors are being named on the <u>1</u> separately numbered sheets attached hereto					
TITLE OF THE INVENTION (280 characters max) PREPAINTS AND METHODS OF PREPARING PAINTS FROM THE PREPAINTS					
Direct all correspondence to: CORRESPONDENCE ADDRESS					
☐ Customer Number					
OR		Type Customer Number here		Place Customer Number Bar Code Label here	
☒ Firm or Individual Name		Margaret B. Kelcey, Clifford Chance Rogers & Wells, LLP			
Address		200 Park Avenue			
Address					
City		New York		State	NY
Country		United States		ZIP	10166
		Telephone		212-878-3145	Fax
				212-878-3079	
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)					
☒ Specification		Number of Pages		47	
☐ Drawing(s)		Number of Sheets			
☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76				☐ CD(s), Number	
				☐ Other (specify)	
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT					
☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.				FILING FEE AMOUNT (\$)	
☐ A check or money order is enclosed to cover the filing fees				29,181	
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees or credit any overpayment to Deposit Account Number:		50-0521		S150.00	
☐ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.					
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.					
☒ No					
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are _____					

Respectfully submitted,

SIGNATURE

Margaret B. Kelcey

Margaret B. Kelcey

TYPED or PRINTED NAME

TELEPHONE 212-878-3145

Date 11/10/00

REGISTRATION NO.

(if appropriate)

Docket Number:

29,181

006258/00011

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

This collection of information is required by 37 CFR 1.51. The information is used by the public to file (and by the PTO to process) a provisional application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 8 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the complete provisional application to the PTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C. 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Box Provisional Application, Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

* see back for express mail label

93
93

Approved for use through 10/31/2002 OMB 0651-0032
 Department of the U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

SECRET

WARNING: Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2038.

PREPAINTS AND METHODS OF PREPARING PAINTS FROM THE PREPAINTS

Background of The Invention

This invention relates to sets of prepaint compositions, a method of preparing paint lines from sets of prepaint compositions, and to a method of preparing a range of paints from sets of prepaint compositions.

Paints or coatings encompass, for example, latex paints, enamels, lacquers, varnishes, undercoats, surfacers, primers, sealers, fillers, and stoppers. Most paints contain a pigment, a polymer or binder which acts as a film-former to bind the pigment particles together, and a fluid medium in which the polymer is dissolved or dispersed. If the pigment is omitted, the paint is referred to as a clear, varnish, lacquer, or topcoat. Lacquers usually refer to thermoplastic coating compositions, whereas enamels refer to thermosetting paints.

Paint formulating involves the process of selecting and admixing appropriate paint ingredients in the correct proportions to provide a paint with specific processing and handling properties, as well as the desired final dry paint film properties. The major ingredients of many paint formulations are a binder, an opacifying pigment, optional pigment extenders, and a fluid medium, namely, water if the paint is a waterborne paint such as a latex paint, or solvent if the paint is a solvent-borne paint such as an oil-based paint. Common optional ingredients include defoamers, coalescents, plasticizers, thickeners, non-thickening rheology modifiers, solvents, driers, anti-skinning agents, surfactants, mildewcides, biocides and dispersants. After the paint is formulated and applied to a surface, the paint dries by evaporation of the solvent and/or the water, with or without the application of heat, and the binder forms a film containing therein the pigment and the extender particles, if any.

A paint line, as used herein, includes at least two different paints which offer dried film properties which differ materially from each other in at least one observable property such as sheen, outdoor durability, and color depth. A paint line may include, for example, three paints the dried films of which have different sheen levels, two paints the dried films of which have suitable interior or exterior performance, or four paints the dried films of which offer different

95
95

quality or performance levels such as may be evidenced, for example, by different levels of scrub resistance.

A paint line could, more particularly, include four different paints, the dried films of which have different sheen levels, typically marketed as gloss; semi-gloss; eggshell, satin, or low lustre; and flat. The sheen is determined by the volume and type of the binder(s), pigment(s), and extender(s), if any, in the paint.

In addition to the various sheen levels, paints are commonly formulated to be untinted (white) or tinted to a wide variety of colors using different tint bases, including pastel or light tones, medium or mid-tones, and deep tones. This capability requires a paint line having four paints. Also, paints are formulated for exterior or interior use. And, paints are formulated to provide certain levels of performance properties, such as may be marketed as good/standard, better, and best/premium.

Paint manufacturers and retailers typically offer a range of paints, the range including at least two paint lines. By "the range including at least two paint lines", herein it is meant that the discrete elected levels of the observable property defining a first paint line are combined with the discrete elected levels of the observable property defining a second paint line, etc. to define the paints in the range of paints.

For example, to prepare a range of paints including four paint lines may require preparing paints encompassing four sheen levels, four tint bases, interior and exterior use, and three quality levels, preferably all combinations thereof. Thus, 96 different paint formulations (4x4x2x3) may be needed. Also encompassed, however, is a range of paints in which certain of the defined paints, up to 10% of the total number of paints, are selected to be omitted, for example, for commercial reasons. Further contemplated is a range of paints in which the observable properties of the dried paint films substantially, but not exactly, fulfill the definitions herein; for example, the sheen of a dried outdoor mid-tone gloss paint in the standard, better, and premium lines may differ by a few points without departing from the meaning of a range of paints of this invention.

Formulating these paints is complex – it is not simply a matter of mixing a few paint ingredients in different ratios. Rather, it involves the selection and mixing of different paint ingredients in different ratios depending on the type of paint desired. This requires paint

manufacturers to store many different paint ingredients and change paint ingredients during manufacture depending on the specific paint type being prepared.

Furthermore, it requires paint retailers to carry a large inventory of paints in order to offer a range of paints, such as various sheen levels, tint bases, paints for exterior use, paints for interior use, and paints of various quality. It would be desirable to make paints, either at a relatively large-scale industrial plant or at a relatively smaller-scale, point-of-sale or point-of-use location using a limited number of paint ingredients to prepare all of these different paint formulations, thus, minimizing the number and type of paint ingredients to make a range of paints.

Summary of the Invention

In order to minimize the number of paint ingredients needed to prepare a range of paints, one needs to consider the extremes of key properties required by the range of paints and formulate prepaint compositions which are capable of being blended in various combinations and proportions to provide the key properties required at their extreme values and at intermediate points as well.. Specific properties may also be improved by adding paint additives which enhance the desired property.

We have discovered that we are able to achieve this goal by employing a set of prepaints sufficient to formulate at least one paint line, including:

1. at least one fluid prepaint x, including at least one opacifying pigment;
2. at least one fluid prepaint y, including at least one extender pigment ; and
3. at least one fluid prepaint z, including at least one polymeric binder;

wherein the number of prepaints is preferably 3-15; wherein the prepaints are different from each other; and wherein the prepaints are mutually compatible.

We have also discovered a method of forming at least one paint line including:

providing a set of prepaints sufficient to formulate at least one paint line, including:

- a. at least one fluid prepaint x, including at least one opacifying pigment;
- b. at least one fluid prepaint y, including at least one extender pigment; and
- c. at least one fluid prepaint z, including at least one polymeric binder;

wherein the total number of prepaints is preferably 3-15; wherein each of the prepaints is different from each other; and wherein the prepaints are mutually compatible; and

97

2. dispensing predetermined amounts of prepaint(s) x, prepaint(s) y, and prepaint(s) z into containers or application devices to form at least one paint line.

The method may further include the step of mixing prepaint(s) x, prepaint(s) y, and prepaint(s) z before, while, or after they are dispensed into the container or before or while they are dispensed into the application device.

We have also discovered a method of forming a range of paints, the range including at least two paint lines, including:

1. providing a set of prepaints sufficient to formulate the range of paints, including:
 - a. at least one fluid prepaint x, including at least one opacifying pigment;
 - b. at least one fluid prepaint y, including at least one extender pigment;
 - c. at least one fluid prepaint z, including at least one polymeric binder; and
 - d. at least one additional fluid prepaint x', y', or z',

wherein the total number of prepaints is preferably 4-15;

wherein each of the prepaints is different from each other; and

wherein the prepaints are mutually compatible; and

2. dispensing predetermined amounts of prepaint(s) x, prepaint(s) y, and prepaint(s) z and the at least one additional prepaint into containers or application devices to form a range of paints.

The methods may further include the step of mixing prepaint(s) x, prepaint(s) y, prepaint(s) z, and the at least one additional prepaint before, while, or after they are dispensed into the container or before or while they are dispensed into the application device.

