

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 471**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/06** (2006.01)

**C09D 131/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2009 E 09788849 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2297258**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento que tienen resistencia al pegado aumentada**

30 Prioridad:

**10.07.2008 US 134495 P**

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

**07.07.2014**

73 Titular/es:

**ARKEMA, INC. (100.0%)  
2000 Market Street  
Philadelphia, Pennsylvania 19103, US**

72 Inventor/es:

**WU, WENJUN;  
SCHNEIDER, JEFF A. y  
MINER II, ALBERT R.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 473 471 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de recubrimiento que tienen resistencia al pegado aumentada

Campo de la descripción

5 Realizaciones de la presente descripción se refieren a composiciones de recubrimiento sustancialmente libres de compuestos orgánicos volátiles (COV); más específicamente, realizaciones se refieren a composiciones de recubrimiento acuosas sustancialmente libres de COV que tienen resistencia al pegado aumentada.

Antecedentes

10 La pintura seca a menudo entra en contacto consigo misma, por ejemplo, en zonas de ventanas y puertas. Dependiendo de la dureza de la pintura seca, la presión, la temperatura, la humedad y la duración de tiempo en que las superficies están en contacto, las superficies pintadas a veces se adhieren entre sí. Esta adherencia entre sí indeseable de dos superficies pintadas cuando se presionan una contra otra o se colocan en contacto entre ellas se denomina "pegado". Por tanto, una característica importante de los recubrimientos es la resistencia al pegado.

15 La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de un polímero es una propiedad física inherente del monómero o los monómeros usados para obtener un polímero incluido en una composición de recubrimiento. La  $T_g$  de un polímero determina la dureza o blandura relativa del polímero. Cuanto mayor es la  $T_g$  del polímero, más duro es el polímero, y cuanto menor es la  $T_g$  del polímero, más blando es el polímero. Como tal, la  $T_g$  de un polímero puede ayudar a determinar las características físicas de una película formada a partir de una composición de recubrimiento que contiene el polímero. La  $T_g$  del polímero también puede ayudar a determinar la temperatura mínima a la que puede aplicarse la composición de recubrimiento que contiene el polímero a un sustrato para formar una película, o la temperatura mínima de formación de película (TMFP). La TMFP es la temperatura más baja a la que las partículas de polímero de la composición de recubrimiento coalescerán mutuamente y formarán una película continua cuando se evapora el agua.

25 Con el fin de proporcionar un recubrimiento con capacidad para formar una película suficientemente dura para evitar la adhesividad, el pegado y la captación de suciedad, se han usado polímeros con combinaciones de polímeros que tienen diferentes valores de  $T_g$  en composiciones de recubrimiento. Al aumentar la  $T_g$  de un polímero útil como aglutinante en un recubrimiento, también aumenta la dureza del recubrimiento final. Esto es útil puesto que la dureza de un recubrimiento afecta a otras propiedades deseables del recubrimiento, tales como, por ejemplo, la resistencia al pegado. Sin embargo, el aumento de la  $T_g$  de un polímero también puede crear un recubrimiento con una alta TMFP.

30 Normalmente se requieren disolventes que coalescen en las composiciones de recubrimiento puesto que se desea que la composición de recubrimiento tenga la menor TMFP posible y la mayor temperatura de transición vítrea posible. Los disolventes que coalescen son plastificantes o disolventes orgánicos que disminuyen eficazmente la TMFP del polímero para satisfacer la TMFP baja deseada en la aplicación, y entonces difunden finalmente de la composición de recubrimiento y se evaporan en condiciones ambientales normales de temperatura, humedad y presión atmosférica, dejando una película con  $T_g$  alta.

35 Aunque se ha demostrado que el uso de agentes coalescentes es una forma muy útil para resolver el problema de obtener determinadas propiedades de película deseadas con polímeros de  $T_g$  alta, que no forman fácilmente películas a las temperaturas de aplicación deseadas, esta solución ha creado otro problema. Durante el secado de una formulación que contiene agentes coalescentes, los disolventes orgánicos se evaporan y entran en la atmósfera. Además del olor desagradable asociado con estos disolventes orgánicos, hay una preocupación creciente sobre los efectos para la salud y medioambientales potencialmente adversos de muchos de estos disolventes orgánicos.

40 Como tal, hay una necesidad creciente de polímeros para su uso en composiciones de recubrimiento, que proporcionen propiedades de dureza deseadas, formación de película adecuada a baja temperatura y flexibilidad. Además, también es deseable eliminar agentes coalescentes volátiles sin poner en peligro propiedades físicas tales como la dureza del recubrimiento y la baja TMFP.

Sumario

50 Realizaciones de la presente descripción incluyen composiciones de recubrimiento, métodos de recubrimiento de un sustrato con las composiciones de recubrimiento de la presente descripción y sustratos que tienen al menos una superficie recubierta con una película de las composiciones de recubrimiento de la presente descripción según los métodos de la presente descripción. Realizaciones de la presente descripción también incluyen métodos de mejora de las propiedades de resistencia al pegado de la película y la composición de recubrimiento para formar la película con resistencia al pegado mejorada.

La composición de recubrimiento de la presente descripción proporciona una composición acuosa sustancialmente libre de compuestos orgánicos volátiles (COV) que tiene un látex acrílico y un látex de acetato de vinilo-etileno con de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 por ciento en peso de un polímero de acetato de vinilo-etileno, basado en el peso total de polímero acrílico y polímero de acetato de vinilo-etileno, que tiene una  $T_g$  de desde aproximadamente -20 hasta aproximadamente 20 grados Celsius y desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso de un polímero acrílico, basado en el peso total de polímero acrílico y polímero de acetato de vinilo-etileno. Para las diversas realizaciones, el polímero acrílico puede incluir, en forma polimerizada, al menos un monómero (met)acrílico etilénicamente insaturado y de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero acrílico, de un monómero que contiene un resto acetoacetato, en el que el polímero acrílico puede tener una  $T_g$  de desde aproximadamente -20 hasta aproximadamente 20 grados Celsius.

Además, los métodos de la presente descripción incluyen recubrir un sustrato con la composición de recubrimiento acuosa sustancialmente libre de COV que incluye un látex acrílico y un látex de acetato de vinilo-etileno y convertir la composición de recubrimiento acuosa en un recubrimiento seco.

Tal como se usa en el presente documento, un “tensioactivo” se refiere a un agente que disminuye la tensión superficial de un líquido y/o disminuye la tensión interfacial entre dos líquidos.

Tal como se usa en el presente documento, una “emulsión” se refiere a una suspensión estable que consiste en un sólido y/o líquido inmiscible disperso y que se mantiene en otro líquido con la ayuda de un tensioactivo.

Tal como se usa en el presente documento, “polimerización en emulsión” se refiere a un tipo de polimerización radicalaria que puede comenzar con una emulsión que incorpora agua, monómeros y tensioactivo.

Tal como se usa en el presente documento, el término “(met)” indica que el compuesto sustituido con metilo se incluye en la clase de compuestos modificados por ese término. Por ejemplo, el término ácido (met)acrílico representa ácido acrílico y ácido metacrílico.

Tal como se usa en el presente documento, “látex” se refiere a una dispersión acuosa de partículas de polímero preparada mediante polimerización en emulsión de uno o más monómeros.

Tal como se usa en el presente documento, el término “sustancialmente libre de compuestos orgánicos volátiles (COV)” se refiere a que la composición de recubrimiento está sustancialmente libre de compuestos orgánicos volátiles.

Tal como se usa en el presente documento, “autoformación de película” se refiere a polímeros y/o combinaciones de polímeros que pueden formar una película sin la ayuda de disolventes que coalescen. Aunque el término se refiere a las propiedades de una película sobre un sustrato, el término autoformación de película se aplica igualmente a recubrimientos formados sobre sustratos, según realizaciones de la presente descripción.