The methods may further include the step of adjusting the viscosity of dispensed prepaints before, while, or after they are dispensed into the container or before or while they are dispensed into the application device using a thickener, water, or a mixture thereof.

The methods may further include the step of adding additional materials may be added to the prepaints and/or paints that enhance the application or final performance properties of the paint.

The methods may further include the step of adding at least one colorant to the dispensed prepaints.

The methods may be carried out at a paint manufacturing facility, at the point-of-sale, or at the point-of-use and may be controlled by a computer.

If one paint line is desired, i.e., if one key property is varied (for example, sheen level, tint base, use type, or quality type), then the complete paint line can be made from one each of prepaint x, prepaint y and prepaint z.

If a range of paints including two paint lines is desired, i.e., if two key properties are varied (for example, two selected from sheen level, tint base, use type, and quality type), then the range of paints may be made from at least one each of prepaint x, prepaint y, and prepaint z and least one additional prepaint x', y', or z', depending on which key properties are to be varied. By "additional prepaint x', y', or z'" is meant herein a prepaint different from prepaint x, y, or z, respectively, but otherwise meeting the limitations associated with prepaint x, y, or z.

If a range of paints including three paint lines is desired, i.e., if three key properties are varied (for example, three selected from sheen level, tint base, use type, and quality type), then the range of paints can be made from at least one each of prepaint x, prepaint y and prepaint z and at least two additional prepaints x', y', or z', depending on which key properties are to be varied.

If a range of paints including four paint lines is desired, i.e., if four key properties are varied (for example, sheen level, tint base, use type, and quality type), then the complete range of paints can be made from at least one each of prepaint x, prepaint y and prepaint z and at least three additional prepaints x', y', or z', depending on which key properties are to be varied.

This technique may be continued to vary as many additional key properties as desired.

A paint line includes two or more different paints the dried films of which differ materially from each other in at least one observable property. The paints are different from each other and must meet at least one of the following criteria: 1) the pigment volume concentration (PVC) of the paints of the lines which are most different from each other in PVC must differ from each other by at least 2% or 2) the volume solids content ("VS") of the paints of the line which are most different from each other in VS must differ from each other by at least 2%.

The pigment volume concentration ("PVC") is a measure of how "binder-rich" a paint formulation. It is calculated herein by the following formula:

99
99

$$\text{PVC (\%)} = \frac{(\text{volume of pigment(s)} + \text{volume extender(s)})}{(\text{volume of pigment(s)} + \text{volume extender(s)} + \text{volume binder})} \times 100$$

The volume solids content ("VS" herein) is the dry volume (dry vol.) of pigment(s) plus the dry volume (dry vol.) of extender (s) plus the dry volume (dry vol.) of binder(s). It is calculated herein by the following formula:

$$\text{VS (\%)} = \frac{\text{dry vol. of pigment(s)} + \text{dry vol. of extender(s)} + \text{dry vol. of binder(s)}}{\text{total volume of paint}} \times 100.$$

If additives are present, their volume is not included in determining the total dry volume.

In each of the above embodiments, the prepaint compositions are selected so that they cover a wide formulation space so that the desired final paint properties lie within the blend space defined with the prepaints at the extremes. In many cases the prepaints will not by themselves be practical paints. But by pushing the prepaints to these extremes one can maximize the blend space available for the system. When the prepaints, additives, and colorants are all fully compatible, they can be blended at desired ratios, without inducing colloidal instability, to achieve the desired paint line(s) and range of paints.

This technique is similar to the design principles used in statistical experimental design and analysis of mixture component designs; however, instead of designing a mixture space to explore the response surface within it, one is designing the boundaries of the mixture space to maximize the flexibility of the paint system. The key to success is to have mutual compatibility of the individual ingredients and prepaints across the mixture space.

Paint properties can be predicted in a number of ways. One approach is to develop response surface models of the blend space using standard Mixture Component experimental design statistical tools. These simple statistical models can then be used by a linear optimization program, by a massive grid search, or by a graphical analysis tool. Another approach is to simply use empirical methods to determine which blends are needed for specific paint lines, then incorporate those simple empirical recipes in the of the software paint making machine.

An extension of the techniques is to have the paint machine automatically pretest certain key properties (e.g., viscosity, forced dry gloss, or color) and make minor adjustments during the formulating of the paint from the prepaints. Having feedback loops in the paint machine can provide more precise matching of color, gloss, and viscosity targets.

100
100

SECRET

As used herein, prepaints are mutually compatible if the paints formed by admixing the prepaints do not evidence signs of colloidal instability such as flocculation. Preferably, the paints formed from the prepaints exhibit less than 5 g of residue such as gel and grit per liter of paint when the paint is passed through a 325 mesh screen. More preferably, the paints formed from the prepaints exhibit less than 1 g of residue per liter of paint when the paint is passed through a 325 mesh screen. Preferably, the prepaints exhibit less than 5 g. of residue per liter of prepaint when the prepaint is passed through a 325 mesh screen. More preferably, the prepaints exhibit less than 1 g of residue per liter of prepaint when the prepaint is passed through a 325 mesh screen. If the prepaints, optional additives included to enhance specific paint properties, and colorants are fully compatible, *i.e.*, they can be blended at any ratio without inducing colloidal instability, then they can be blended in any combination falling within the formulation space needed to achieve the desired property profile in the final paint. It is sufficient, however, for the prepaints, optional additives included to enhance specific paint properties, and colorants to be compatible, *i.e.*, they can be blended at desired ratios without inducing colloidal instability to achieve the desired property profile in the range of paints.

As used herein, compatible paint ingredients include ingredients which can be combined in the various prepaints, and the paints formed from the prepaints to provide the properties characteristic for the amount of and type ingredient(s) used.

It is preferred that the all fluid prepaints employed in the methods of the invention have the same or similar viscosities to aid in mixing.

The water-resistance properties, including blister resistance, wet adhesion, and scrub resistance, of the paints prepared by the method of the invention, are expected to be improved because of the use of lower amounts of stabilizing materials such as surfactants which may be used relative to conventional formulating techniques. Further, a line of paints or a range of paints prepared by the methods of this invention may react more predictably to added colorants, making color matching easier and facilitating the use of software for color matching. In addition, viscosity fluctuation in the final paint formulation is expected to be reduced because of the prior equilibration of ingredients in the prepaints.

The prepaints are formulated to maximize the flexibility of paint manufacturing. Rather than purchasing individual paint ingredients, paint manufacturers, and even buyers at point-of-sale and point-of-use (paint stores, paint departments, and contractors), can purchase a set of

101
901

prepaints to prepare a desired range of paints. These sets of prepaints will contain at least one each of prepaints x, y and z and possibly additional prepaints depending upon the formulating flexibility desired. Optionally, the above prepaints are mixed with an additional prepaint which includes at least one colorant, such as a colored pigment or dye.

The method of the present invention is not limited to preparing only latex paints *per se*, but may also be extended to preparing any water-borne or solvent-borne coating, or related building product requiring mixing of ingredients, including, sealants, caulks, mastics, adhesives and other building-related products.

Description of Preferred Embodiments

One embodiment of prepaint x is a fluid titanium dioxide prepaint including at least one opacifying pigment, at least one dispersant, at least one thickener, and water; wherein the dispersant(s) and the thickener(s) are compatible with the pigment(s) and with other optional paint ingredients, and wherein the prepaint has a volume solids content of about 30% to about 70%, preferably about 35% to about 50% and a Stormer viscosity of about 50 to about 250 Krebs Units (KU) preferably about 60 to about 150 KU.

In an alternate embodiment of prepaint x, it is a fluid titanium dioxide prepaint useful for formulating a one pack, pigmented latex paint containing other paint ingredients, which prepaint includes at least one opacifying pigment, at least one dispersant, at least one thickener, at least one film-forming or nonfilm-forming polymeric binder, and water; wherein the dispersant(s), the thickener(s), and the polymer(s) are compatible with the pigment(s) and with the other optional paint ingredients, and wherein the prepaint has a volume solids content of about 30% to about 70%, preferably about 35% to about 50%, a PVC of about 35% to 100%, preferably about 50% to 100%, and a Stormer viscosity of about 50 to about 250 KU, preferably about 60 to about 150 KU. Preferably, the prepaint is stable to sedimentation, by which is meant herein that the pigment does not settle out after 10 days at about 25 °C. Optionally, the polymeric binder is adsorbed onto the opacifying pigment.

In one embodiment of prepaint y, it is a fluid pigment extender prepaint which includes at least one mineral extender, at least one thickener, an optional polymeric binder, and water; wherein the pigment extender prepaint has a volume solids content of about 30% to about 70%, preferably about 35% to about 65%, a PVC of about 35% to 100%, preferably about 40% to

100%, and a Stormer viscosity of about 50 to about 250 KU, preferably about 60 to about 150 KU; and wherein the prepaint ingredients are compatible with each other and with the ingredients of the other prepaints desired to be used therewith.

In one embodiment of prepaint z, it is a fluid polymeric binder prepaint which includes a water-borne polymeric binder having a glass transition temperature (Tg) of about -30°C to about 70°C, preferably about -10°C to about 60°C, and water; wherein the binder prepaint has a volume solids content of about 25% to about 70%, preferably about 30% to about 65%, and a Brookfield viscosity of less than about 100,000 centipoise (CPS), preferably about 100 to about 50,000 centipoise, at a shear rate of 1.25 reciprocal seconds; and wherein the prepaint ingredients are compatible with each other and with the ingredients of the other prepaints desired to be used therewith.

In the embodiments of prepaints x, y and z, it is optional to include minor amounts, *i.e.*, less than about 10% by weight, based on the total weight of the prepaint, of conventional paint additives including acid, base, defoamer, coalescent, cosolvent, mildewcide, biocide, antifreeze agent and the like. These additives must be compatible with the other paint ingredients in the prepaint and the prepaints employed in the methods of this invention.

Opacifying pigments useful in the methods and prepaints of the invention include white pigments which impart white scattering power to the paint across all visible wave lengths without a high degree of absorption. Pigment extenders are inorganic solids or opaque polymers which do not impart the primary color or hiding power to the paint although they may have secondary influences on those properties. The tint bases used for deep tone paints typically contain no or only very low levels of opacifying pigments.

Suitable opacifying pigments include titanium dioxide (TiO₂) or a combination of titanium dioxide and auxiliary hiding pigments such as voided latex polymer particles, zinc oxide, lead oxide, a synthetic polymer pigment and mixtures thereof. Rutile and anatase grades of titanium dioxide are suitable for use herein. Rutile titanium dioxide is preferred. The surface of these titanium dioxides may be treated with various organic surface treatments and/or inorganic surface treatments, *e.g.*, as the oxides of silica, alumina, and zirconia. Fumed titanium oxide is also useful herein.

The voided latex particles useful in the method of the invention have a particle size diameter of about 100 nm to about 2,500 nm and a void fraction and preprints of about 10% to about 75%. Preferably, the voided latex particles useful in the method of the invention have a particle size of about 500 nm to about 1,100 nm. The voided latex particles have at least one void but may have multiple voids, non-spherical voids, interconnected voids, voids having channels connected to the outside of the particles, and further encompass structures described as vesiculated and spongelike. Preferably, the voided latex particles have a single void. The voided latex particles have a glass transition temperature (T_g), as measured by differential scanning calorimetry at a rate of about 20°C/min, of at least about 20°C, preferably at least 50°C. The higher the (T_g), the harder the particle is and the less likely it is to collapse. If the voided latex particles collapse, they are unable to contribute to hiding. They may be prepared by conventional polymerization processes known in the art, such as those disclosed in U.S. Patent Nos. 3,784,391, 4,798,691, 4,908,271, 4,972,000, 5,041,464, 5,157,084, and 5,216,044, the disclosures of which are incorporated herein by reference, as well as Japanese Patent Applications 60/223,873, 61/62510, 61/66710, 61/86941, 62/127336, 62/156387, 01/185311, and 02/140272. Preferably, the voided latex particles are prepared according to U.S. Patent Nos. 4,427,836, 4,469,825, 4,594,363, 4,880,842 and 5,494,971, the disclosure of which are incorporated herein by reference.

Extender pigments useful herein include exterior and interior extender pigments optimized for the intended end use. Exterior extender pigments are not soluble in water and have a low absorption number. They are optimized for exterior durability in the particular market where the paint will be sold, and do not detract from the desired non-cracking, non-chalking, and non-dirt-retaining properties of the dried paint. They also provide low cost volume. Interior extender pigments are optimized for hiding, gloss, and low cost. Suitable extender pigments include barium sulfate (about 1 - about 15 microns), Blanc Fixe (about 0.5 - about 5 microns), calcium carbonate (about 0.05 - about 35 microns), silica (about 0.001 - about 14 microns), magnesium silicate (about 0.5 - about 15 microns), aluminum silicate (about 0.2 - about 5 microns), mica, bentonite, magnesium alumino-silicate, fumed alumina, colloidal attapulgite, synthetic amorphous sodium alumino-silicate, and sodium potassium alumino-silicate, and the like.

Polymeric binders are polymers or prepolymers which form the primary film of the paint. Binders bind the pigment and/or extenders, provide the required paint flow, and determine the

104
107

gloss and hardness of the final paint film. The binders selected for the prepaints will depend upon the final use of the formulated paints. Binders suitable for exterior paints are generally suitable for interior paints, but binders suitable for interior paints may not be suitable for exterior paints.

Suitable polymeric binders include, but are not limited to, homopolymers, copolymers or terpolymers having compositions such as, for example, acrylic and/or methacrylic, polyvinyl acetate, styrene-acrylic, styrene-butadiene, vinyl acetate-acrylic, ethylene-vinyl acetate, vinyl acetate-vinyl versatate, vinyl acetate-vinyl maleate, vinyl acetate-vinyl chloride-acrylic, ethylene-vinyl acetate-acrylic, and urethane polymers, optionally containing up to about 10% by weight of functional and other monomers, and mixtures thereof. Polymeric binders optionally incorporated in prepaints x, y, x', y', or other prepaints may be the same as or different from the polymeric binder of prepaint z.

Thickener is a general term which includes any material added to a paint to modify its rheological profile. Preferred thickeners are associative thickeners. Suitable thickeners for use herein include polyvinyl alcohol (PVA); hydrophobically-modified, alkali soluble emulsions, known in the art as HASE emulsions; alkali soluble or alkali swellable emulsions, known in the art as ASE emulsions; hydrophobically modified ethylene oxide-urethane polymers known in the art as HEUR thickeners; and cellulosic thickeners such as hydroxymethyl cellulose (HMC), hydroxyethyl cellulose (HEC), hydrophobically-modified hydroxy ethyl cellulose (HMHEC), sodium carboxymethyl cellulose (SCMC), sodium carboxymethyl 2-hydroxyethyl cellulose, 2-hydroxypropyl methyl cellulose, 2-hydroxyethyl methyl cellulose, 2-hydroxybutyl methyl cellulose, 2-hydroxyethyl ethyl cellulose, 2-hydroxypropyl cellulose, and the like. Also useful as thickeners are fumed silica, attapulgite clay and other types of clay, titanate chelating agents, and the like.

Suitable dispersants for use herein include non-ionic, anionic and cationic dispersants such as 2-amino 2-methyl 1-propanol (AMP), dimethyl amino ethanol (DMAE), potassium triphosphate (KTPP), trisodium polyphosphate (TSPP), citric acid and other carboxylic acids, and the like. Anionic polymers such as homopolymers and copolymers based on polycarboxylic acids, including those that have been hydrophobically- or hydrophilically-modified, e.g., polyacrylic acid or polymethacrylic acid or maleic anhydride with various monomers such as styrene, acrylate or methacrylate esters, diisobutylene, and other hydrophilic

105
108

or hydrophobic comonomers are also suitable for use as dispersants, further including salts of the aforementioned dispersants, and mixtures thereof.

Suitable defoamers include silicone-based and mineral oil-based defoamers, and the like.

Coalescents are not necessary if solvent-free polymeric binders are used in the binder prepaints. Solvent-free binders typically have a low T_g and low minimum film-forming temperature so that they are film-forming at ambient temperatures, such as about 20 °C. If a coalescent is required, preferably it is incorporated in each of prepaint z and any other prepaints containing polymeric binders..

Suitable coalescents, plasticizers, and other optional solvents include ethylene glycol, propylene glycol, hexylene glycol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (TEXANOL™), glycol ethers, mineral spirits, methyl carbitol, butyl carbitol, phthalates, adipates, and the like.

Suitable mildewcides and biocides include zinc oxide, isothiazolones, triazoles, and the like.

Suitable surfactants include cationic, anionic, and non-ionic surfactants.