Tal como se usa en el presente documento, “temperatura mínima de formación de película” o “TMFP” se refiere a la temperatura más baja a la que las partículas de polímero de una composición de recubrimiento coalescerán mutuamente y formarán una película continua cuando se evapore el componente volátil (por ejemplo, agua). Aunque la TMFP se refiere a una película sobre un sustrato, el término TMFP se aplica igualmente a recubrimientos formados sobre sustratos, según realizaciones de la presente descripción.

Tal como se usa en el presente documento, “agente coalescente volátil,” “agente coalescente” y “disolvente que coalesce” se refiere a aquellos agentes coalescentes que difunden de la película aplicada de la composición de recubrimiento y que se evaporan en condiciones ambientales normales. Por condiciones ambientales normales, quiere decirse aquellas condiciones de temperatura, humedad y presión barométrica en las que se aplican y se dejan secar normalmente las pinturas de látex.

Tal como se usa en el presente documento, un “compuesto orgánico volátil” o “COV” se define como cualquier compuesto de carbono volátil, excluyendo metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, carbonatos o carburos metálicos, carbonato de amonio y compuestos exentos según la Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Medioambiental) y según, por ejemplo, el título 40 del Code of Federal Regulations (Código de Regulaciones Federales) sección 51.100(s).

Tal como se usa en el presente documento, un “agente coalescente sin compuestos orgánicos volátiles,” o “agente coalescente sin COV” y un “agente coalescente con baja cantidad de COV” se refiere a aquellos agentes coalescentes o plastificantes que pueden mejorar las propiedades de formación de película de una composición de recubrimiento que contiene sustancialmente ningún COV o una pequeña cantidad de COV.

5 Tal como se usa en el presente documento, una "composición de recubrimiento sin COV" es una composición de recubrimiento en la que la cantidad total de COV en la composición de recubrimiento es de menos de 50 gramos/litro. Además, tal como se comenta en el presente documento, la composición de recubrimiento puede aplicarse a un sustrato y dejar que se seque para formar un recubrimiento. Tal como apreciará un experto en la técnica, el contenido en COV de un recubrimiento puede determinarse usando el método de referencia de la EPA 24.

10 Tal como se usa en el presente documento, "convertir un recubrimiento húmedo sobre una superficie de sustrato en un recubrimiento seco" se refiere a un procedimiento mediante el cual el recubrimiento húmedo formado a partir de la composición de recubrimiento de la presente descripción se seca para formar los recubrimientos de la presente descripción. Tales procedimientos incluyen secar activamente el recubrimiento húmedo a través del uso de calor, hornos de secado y/o ventiladores, o similares, así como dejar pasivamente que se seque el recubrimiento húmedo, es decir, no emprender ninguna acción para secar el recubrimiento húmedo más que simplemente dejar que se seque.

15 Tal como se usa en el presente documento, "un," "una," "el/la," "al menos uno" y "uno o más" se usan de manera intercambiable. Los términos "comprende" y variaciones del mismo no tienen un significado limitativo cuando estos términos aparecen en la descripción y en las reivindicaciones. Por tanto, por ejemplo, una composición de recubrimiento que incluye un látex acrílico y un látex de acetato de vinilo-etileno que incluye "un" polímero acrílico puede interpretarse que significa que el látex acrílico y el látex de acetato de vinilo-etileno incluyen "uno o más" polímeros acrílicos.

20 El término "y/o" significa uno, más de uno o todos los elementos indicados.

También en el presente documento, las menciones de intervalos numéricos mediante puntos de extremo incluyen todos los números incluidos dentro de ese intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

25 El sumario anterior de la presente descripción no pretende describir cada realización dada a conocer o cada implementación de la presente descripción. La descripción que sigue muestra a modo de ejemplo más particularmente realizaciones ilustrativas. En varias ocasiones a lo largo de esta solicitud, se proporciona orientación a través de listas de ejemplos, que pueden usarse en diversas combinaciones. En cada caso, la lista mencionada sólo sirve como grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva.