EXAMPLES

Test Procedures

The Stormer viscosity of the prepaints is measured using ASTM method D562.

The Brookfield viscosity of the binder prepaints and final paints is measured using spindle #4 of a Brookfield viscometer at 6 rpm at room temperature (about 70°F).

The ICI viscosity of the prepaints and paints is measured using ASTM method D3205-77.

106
906

Example 1

This example describes the preparation of a white prepaint which was prepared by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment - Titanium Dioxide Slurry (76.5% solids) (Ti-Pure™ R-746 -- DuPont)	1152.25
Dispersant (Tamol™ 1124 -- Rohm and Haas)	7.06
Defoamer (Drewplus™ L-475)	1.00
Binder Acrylic (50% solids - Tg 28 °C (Rhoplex™ SG - 10M - Rohm and Haas)	166.32
Opacifer - Voided Latex Particles (Ropaque™ OP-96 - Rohm and Haas)	151.80
Coalescent (Texanol™)	12.95
Rheology Modifier (Acrysol™ RM-8W - Rohm and Haas)	12.76
Base - Ammonia (28%)	1.65

The prepaint was prepared using a laboratory mixer having a 45° pitch stirring blade. The water, dispersant, and defoamer, were combined and mixed. The titanium dioxide slurry was slowly added and the mixture was stirred for 15-20 minutes. The binder, coalescent, rheology modifier, ammonia, and additional water if necessary were then added.

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, total weight of 1,505.8 lbs., total PVC of 80.0%, volume solids of 44.0%, weight solids of 67.1%, density of 15.058 lbs./gallon, 0.40% dispersant on pigment solids, and 10.0% coalescent on latex solids. Its initial and equilibrated Stormer viscosities were 88 and 90 KU. Its initial and equilibrated pH values were 8.8 and 8.6.

107
107

Example 2

This example describes the preparation of an exterior pigment extender prepaint. It was prepared as above by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment – Nephilene Syenite (7.5 μ) (Minex™ 4)	784.30
Dispersant (Tamol™ 1124 - Rohm and Haas)	7.84
Defoamer (Drewplus™ L-475)	2.00
Binder Acrylic (53.5% solids – Tg 18 °C) (Rhoplex™ ML-200 - Rohm and Haas)	157.49
Coalescent (Texanol™)	5.90
Rheology Modifier (Acrysol™ RM-8W - Rohm and Haas)	2.55
Water	368.86

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, total weight of 1,328.9 lbs., total PVC of 80.0%, volume solids of 45.0%, weight solids of 65.4%, density of 13.29 lbs./gallon, 0.50% total dispersant on pigment solids and 7.0% total coalescent on binder solids. The initial and equilibrated Stormer viscosities were 90 and 93. The initial and equilibrated pH values were 8.9 and 8.7.

108
108

Example 3

This example describes the preparation of an interior pigment extender prepaint which was prepared as described above by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment – Calcium Carbonate (12μ) (Omyacarb™ 12)	405.67
Pigment – Calcium Carbonate (3.2μ) (Vicron™ 15-15)	203.59
Pigment – Aluminum Silicate (1.4μ) (Optiwhite™)	165.41
Dispersant (Tamol™ 1124 -Rohm and Haas)	7.75
Defoamer (Drewplus™ L-475)	1.00
Binder – Vinyl Acetate/Acrylic (55% solids – Tg 14 °C) (RES™ 3803- Rohm and Haas)	157.61
Coalescent (Texanol™)	6.07
Rheology Modifier – HEUR (Acrysol™ RM-2020-NPR)	17.53
Base – Ammonia (28%)	0.87
Water	356.59

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, total weight of 1,322.1 lbs., total PVC of 80%, volume solids of 45%, weight solids of 65.15%, density of 13.2210 lbs./gallon, 0.50% dispersant on pigment solids, and 7.00% coalescent on binder solids, Its initial and equilibrated Stormer viscosities were 94 and 97. Its initial and equilibrated pH values were both 9.2.

109
109

Example 4

This example describes a vinyl acetate/acrylic polymeric binder prepaint which was prepared as described above except that the binder, defoamer, coalescent, ammonia, water, and rheology modifier were combined and mixed. The ingredients and amounts were as follows:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Defoamer (Drewplus TM L-475)	8.00
Binder - Vinyl Acetate/Acrylic (55% solids - Tg 14 °C) (RES TM 3803- Rohm and Haas)	788.06
Coalescent (Texanol TM)	30.34
Rheology Modifier -HEUR (Acrysol TM SCT-275 - Rohm and Haas)	3.02
Base - Ammonia (28%)	1.95
Water	60.08

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, total weight of 891.5 lbs., volume solids of 45.0%, a weight solids of 48.6%, a density of 8.91 lbs./gallon and 7.0% coalescent on binder solids. Its initial and equilibrated Stormer viscosities were 88 and 90. Its initial and equilibrated pH values were 8.6 and 8.4. Its equilibrated Brookfield viscosity should be less than 10,000 cps.

110
110

Example 5

This example describes a flat acrylic binder prepaint which was prepared as above by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Defoamer (Drewplus™ L-475)	8.00
Binder - Acrylic (53.5% solids - Tg 18°C) (Rhoplex™ ML-200 - Rohm and Haas)	769.96
Coalescent (Texanol™)	28.83
Rheology Modifier (HEUR) (Acrysol™ RM-8W - Rohm and Haas)	1.15
Base - Ammonia (28%)	.57
Solvent - Propylene Glycol	60.00
Water	12.84

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, total weight of 881.4 lbs., volume solids of 44.0%, weight solids of 46.7%, density of 8.81 lbs./gallon, and 7.0% coalescent on binder solids. Its initial and equilibrated Stormer viscosities were 91 and 89. Its initial and final pH values were both 8.9/9.0. Its equilibrated Brookfield viscosity should be less than 10,000 cps.

Example 6

This example describes a gloss acrylic binder prepaint which was prepared as described above by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Defoamer (Drewplus™ L-475)	8.00
Binder - Acrylic (50% solids - Tg 28°C) (Rhoplex™ SG-10M - Rohm and Haas)	737.08
Coalescent (Texanol™)	36.85
Rheology Modifier - HEUR (Acrysol™ RM 8W - Rohm and Haas)	11.62
Base - Ammonia (28%)	.35
Solvent - Propylene Glycol	60.00
Water	21.26

117

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, a total weight of 875.2 lbs., volume solids of 39.0%, a weight solids of 42.11%, a density of 8.75 lbs./gallon and 10.0% coalescent on binder solids. Its initial and equilibrated Stormer viscosities were 97 and 98. The initial and equilibrated pH values were 9.0. Its equilibrated Brookfield viscosity should be less than 10,000 cps.

Example 7

This example describes the preparation of a white pigment prepaint including a solvent-free acrylic binder and without the use of a coalescent. The ingredients are mixed as described in Example 1 using the ingredients and amounts set out below.

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment - Titanium Dioxide (Ti-Pure™ R-706 - DuPont)	734.49
Opacifier - Voided Latex Particles (Ropaque™ OP-96 - Rohm and Haas)	164.43
Dispersant (Tamol™ 731 - Rohm and Haas)	29.38
Non-ionic Surfactant (Triton™ CF-10)	2.00
Biocide (Kathon™ LX (1.5%) - Rohm and Haas)	2.00
Defoamer (Foamaster™ VL)	3.00
Binder - Acrylic copolymer (43.5% solids - Tg -2 °C) (Rhoplex™ SF-012 - Rohm and Haas)	165.96
Rheology Modifier - HEUR (Acrysol™ RM-825 - Rohm and Haas)	5.00
Rheology Modifier - HEUR (Acrysol™ RM-2020 NPR - Rohm and Haas)	42.69
Base - Ammonia (28%)	.49
Water	250.13

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, total weight of 1,401.3 lbs., total PVC of 80.0%, volume solids of 40.0%, weight solids of 61.1% density of 14.01 lbs./gallon, and 1.0% dispersant on pigment solids. Its estimated Stormer viscosity is 102 KU. Its pH should be 8.5 - 9.0.

Example 8

This example describes the preparation of an exterior pigment extender prepaint with a solvent-free acrylic binder without the use of a coalescent. The ingredients are mixed as described in Example 1 using the ingredient amounts set out below.

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment -- Nephiline Syenite (7.5 μ) (Minex TM 4)	697.16
Dispersant (Tamol TM 731 - Rohm and Haas)	27.89
Non-ionic Surfactant (Triton TM CF-10)	2.00
Biocide (Kathon TM LX (1.5%) - Rohm and Haas)	2.00
Defoamer (Foamaster TM VL)	3.00
Binder -- Acrylic (46.5% solids - Tg 1 °C) (Primal TM SF-015 Rohm and Haas)	160.84
Rheology Modifier HEUR (Acrysol TM RM-2020 NPR - Rohm and Haas)	101.80
Water	284.47

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, total weight of 1,280.9 lbs., total PVC of 80.0%, volume solids of 40.0%, weight solids of 60.27%, density of 12.81 lbs./gallon, and 1.0% dispersant on pigment solids. Its Stormer viscosity should be 95 KU. Its pH should be 8.5 - 9.0. If not, the pH is adjusted as described in Example 7.

Example 9

This example describes the preparation of an interior pigment extender prepaint including a solvent-free vinyl acetate/acrylic binder without the use of a coalescent. The ingredients are mixed as described in Example 1 using the ingredient amounts set out below.

113
113

00011-6E341205

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment – Calcium Carbonate (3.2μ) (Snowflake™)	451.20
Pigment – Aluminum Silicate (1.4μ) (Optiwhite™)	220.37
Dispersant (Tamol™ 1254 - Rohm and Haas)	19.19
Non-ionic Surfactant (Triton™ CF-10)	2.00
Biocide (Kathon™ LX (1.5%))	2.00
Defoamer (Foamaster™ VL)	3.00
Binder – Vinyl Acetate/Acrylic (55% solids) (Rovace™ 9900)	139.86
Rheology Modifier HASE (Acrysol™ DR-3)	9.00
Base – Ammonia (28%)	0.86
Water	405.69

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, a total weight of 1,254.9 lbs., total PVC of 80.0%, volume solids of 40.0%, weight solids of 59.65%, density of 12.55 lbs./gallon, and 1.0% dispersant on pigment solids. Its Stormer viscosity should be 95 KU. Its pH should be 8.5 - 9.0.

Example 10

This example describes the preparation of a vinyl acetate/acrylic polymeric binder prepaint including a solvent-free vinyl acetate/acrylic binder without a coalescent. The ingredients are mixed as described in Example 4 using the ingredient amounts set out below.

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Binder – Vinyl Acetate/Acrylic (55% solids – Tg 10 °C) (Rovace™ 9900 - Rohm and Haas)	699.25
Defoamer (Foamaster™ VL)	3.00
Rheology Modifier HASE (Acrysol™ DR-3 - Rohm and Haas)	12.96
Base –Ammonia (28%)	2.90
Water	405.69

114
974

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, total weight of 885.2 lbs, volume solids of 40.0%, a weight solids of 43.5%, and density of 8.85 lbs/gallon. Its Stormer viscosity should be 99 KU. Its Brookfield viscosity should be less than 10,000 cps. Its pH should be 8.5-9.0.

Example 11

This example describes the preparation of a flat polymeric binder prepaint including a solvent-free acrylic binder and no coalescent. The ingredients are mixed as described in Example 4 using the ingredient amounts set out below.

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Defoamer (Foamaster™ VL)	8.00
Binder – Acrylic Copolymer (43.5% solids – Tg -2 °C) (Rhoplex™ SF -012 - Rohm and Haas)	723.77
Rheology Modifier – HEUR (Acrysol™ RM -2020 NPR - Rohm and Haas)	3.00
Water	133.75

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, a total weight of 868.5 lbs, volume solids of 36.0%, weight solids of 38.8% and density of 8.69 lbs./gallon. Its Stormer viscosity should be 99 KU. Its Brookfield viscosity should be less than 10,000 cps. Its pH should be 8.5 - 9.0 and, if not, it is adjusted as discussed above.

Example 12

This example describes the preparation of a gloss polymeric binder prepaint using a solvent-free acrylic binder and no coalescent. The ingredients are mixed as described in Example 4 using the ingredient amounts set out below.

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Defoamer (Foamaster™ VL)	8.00
Binder – Acrylic Copolymer (43.5% solids – Tg -2 °C) (Rhoplex™ SF-012 - Rohm and Haas)	767.57
Rheology Modifier – HEUR (Acrysol™ RM-2020 NPR - Rohm and Haas)	23.00
Water	61.62

115
115

The resulting prepaint should have a total volume of 100.0 gallons, total weight of 860.4 lbs, volume solids of 37.0%, a weight solids of 38.8% and a density of 8.60 lbs/gallon. Its Stormer viscosity should be 99 KU. Its Brookfield viscosity should be less than 10,000 cps. Its pH should be 8.5 - 9.0 and, if not, it should be adjusted as described above.

Example 13

This example describes the preparation of a white pigment prepaint using an interior gloss grade titanium dioxide which was prepared by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment - Titanium Dioxide (Ti-Pure™ R-900 - DuPont)	734.49
Opacifier - Voided Latex Particles (30.5% solids) (Ropaque™ Ultra-Rohm and Haas)	164.43
Dispersant (Tamol™ 1254 - Rohm and Haas)	20.99
Non-ionic Surfactant (Triton™ CF-10)	2.00
Biocide (Kathon™ LX (1.5%) - Rohm and Haas)	2.00
Defoamer (Foamaster™ VL - source)	3.00
Binder - Vinyl Acetate/Acrylic (55% solids - Tg 14 °C) (RES 3083 - Rohm and Haas)	140.10
Coalescent (Texanol™)	11.37
Rheology Modifier)HASE (Acrysol™ DF3	11.47
Base - Ammonia (28%)	1.20
Solvent - Propylene Glycol	50.00
Water	264.38

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, a total weight of 1405.4 lbs, total PVC of 80%, volume solids of 40%, weight solids of 61.25%, density of 14.05 lbs/gallon, 1.0% dispersant on pigment solids, and 9.0% coalescent on binder solids. The Stormer viscosity was 100 KU. The Brookfield viscosity was 15,300 cps. The pH was 8.8.

Example 14

This example describes the preparation of a white pigment prepaint using an exterior gloss grade titanium dioxide which was prepared by combining the following ingredients:

116
916

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment –Titanium Dioxide (Ti-Pure™ R-706-DuPont)	734.56
Opacifier – Voided Latex Particles (30.5% solids) (Ropaque™ Ultra-Rohm and Haas)	164.44
Dispersant (Tamol™ 731- Rohm and Haas))	29.38
Non-ionic Surfactant (Triton™ CF-10)	2.00
Biocide (Kathon™ LX (1.5%) - Rohm and Haas)	2.00
Defoamer (Foamaster™ VL)	3.00
Binder -- Acrylic Copolymer (50% solids – Tg 28 °C) (Rhoplex™ SG-10 - Rohm and Haas)	151.20
Coalescent (Texanol™)	12.49
Rheology Modifier)HEUR (Acrysol™ RM-2020 NPR - Rohm and Haas)	42.69
Base – Ammonia (28%)	.49
Solvent – Propylene Glycol	50.00
Water	211.34

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, a total weight of 1403.6 lbs, total PVC of 80%, volume solids of 40%, weight solids of 61.2%, density of 14.04 lbs/gallon, 1.0% dispersant on pigment solids, and 9.0% coalescent on binder solids. The Stormer viscosity was 100 KU. The Brookfield viscosity was 4,010 cps. The pH was 8.8.

117
117

Example 15

This example describes the preparation of an exterior pigment extender prepaint. It was prepared by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment – Nephilene Syenite (7.5 μ) (Minex™ 4)	697.16
Dispersant (Tamol™ 731 – Rohm and Haas)	27.89
Non-ionic Surfactant (Triton™ CF-10)	2.00
Biocide	2.00
Kathon™ LX (1.5%) – Rohm and Haas)	
Defoamer (Foamaster™ VL)	3.00
Binder – Acrylic (53.5% solids – Tg 18 °C) (Rhoplex™ Multilobe 200 – Rohm and Haas)	139.98
Coalescent (Texanol™)	5.24
Rheology Modifier – HEUR (Acrysol™ RM – 2020 – Rohm and Haas)	101.80
Solvent – Propylene Glycol	50.00
Water	254.40

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, a total weight of 1281.5 lbs, total PVC of 80.0%, volume solids of 40.0%, weight solids of 60.3%, density of 12.81 lbs/gallon, 1.0% dispersant on pigment solids, and 7.0% total coalescent on binder solids. The Stormer viscosity was 96 KU. The Brookfield viscosity was 7,210 cps. The pH was 9.8.