#### Descripción detallada

30 Realizaciones de la presente descripción incluyen composiciones de recubrimiento, métodos de recubrimiento de un sustrato con las composiciones de recubrimiento de la presente descripción y sustratos que tienen al menos una superficie recubierta con una película de las composiciones de recubrimiento de la presente descripción según los métodos de la presente descripción. Realizaciones de la presente descripción también incluyen métodos de mejora de las propiedades de resistencia al pegado de la película y la composición de recubrimiento para formar la película con resistencia al pegado mejorada.

35 Las composiciones de recubrimiento de la presente descripción proporcionan una composición acuosa sustancialmente libre de compuestos orgánicos volátiles (COV). Para las diversas realizaciones, las composiciones de recubrimiento sustancialmente libres de compuestos orgánicos volátiles (COV) de la presente descripción pueden prepararse a partir de una combinación de látex. Las composiciones pueden usarse para formar un recubrimiento con resistencia al pegado mejorada. La combinación de látex incluye un polímero de acetato de vinilo-etileno y un polímero acrílico. Los polímeros puede prepararse usando técnicas de polimerización en emulsión por radicales libres, entre otras técnicas, que se conocen en la técnica.

45 Realizaciones de la presente descripción incluyen composiciones de recubrimiento y métodos de recubrimiento que usan composiciones de recubrimiento que no requieren necesariamente la presencia de agentes que coalescen y/o plastificantes, evitando por tanto los efectos para la salud y medioambientales adversos que se asocian con tales compuestos.

50 Pueden usarse combinaciones de látex en las composiciones de recubrimiento. Para aumentar la resistencia al pegado de una película formada a partir de tales combinaciones, al menos uno de los polímeros incluidos en la combinación de látex puede tener un polímero de  $T_g$  alta, en relación con los otros polímeros usados en ella, formando así una película con una dureza aumentada. Sin embargo, sin el uso de disolventes que coalescen y/o adyuvantes que coalescen, la cantidad polímero de  $T_g$  alta que puede incluirse está limitada por el deseo de tener una temperatura mínima de formación de película (TMFP) baja y el deseo de prevenir que se forme una película que sea quebradiza o propensa a agrietarse.

A diferencia de las realizaciones de la técnica anterior, realizaciones de la presente descripción incluyen

composiciones de recubrimiento acuosas sustancialmente libres de COV que tienen un látex acrílico y un látex de acetato de vinilo-etileno (AVE) con polímeros con valor de  $T_g$  bajo. Para las diversas realizaciones, el látex acrílico y el látex de AVE de la composición de recubrimiento incluyen de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 por ciento en peso de un polímero de AVE, basado en el peso total de polímero acrílico y polímero de AVE, que tiene una  $T_g$  de desde aproximadamente -20 hasta aproximadamente 20 grados Celsius, y de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 por ciento en peso de un polímero acrílico, basado en el peso total de polímero acrílico y polímero de AVE, teniendo el polímero acrílico, en forma polimerizada, al menos un monómero (met)acrílico etilénicamente insaturado y desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero acrílico, de un monómero que contiene un resto acetoacetato, en la que el polímero acrílico tiene una  $T_g$  de desde aproximadamente -20 hasta aproximadamente 20 grados Celsius.

Aunque el polímero de AVE y el polímero acrílico son polímeros de  $T_g$  baja, la composición de recubrimiento, tal como se describe en el presente documento, puede formar sorprendentemente un recubrimiento con resistencia al pegado mejorada mientras que no requiere el uso de agentes coalescentes para disminuir eficazmente la  $T_g$  de los polímeros. Los valores de  $T_g$  bajos del polímero de AVE y el polímero acrílico hacen que los polímeros sean autoformadores de película y que tengan una temperatura mínima de formación de película (TMFP) por debajo de aproximadamente 15 grados Celsius. En algunas realizaciones, el polímero de AVE y el polímero acrílico pueden tener una TMFP por debajo de aproximadamente 5 grados Celsius. Al tener una TMFP baja, la composición de recubrimiento puede aplicarse a lo largo de un largo intervalo estacional.

En algunas realizaciones, la cantidad de monómero de etileno usado para preparar el polímero de AVE es de desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 30 por ciento en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso, y lo más preferiblemente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 15 por ciento en peso, basado en el peso total de los monómeros usados para preparar el polímero de AVE. En algunas realizaciones, la cantidad de monómero de acetato de vinilo usado para preparar el polímero de AVE puede ser de desde aproximadamente el 70 hasta aproximadamente el 95 por ciento en peso, desde aproximadamente el 80 hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso, o desde aproximadamente el 85 hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso, basado en el peso total de los monómeros usados para preparar el polímero de AVE.

Además, hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso, preferiblemente menos del 10 por ciento en peso, del monómero de acetato de vinilo usado en la formación del polímero de AVE puede sustituirse con uno o más comonómeros etilénicamente insaturados. Los comonómeros etilénicamente insaturados a modo de ejemplo incluyen monómeros de acrilato y monómeros etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo carboxilo unido directamente a un carbono olefínico.

Ejemplos de monómeros de acrilato son ésteres de ácidos monocarboxílicos y di-ésteres de ácidos dicarboxílicos. En algunas realizaciones, los monómeros de acrilato pueden seleccionarse de ésteres de alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  de ácidos monocarboxílicos  $C_2$ - $C_6$   $\alpha$ - $\beta$ -etilénicamente insaturados; ésteres de hidroxialquilo  $C_1$ - $C_4$  de ácidos monocarboxílicos  $C_2$ - $C_6$   $\alpha$ - $\beta$ -etilénicamente insaturados; y diésteres de alquilo  $C_4$ - $C_8$  de ácidos dicarboxílicos  $C_4$ - $C_8$   $\alpha$ - $\beta$ -etilénicamente insaturados. Los ejemplos específicos de monómeros de acrilato incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxietilo.

Los ejemplos de monómeros que contienen al menos un grupo carboxilo unido directamente al carbono olefínico incluyen ácidos monocarboxílicos  $C_3$ - $C_8$   $\alpha$ - $\beta$ -etilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos  $C_4$ - $C_8$   $\alpha$ - $\beta$ -etilénicamente insaturados y los anhídridos de los mismos, y los semiésteres de alquilo  $C_4$ - $C_8$  de los ácidos dicarboxílicos  $C_4$ - $C_8$   $\alpha$ - $\beta$ -etilénicamente insaturados. Tales monómeros pueden seleccionarse de ácido acrílico y ácido metacrílico, y los semiésteres de alquilo  $C_4$ - $C_8$  de ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico.

En algunas realizaciones, el polímero acrílico puede ser un producto de polimerización en emulsión acuosa de un monómero (met)acrílico etilénicamente insaturado. Por ejemplo, el monómero (met)acrílico etilénicamente insaturado puede seleccionarse del grupo que consiste en ácidos acrílicos y metacrílicos; acrilatos y metacrilatos de alquilo, y derivados sustituidos con hidroxilo; acrilonitrilo; acrilatos y metacrilatos de glicidilo, y combinaciones de los mismos.

Además, hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso, preferiblemente menos del 5 por ciento en peso del monómero (met)acrílico en el polímero acrílico puede sustituirse con uno o más comonómeros etilénicamente insaturados. Los comonómeros etilénicamente insaturados a modo de ejemplo pueden incluir, entre otros, estireno y sus derivados, ésteres vinílicos incluyendo acetato de vinilo, isopropilacetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo, neononanoato de vinilo, 2-etil-hexanoato, neodecanoato de vinilo, neoendecanoato de vinilo, neododecanoato de vinilo, y mezclas de los mismos.

Además, tal como se comenta en el presente documento, el polímero acrílico puede comprender, en forma polimerizada, al menos un monómero (met)acrílico etilénicamente insaturado y de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero acrílico, de un monómero que contiene un resto acetoacetato. En algunas realizaciones, el resto acetoacetato está presente en una cantidad de desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 5 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero acrílico.