118
778

Example 16

This example describes the preparation of an interior pigment extender prepaint. It was prepared by combining the following ingredients:

<u>Ingredients</u>	<u>Amounts (lbs./100 gallons)</u>
Pigment – Calcium Carbonate (5 μ) (Snowflake™)	451.20
Pigment – Aluminum Silicate (1.4 μ) (Optiwhite™)	220.37
Dispersant (Tamol™ 1254 – Rohm and Haas)	19.19
Non-ionic Surfactant (Triton™ CF-10)	2.00
Biocide (Kalthon™ LX (1.5%) – Rohm and Haas)	2.00
Defoamer (Foamaster™ VL)	3.00
Binder – Vinyl Acetate/Acrylic (55% solids – Tg 14 °C) (RES 3083 – Rohm and Haas)	140.10
Coalescent (Texanol™)	6.93
Rheology Modifier – HASE (Acrysol™ DR-3 – Rohm and Haas)	11.00
Base – Ammonia (28%)	0.86
Solvent – Propylene Glycol	50.00
Water	348.48

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, a total weight of 1255.1 lbs, total PVC of 80.0%, volume solids of 40.0%, a weight solids of 59.7%, density of 12.55 lbs/gallon, 1.0% dispersant on pigment solids, and 9.0% total coalescent on binder solids. The Stormer viscosity was 102 KU. The Brookfield viscosity was 3,410 cps. The pH was 8.9.

119
179

Example 17

This describes the preparation of a vinyl acetate/acrylic binder prepaint. It was prepared by combining the following ingredients:

<u>Ingredients</u>	<u>Amounts (lbs./100 gallons)</u>
Defoamer (Foamaster TM VL)	3.00
Binder -- Vinyl Acetate/Acrylic (55% solids -- Tg 14 °C) (RES 3083 -- Rohm and Haas)	700.48
Coalescent (Texanol TM)	34.67
Rheology Modifier -- HASE (Acrysol TM DR-3 -- Rohm and Haas)	12.96
Base -- Ammonia (28%)	2.90
Solvent -- Propylene Glycol	50.00
Water	83.48

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, a total weight of 887.5 lbs, volume solids of 40.0%, a weight solids of 43.4%, a density of 8.88 lbs/gallon, and 9.0% coalescent on binder solids. Its Stormer viscosity was 98.0. The Brookfield viscosity was 13,600 cps. Its pH was 9.0.

Example 18

This example describes the preparation of a flat acrylic binder prepaint. It was prepared by combining the following ingredients:

<u>Ingredients</u>	<u>Amounts (lbs./100 gallons)</u>
Defoamer (Foamaster TM VL)	3.00
Binder -- Acrylic (53.5% solids -- Tg 18 °C) (Rhoplex TM Multilobe 200 -- Rohm and Haas)	699.92
Coalescent (Texanol TM)	26.21
Rheology Modifier -- HEUR (Acrysol TM RM-2020 NPR -- Rohm and Haas)	1.44
Base -- Ammonia (28%)	0.35
Solvent -- Propylene Glycol	50.00
Water	96.59

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, a total weight of 877.5 lbs, volume solids of 40.0%, weight solids of 42.7%, density of 8.78 lbs/gallon, and 7.0% coalescent

120
120

on binder solids. Its Stormer viscosity was 94.0. The Brookfield viscosity was 4,900 cps. Its pH was 8.9.

Example 19

This example describes the preparation of a gloss acrylic binder prepaint. It was prepared by combining the following ingredients:

<u>Ingredients</u>	<u>Amounts (lbs./100 gallons)</u>
Defoamer (Foamaster™ VL)	3.00
Binder – Acrylic Copolymer (50% solids – Tg 28 °C) (Rhoplex™ SG-10M – Rohm and Haas)	755.99
Coalescent (Texanol™)	37.80
Rheology Modifier – HEUR (Acrysol™ RM-2020 NPR – Rohm and Haas)	11.62
Base – Ammonia (28%)	0.35
Solvent – Propylene Glycol	50.00
Water	17.68

The resulting prepaint had a total volume of 100 gallons, a total weight of 876.4 lbs, volume solids of 40.0%, weight solids of 43.1%, a density of 8.76 lbs/gallon, and 10.0% coalescent on binder solids. Its Stormer viscosity was 96. The Brookfield viscosity was 5,000 cps. Its pH was 8.8.

Example 20

This example describes the preparation of a white prepaint by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment – Titanium Dioxide (Ti-Pure™ R-706 – DuPont)	1001.66
Dispersant (Tamol™ 1124 – Rohm and Haas)	20.03
Defoamer (Drewplus™ L-475)	1.00
Binder Acrylic (50% solids – Tg 28 °C) (Rhoplex™ SG – 10M – Rohm and Haas)	189.00
Opacifer – Voided Latex Particles (Ropaque™ OP-96 – Rohm and Haas)	172.50
Coalescent (Texanol™)	14.72

121
921

Rheology Modifier	2.00
(Acrysol™ RM-8W - Rohm and Haas)	
Base - Ammonia (28%)	1.65
Water	200.44

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, a total weight of 1,603.0 lbs, total PVC of 80.0%, volume solids of 50.0%, weight solids of 71.7%, a density of 16.03 lbs/gallon, 1% dispersant on pigment solids, and 10.0% coalescent on latex solids.

Example 21

This example describes the preparation of a white pigment prepaint with pigmented vesiculated polymeric beads. The pigmented vesiculated polymeric beads have a particle size of 12.5 microns, approximately 7% (s/s) titanium dioxide, and a void volume of approximately 77%. The ingredients are mixed as described in Example 1 using the ingredient amounts set out below.

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigmented Vesiculated Polymeric Bead (Spindrift™ 25)	733.00
Dispersant (Tamol™ 1124 - Rohm and Haas)	0
Defoamer (Drewplus™ L-475)	2.00
Binder Acrylic (53.5% solids - Tg 18 °C) (Rhoplex™ ML-200 - Rohm and Haas)	154
Coalescent (Texanol™)	5.90
Rheology Modifier (Acrysol™ RM-8W - Rohm and Haas)	2.55
Water	15.89

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, total weight of 913.3 lbs, total PVC of 80.0%, volume solids of 44.0%, weight solids of 28.28%, and density of 9.13 lbs/gallon. Its Stormer viscosity should be 91 KU. Its pH should be 8.5 - 9.0. If not, the pH is adjusted as described in Example 7.

122

Example 22

This example describes the preparation of an exterior pigment extender prepaint by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment – Nephilene Syenite (7.5μ) (Minex™ 4)	871.44
Dispersant (Tamol™ 1124 - Rohm and Haas)	8.71
Defoamer (Drewplus™ L-475)	2.00
Binder Acrylic (60.5% solids – Tg 16 °C) (Rhoplex™ AC-264 - Rohm and Haas)	154.74
Coalescent (Texanol™)	6.56
Rheology Modifier (Acrysol™ RM-8W - Rohm and Haas)	3.00
Water	326.08

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, total weight of 1,382.5 lbs, total PVC of 80.0%, volume solids of 50.0%, weight solids of 69.8%, density of 13.82 lbs/gallon, 0.5% dispersant on pigment solids, and 7.0% coalescent on latex solids.

Example 23

This example describes the preparation of an interior pigment extender prepaint by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Pigment – Calcium Carbonate (12μ) (Omyacarb™ 12)	450.67
Pigment – Calcium Carbonate (3.2μ) (Vicron™ 15-15)	226.17
Pigment – Aluminum Silicate (1.4μ) (Optiwhite™)	183.76
Dispersant (Tamol™ 1124 -Rohm and Haas)	8.61
Defoamer (Drewplus™ L-475)	1.00
Binder – Vinyl Acetate/Acrylic (55% solids – Tg 14 °C) (RES 3803)	175.09
Coalescent (Texanol™)	6.74
Rheology Modifier – HEUR (Acrysol™ SCT-275)	15.00
Base – Ammonia (28%)	0.87
Water	308.13

SECRET

123
123

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, total weight of 1376.0 lbs, total PVC of 80.0%, volume solids of 50.0%, weight solids of 69.5%, density of 13.76 lbs/gallon, 0.5% dispersant on pigment solids, and 7.0% coalescent on latex solids..