Para las diversas realizaciones, el monómero que contiene un resto acetoacetato puede seleccionarse del grupo que consiste en (met)acrilato de 2-acetoacetoxietilo, (met)acrilato de 3-acetoacetoxipropilo, (met)acrilato de 4-acetoacetoxibutilo, (met)acrilato de 2-cianoacetoxipropilo, (met)acrilato de 4-cianoacetoxibutilo, N-(2-acetoacetoxietil)(met)acrilamida, acetotacetato de alilo, (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi)propilo, acetoacetato de vinilo, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el polímero acrílico también puede incluir, en forma polimerizada, al menos un monómero de adhesión en húmedo. El monómero de adhesión en húmedo puede estar presente en una cantidad de desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 2 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero acrílico. Con el fin de optimizar la adhesión en húmedo de la composición de recubrimiento, el polímero acrílico puede comprender de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 2 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero acrílico, de un monómero de adhesión en húmedo, o una combinación de monómeros de adhesión en húmedo.

Los monómeros de adhesión en húmedo pueden incluir, pero no se limitan a, acrilato y metacrilato de aminoetilo, acrilato y metacrilato de dimetilaminopropilo, 1-acrilato y metacrilato de 3-dimetilamino-2,2-dimetilpropilo, acrilato y metacrilato de 2-N-morfolinoetilo, acrilato y metacrilato de 2-N-piperidinoetilo, N-(3-dimetilaminopropil)acrilamida y metacrilamida, N(3-dimetilamino-2,2-dimetilpropil)acrilamida y metacrilamida, N-dimetilaminometil-acrilamida y metacrilamida, N-dimetilaminometil-acrilamida y metacrilamida, N-(4-morfolinometil)acrilamida y metacrilamida, vinilimidazol, vinilpirrolidona, N-(2-metacriloxietil)etilenurea, N-(2-metacriloxiacetamidoetil)-N,N'-etilenurea, alilalquil-etilenurea, N-metacrilamidometilurea, N-metacrolurea, N-[3-(1,3-diazaciclohexan)-2-ona-propil]metacrilamida, metacrilato de 2-(1-imidazolil)etilo, metacrilato de 2-(1-imidazolidin-2-ona)etilo, N-(metacrilamido)etilenurea (SIPOMER WAM II, Rhone-Poulenc) y monómero de adhesión en húmedo alil-ureido (SIPOMER WAM, Rhone-Poulenc), entre otros.

El polímero acrílico puede estar presente en la composición de recubrimiento que incluye látex acrílico y el látex de AVE en una cantidad de desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero acrílico y el polímero de AVE. El polímero de AVE está presente en una cantidad de desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 50 hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero acrílico y el polímero de AVE.

Tal como apreciará un experto en la técnica, en algunas composiciones de recubrimiento de la técnica anterior, se ha usado una combinación de polímeros de tamaño de partícula grande y polímeros de tamaño de partícula pequeño que tienen una  $T_g$  alta para crear un recubrimiento con una resistencia al pegado mejorada. En tales recubrimientos de la técnica anterior, cuando se forma el recubrimiento, los polímeros de tamaño de partícula pequeño tienden a acumularse sobre la superficie. Puesto que los polímeros de tamaño de partícula pequeño tienen una  $T_g$  alta, los polímeros de tamaño de partícula pequeño pueden proporcionar a los recubrimientos una dureza de superficie responsable de la resistencia al pegado mejorada. Sin embargo, el uso de partículas pequeñas también tiene inconvenientes. Por ejemplo, el procedimiento de formación de las partículas pequeñas puede incluir el uso de componentes solubles en agua. Tal uso de componentes solubles en agua puede tener un impacto perjudicial sobre otras propiedades del recubrimiento, incluyendo la resistencia al agua y la adhesión en húmedo.

Sin embargo, en realizaciones de la presente descripción el polímero de AVE y el polímero acrílico pueden tener tamaños de partícula relativos aproximadamente iguales, o en los intervalos indicados en el presente documento, mientras que todavía se crea un recubrimiento a partir de la composición de recubrimiento que tiene resistencia al pegado mejorada.