Example 24

This example describes the preparation of a vinyl acetate/acrylic binder prepaint by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Defoamer (Drewplus™ L-475)	2.00
Binder – Vinyl Acetate/Acrylic (55% solids – Tg 14 °C) (RES 3803)	875.62
Coalescent (Texanol™)	13.00
Rheology Modifier –HEUR (Acrysol™ SCT-275 - Rohm and Haas)	9.29

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, total weight of 899.9 lbs, a total PVC of 0.0%, volume solids of 50.0%, weight solids of 53.2%, density of 8.99 lbs/gallon, and 10.0% coalescent on latex solids.

Example 25

This example describes the preparation of a flat acrylic prepaint by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Defoamer (Drewplus™ L-475)	8.00
Binder Acrylic (60.5% solids – Tg 16 °C) (Rhoplex™ AC-264 - Rohm and Haas)	773.67
Coalescent (Texanol™)	23.40
Rheology Modifier (HEUR) (Acrysol™ RM-8W - Rohm and Haas)	13
Base – Ammonia (28%)	0.50
Solvent – Propylene Glycol	60.00
Water	1.84

DO NOT RESEAL

124
124

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, total weight of 880.4 lbs., total PVC of 0.0%, volume solids of 50.0%, weight solids of 53.2%, density of 8.80 lbs./gallon, and 5.0% coalescent on latex solids.

Example 26

This example describes the preparation of a gloss acrylic binder by combining the following ingredients:

<u>Ingredient</u>	<u>Amount (lbs./100 gallons)</u>
Binder - Acrylic (50% solids - Tg 28°C) (Rhoplex™ SG-10M - Rohm and Haas)	836.85
Coalescent (Texanol™)	41.84

The resulting prepaint should have a total volume of 100 gallons, a total weight of 878.7 lbs, total PVC of 0.0%, volume solids of 44.3%, weight solids of 47.4%, density of 8.78 lbs./gallon, and 10.0% coalescent on latex solids.

Example 27

This example describes the preparation of nine exterior flat latex paints of varying quality and tone using different combinations of the white pigment prepaint of Example 14, the exterior pigment extender prepaint of Example 15, the vinyl acetate-acrylic (PVA) binder prepaint of Example 17, and the flat acrylic binder prepaint of Example 18. The paints are formulated by adding the white pigment prepaint and exterior pigment extender prepaint to the binder prepaints and mixing well.

425
425

Paint			Prepaints (wt.)				Water
No.	PVC (%)	Volume Solids (%)	White	Exterior Extender	PVA Binder	Flat Acrylic Binder	(wt.)
			(Ex 14)	(Ex 15)	(Ex 17)	(Ex 18)	
27-1	45.0	35.0	395.53	269.60	—	335.92	104.34
27-2	50.0	30.0	317.19	311.10	—	246.80	208.68
27-3	50.0	30.0	263.69	359.94	197.64	51.38	208.68
27-4	42.5	35.0	197.77	415.12	—	359.92	104.34
27-5	47.5	30.0	158.60	425.86	—	267.37	208.68
27-6	47.5	30.0	131.84	450.28	214.11	55.67	208.68
27-7	40.0	35.0	—	560.64	—	383.91	104.34
27-8	45.0	30.0	—	540.62	—	287.93	208.68
27-9	45.0	30.0	—	540.62	230.58	59.95	208.68

Paints 27-1, 27-4 and 27-7 are premium quality light, mid and deep tone paints; paints 27-2, 27-5 and 27-8 are first quality light, mid and deep tone paints; and paints 27-3, 27-6 and 27-9 are second quality light, mid and deep tone paints.

Example 28

This example describes the preparation of nine exterior satin latex paints of varying quality and tone using different combinations of the white pigment prepaint and exterior pigment extender prepaint of Examples 14 and 15, respectively, and the vinyl acetate/acrylic binder (PVA) and flat acrylic binder prepaits of Examples 17 and 18. The paints are formulated as described above.

Paint			Prepaints (wt.)				Water
No.	PVC (%)	Volume Solids (%)	White	Exterior Extender	PVA Binder	Flat Acrylic Binder	(wt.)
			(Ex 14)	(Ex 15)	(Ex 17)	(Ex 18)	
28-1	35.0	35.0	395.53	129.44	—	431.90	104.34
28-2	37.0	30.0	351.59	123.51	—	353.75	208.68
28-3	40.0	26.0	263.69	175.73	228.35	59.41	292.15
28-4	32.5	36.0	197.77	287.98	—	468.92	83.47
28-5	34.5	30.0	175.75	253.98	—	374.31	208.68
28-6	37.5	26.0	131.84	270.07	242.63	63.12	292.12
28-7	30.0	36.0	—	432.50	—	493.60	83.47
28-8	32.0	30.0	—	384.44	—	394.88	208.68
28-9	35.0	26.0	—	364.42	256.87	66.86	292.15

126
126

Paints 28-1, 28-4 and 28-7 are premium quality light, mid and deep tone paints; paints 28-2, 28-5 and 28-8 are first quality light, mid and deep tone paints; and paints 28-3, 28-6 and 28-9 are second quality light, mid and deep tone paints.

Example 29

This example describes the preparation of nine exterior gloss latex paints of varying quality and tone using different combinations of the white pigment and exterior extender prepaints of Examples 14 and 15 and vinyl acetate/acrylic binder (PVA) and gloss acrylic binder prepaints of Examples 17 and 19. The paints are formulated as described above.

Paint			Prepaints (wt.)			Water
No.	PVC (%)	Volume Solids (%)	White (Ex 14)	PVA Binder (Ex 17)	Gloss Acrylic Binder (Ex 19)	(wt.)
29-1	26.0	35.0	435.66	—	494.85	104.34
29-2	30.0	30.0	460.50	—	413.60	166.94
29-3	30.0	30.0	429.93	304.15	88.51	208.68
29-4	13.0	35.0	217.83	—	630.87	104.34
29-5	15.0	30.0	230.25	—	557.38	166.94
29-6	15.0	30.0	214.96	409.14	119.06	208.68
29-7	—	35.0	—	—	766.89	104.34
29-8	—	30.0	—	—	701.15	166.94
29-9	—	30.0	—	514.12	149.61	208.68

Paints 29-1, 29-4 and 29-7 are premium quality light, mid and deep tone paints; paints 29-2, 29-5 and 29-8 are first quality light, mid and deep tone paints; and paints 29-3, 29-6 and 29-9 are second quality light, mid and deep tone paints.

Example 30

This example describes the preparation of nine interior flat latex paints using different combinations of the white pigment and interior extender prepaints of Examples 14 and 16 and the vinyl acetate/acrylic (PVA) and flat acrylic binder prepaints of Examples 17 and 18. The paints are formulated as described above.

127
127

Paint No.	PVC (%)	Volume Solids (%)	Prepaints (wt.)				Water (wt.)
			White	Interior Extender	PVA Binder	Flat Acrylic Binder	
			(Ex 14)	(Ex 16)	(Ex 17)	(Ex 18)	
30-1	50.0	30.0	351.59	273.94	197.64	51.38	208.68
30-2	60.0	30.0	263.69	470.21	166.40	—	208.68
30-3	75.0	25.0	128.02	620.95	34.67	—	313.02
30-4	47.5	15.0	175.79	401.73	214.11	55.67	208.68
30-5	57.5	30.0	131.84	558.69	187.20	—	208.68
30-6	72.5	25.0	64.01	653.67	52.00	—	313.02
30-7	45.0	30.0	—	529.51	230.58	59.95	208.68
30-8	55.0	30.0	—	647.18	208.01	—	208.68
30-9	70.0	25.0	—	686.40	69.34	—	313.02

Paints 30-1, 30-4 and 30-7 are premium quality light, mid and deep tone paints; paints 30-2, 30-5 and 30-8 are first quality light, mid and deep tone paints; and paints 30-3, 30-6 and 30-9 are second quality light, mid and deep tone paints.

Example 31

This example describes the preparation of nine interior satin latex paints using the white pigment and interior extender prepaints of Examples 14 and 16 and the vinyl acetate/acrylic (PVA) and flat acrylic binder prepaints of Examples 17 and 18. The paints are formulated as described above.