En algunas realizaciones, la razón del tamaño de partícula relativo del polímero de AVE con respecto al polímero acrílico es de desde aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 1:1, preferiblemente de aproximadamente 4,5:1 a aproximadamente 1,5:1. En algunas realizaciones, el polímero acrílico puede contener partículas con un diámetro promedio en volumen de desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,30 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 0,07 a aproximadamente 0,20 micrómetros. El diámetro de partícula promedio en volumen se determina mediante una técnica de dispersión de luz láser.

En algunas realizaciones, el polímero acrílico puede prepararse mediante polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión del polímero acrílico así como del polímero de AVE puede lograrse mediante

- procedimientos conocidos para polimerización en emulsión acuosa. Opcionalmente, pueden emplearse procedimientos de siembra convencionales para ayudar a controlar la polimerización para lograr el tamaño de partícula promedio y la distribución del tamaño de partícula deseados. El látex simiente puede constituir un polvo de polímero o látex previamente preparado, o puede prepararse *in situ*. Aunque la composición monomérica del látex simiente puede variar, es preferible que sea sustancialmente igual que la del polímero.
- 5 El monómero o los comonómeros y, opcionalmente, la simiente que van a emplearse en la preparación del polímero, pueden dispersarse en agua con agitación suficiente para emulsionar la mezcla. El medio acuoso también puede contener un iniciador de polimerización por radicales libres, un tensioactivo u otros componentes que se conocen y se emplean en la técnica como adyuvantes de polimerización en emulsión.
- 10 Los iniciadores de la polimerización por radicales libres adecuados son los iniciadores que se sabe que promueven la polimerización en emulsión y pueden incluir agentes oxidantes solubles en agua, tales como peróxidos orgánicos (por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, etc.), agentes oxidantes inorgánicos (por ejemplo, peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, etc.), pares redox, y aquellos iniciadores que se activan en la fase acuosa mediante un agente reductor soluble en agua. Tales iniciadores se emplean en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización.
- 15 Los tensioactivos adecuados pueden incluir tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos usados normalmente en la polimerización en emulsión, así como tensioactivos reactivos. Habitualmente, puede utilizarse al menos un tensioactivo aniónico y también puede utilizarse uno o más tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos aniónicos representativos son los alquilariilsulfonatos, alquilsulfatos de metales alcalinos, ésteres de alquilo sulfonados y jabones de ácidos grasos. Los ejemplos específicos incluyen dodecibencenosulfonato de sodio, butilnaftalenosulfonato de sodio, laurilsulfato de sodio, disulfonato de dodecildifenil éter de disodio, N-octadecilsulfosuccinato de disodio y dioctilsulfosuccinato de sodio. Tensioactivos reactivos representativos son los derivados de ácido oleico. Los tensioactivos pueden emplearse en cantidades para lograr emulsiónamiento adecuado y para proporcionar un tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula deseados.
- 20 También pueden emplearse otros componentes que se sabe en la técnica que son útiles para diversos fines específicos en la polimerización en emulsión, tales como ácidos, sales, agentes de transferencia de cadena, tampones y agentes quelantes, en la preparación de los polímeros de la presente descripción. También pueden usarse tensioactivos polimerizables solubles en agua o dispersables en agua solos o en combinación con tensioactivo(s) no polimerizable(s) para preparar los polímeros de la presente descripción.
- 25 La manera de combinar los componentes de polimerización puede ser mediante diversos métodos de alimentación de monómero conocidos, tales como adición continua de monómeros, adición incremental de monómeros o adición en una única carga de toda la cantidad de monómeros. Toda la cantidad del medio acuoso con aditivos de polimerización puede estar presente en el recipiente de polimerización antes de la introducción de los monómeros, o alternativamente, el medio acuoso, o una parte de él, puede añadirse de manera continua o incremental durante el transcurso de la polimerización.
- 30 La polimerización puede iniciarse calentando una mezcla emulsionada con agitación continuada hasta una temperatura de habitualmente entre aproximadamente 50 y 100 grados Celsius. La polimerización puede continuarse manteniendo la mezcla emulsionada a la temperatura seleccionada hasta que se ha alcanzado la conversión del monómero o monómeros en el polímero.
- 35 Tras la polimerización, el contenido en sólidos del látex de polímero heterogéneo acuoso resultante puede ajustarse hasta el nivel deseado mediante la adición de agua o mediante la eliminación de agua, por ejemplo, mediante destilación. Generalmente, el nivel deseado de contenido en sólidos poliméricos es de desde aproximadamente el 20 hasta aproximadamente el 60 por ciento en peso basado en el peso total.
- 40 En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento acuosa sustancialmente libre de COV puede usarse en un método de recubrimiento de un sustrato. Tales realizaciones incluyen recubrir una superficie de sustrato con la composición de recubrimiento acuosa sustancialmente libre de COV que incluye la combinación de látex, tal como se comenta en el presente documento, para formar un recubrimiento húmedo sobre la superficie de sustrato. El método incluye además convertir el recubrimiento húmedo sobre la superficie de sustrato en un recubrimiento seco.
- 45 En algunas realizaciones, convertir el recubrimiento húmedo sobre la superficie de sustrato en el recubrimiento seco puede incluir secar activamente el recubrimiento húmedo a través del uso de calor, hornos de secado y/o ventiladores, o similares. En diversas realizaciones, el recubrimiento húmedo sobre la superficie de sustrato puede convertirse en el recubrimiento seco dejando pasivamente que se seque el recubrimiento húmedo, es decir, no emprendiendo ninguna acción para secar el recubrimiento húmedo más que simplemente dejar que se seque el recubrimiento húmedo.
- 50 Tal como se comenta en el presente documento, pueden usarse realizaciones de la presente descripción para
- 55