Paint No.	PVC (%)	Volume Solids (%)	Prepaints (wt.)				Water (wt.)
			White	Interior Extender	PVA Binder	Flat Acrylic Binder	
			(Ex 14)	(Ex 16)	(Ex 17)	(Ex 18)	
31-1	35.0	36.0	395.53	140.51	355.75	92.49	83.47
31-2	37.0	30.0	351.59	120.98	357.77	—	208.68
31-3	40.0	20.0	263.69	172.12	288.43	—	292.15
31-4	32.5	36.0	197.77	282.06	375.51	97.96	83.47
31-5	34.5	30.0	175.79	248.76	378.57	—	208.68
31-6	37.5	26.0	131.84	264.52	306.46	—	292.15
31-7	30.0	36.0	—	423.61	395.28	102.77	83.47
31-8	32.0	30.0	—	376.54	399.37	—	208.68
31-9	35.0	26.0	—	356.93	324.49	—	292.15

Paints 31-1, 31-4 and 31-7 are premium quality light, mid and deep tone paints; paints 31-2, 31-5 and 31-8 are first quality light, mid and deep tone paints; and paints 31-3, 31-6 and 31-9 are second quality light, mid and deep tone paints.

428
128

Example 32

This example describes the preparation of nine interior gloss latex paints using the white pigment prepaint of Example 14 and the vinyl acetate/acrylic (PVA) and gloss acrylic binder prepaints of Examples 17 and 19. The paints are formulated as described above.

Paint No.	PVC (%)	Volume Solids (%)	Prepaints (wt.)			Water (wt.)
			White (Ex 14)	PVA Binder (Ex 17)	Gloss Acrylic Binder (Ex 19)	
32-1	26.0	35.0	435.66	—	494.85	104.34
32-2	30.0	38.0	429.93	304.15	88.51	208.68
32-3	30.1	28.0	403.18	366.31	—	250.42
32-4	13.0	35.0	217.83	—	630.87	104.34
32-5	15.0	30.0	214.96	409.14	119.06	208.68
32-6	15.0	28.0	201.59	493.78	—	250.42
32-7	—	35.0	—	—	766.89	104.34
32-8	—	30.0	—	514.12	149.61	208.68
32-9	—	28.0	—	621.24	—	250.42

Paints 32-1, 32-4 and 31-7 are premium quality light, mid and deep tone paints; paints 32-2, 32-5 and 32-8 are first quality light, mid and deep tone paints; and paints 32-3, 32-6 and 32-9 are second quality light, mid and deep tone paints.

Example 33

This example describes the preparation of a latex paint useful for architectural coatings which can be prepared using the white prepaint of Example 20, the exterior pigment extender of Example 22, and the flat acrylic binder prepaint of Example 25. The paint is formulated as described above.

Paint PVC (%)	Volume Solids (%)	Prepaints (wt.)			Water (wt.)
		White (Ex 20)	Exterior Extender (Ex 22)	Flat Acrylic Binder (Ex 25)	
35	48	331.27	294.95	475.42	33.39

The resulting paint should be a premium paint having a satin finish and a light tone.

Example 34

This example describes the preparation of a low solids interior flat paint using the white pigment prepaint of Example 20, the interior pigment extender of Example 23, and the vinyl acetate/acrylic (PVA) binder prepaint of Example 24.

Paint		Prepaints (wt.)			Water
PVC (%)	Volume Solids (%)	White (Ex 20)	Interior Extender (Ex 23)	PVA Binder (Ex 24)	(wt.)
75	15	107.22	294.97	16.87	584.31

Example 34

This example describes the preparation of paints using the prepaints of Examples 1 to 6. The paints were prepared by mixing the pigment prepaint(s) with the binder prepaint(s), then adding the thickeners, water and colorants and mixing well. The Stormer viscosity, ICI viscosity, and pH were the equilibrated measured values.

Part A - Exterior Flat Paints (Best and Good)

Paint No.	Prepaint (lbs.)				Thickener (lbs.)		Water (lbs.)	Colorant (lbs.)
	White Pigment	Exterior Extender Pigment	PVA Binder	Flat Acrylic Binder	Acrysol SCT-275	Acrysol RM 2020 NPR		
	(Ex 1)	(Ex 2)	(Ex 4)	(Ex 6)				
34-1 ^a	353.86	278.01	—	306.97	10.40	14.00	149.68	—
34-2 ^b	235.96	351.50	177.30	46.09	26.40	11.20	237.06	—
34-3 ^a	—	516.00	—	351.00	32.68	—	146.45	162
34-4 ^b	—	500.00	206.58	53.70	48.48	—	237.06	162

- a. Best light tone and deep tone paints
b. Good light tone and deep tone paints

130
930

Measured Equilibrated Values				Calculated Properties					
Paint No.	Stormer Viscosity (KU)	ICI Viscosity (cp)	pH	Volume ^A (gallons)	Weight ^A (lbs)	PVC (%)	Volume Solids (%)	Weight Solids (%)	Density (lb/gal)
34-1 ^c	102	1.15	8.76	100	1112.92	45.05	35.08	50.66	11.13
34-2 ^d	101	0.87	8.30	100	1085.52	50.04	30.05	45.68	10.86
34-3 ^e	110	1.90	9.02	100	1046.13	39.94	35.00	47.92	10.46
34-4 ^f	121	1.80	8.70	100	1045.82	45.09	29.76	43.25	10.36

- c. There was 0.44% dispersant based on dry pigment and 7.48% coalescent based on dry polymer.
d. There was 0.46% dispersant based on dry pigment and 7.40% coalescent based on dry polymer.
e. There was 0.50% dispersant based on dry pigment and 7.00% coalescent based on dry polymer.
f. There was 0.50% dispersant based on dry pigment and 7.00% coalescent based on dry polymer.

Part B - Exterior Satin Paint (Better)

Paint No.	Prepaint (lbs.)				Thickener (lbs.)		Water (lbs.)	Colorant (lbs.)
	White Pigment	Exterior Extender Pigment	PVA Binder	Flat Acrylic Binder	Acrysol SCT-275	Acrysol RM 2020 NPR		
	(Ex 1)	(Ex 2)	(Ex 4)	(Ex 6)				
34-5	314.56	137.00	—	323.00	17.82	17.58	234.22	—

Measured Equilibrated Values				Calculated Properties					
Paint No.	Stormer Viscosity (KU)	ICI Viscosity (cp)	pH	Volume (gallons)	Weight (lbs)	PVC (%)	Volume Solids (%)	Weight Solids (%)	Density (lbs./gal)
34-5	104	1.19	8.95	100.00	1044.18	36.94	29.96	43.26	10.44

The was 0.43% dispersant based on dry pigment and 7.43% coalescent based on dry polymer.

131
131

Part C - Exterior Semigloss (Best and Good)

Paint No.	Prepaint (lbs.)				Thickener (lbs.)		Water (lbs.)	Colorant (lbs.)
	White Pigment	Exterior Extender Pigment	PVA Binder	Gloss Acrylic Binder	Acrysol SCT-275	Acrysol RM 2020 NPR		
	(Ex 1)	(Ex 2)	(Ex 4)	(Ex 5)				
34-6 ^a	389.40	—	—	530.37	—	15.20	98.44	—
34-7 ^b	383.98	—	85.33	294.89	22.40	26.00	217.67	—

- a. Best
b. Good

Measured Equilibrated Values				Calculated Properties					
Paint No.	Stormer Viscosity (KU)	ICI Viscosity (cp)	pH	Volume (gallons)	Weight (lbs)	PVC (%)	Volume Solids (%)	Weight Solids (%)	Density (lbs./gal)
34-6 ^a	99	1.19	8.54	100.00	1033.41	26.00	35.00	46.91	10.33
34-7 ^a	102	1.05	8.20	100.00	1030.27	30.00	29.90	42.43	10.30

There was a 0.40% dispersant based on dry pigment solids and a 10.00% coalescent base on dry polymer
There was a 0.40% dispersant based on dry pigment solids and a 7.97% coalescent base on dry polymer

Part D - Interior Flat

Paint No.	Prepaint (lbs.)				Thickener (lbs.)		Water (lbs.)	Colorant (lbs.)
	White Pigment	Interior Extender Pigment	PVA Binder	Flat Acrylic Binder	Acrysol SCT-275	Acrysol RM 2020 NPR		
	(Ex 1)	(Ex 3)	(Ex 4)	(Ex 5)				
34-8 ^a	314.56	280.69	177.31	46.09	24.00	20.80	230.22	—
34-9	115.95	590.05	30.04	—	34.60	—	336.19	—
34-10 ^a	—	496.07	206.55	53.67	41.92	—	236.60	162
34-11	—	643.99	62.04	—	51.36	—	320.17	162

- a. Paints 34-8 and 34-10 were best light and deep tone paints.
Paints 34-9 and 34-11 were good light and deep tone paints.