producir un recubrimiento con resistencia al pegado mejorada. Por ejemplo, el recubrimiento seco formado a partir de la composición de recubrimiento puede tener una resistencia al pegado de al menos 4 evaluada según la norma ASTM D4946.

5 De manera similar, realizaciones de la presente descripción incluyen un sustrato que tiene al menos una superficie recubierta según los métodos comentados en el presente documento. El sustrato puede recubrirse con la composición de recubrimiento, en el que la composición de recubrimiento se seca para crear un recubrimiento sobre el sustrato. El recubrimiento puede tener una resistencia al pegado de al menos 4 evaluada según la norma ASTM D4946.

10 En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento que contiene la combinación de látex puede usarse o bien pura o bien con aditivos para proporcionar una pintura, un recubrimiento arquitectónico, un recubrimiento industrial, un recubrimiento de automóviles y un recubrimiento de papel. Además, tal como apreciará un experto en la técnica, la composición de recubrimiento también puede usarse o bien pura o bien con aditivos para proporcionar un sellante, un adhesivo, un elastómero, una tinta y/o un barniz, entre otros.

15 Las composiciones de recubrimiento acuosas sustancialmente libres de COV de la presente descripción pueden contener adicionalmente otros aditivos que incluyen pigmentos tales como óxido de titanio, agentes dispersantes, agentes de desespumación, agentes anticongelantes, humectantes, espesantes, desespumantes, colorantes, ceras, bactericidas, fungicidas y cargas tales como celulosa o fibras de vidrio, arcilla, caolín, talco, carbonato de calcio y serrín y/o agentes de modificación del olor.

20 Además, las composiciones de recubrimiento acuosas sustancialmente libres de COV de la presente descripción pueden incluir opcionalmente agentes coalescentes sin y/o con una baja cantidad de COV para mejorar las propiedades de formación de película de las composiciones de recubrimiento de la presente descripción. Cuando se incluyen los agentes coalescentes sin y/o con baja cantidad de COV en la composición de recubrimiento, la cantidad total de COV en la composición de recubrimiento puede ser de menos de aproximadamente 50 gramos/litro.

25 Tales agentes coalescentes sin y/o con baja cantidad de COV pueden seleccionarse del grupo que incluye, pero sin limitarse a, ARCHER RC (Archer Daniels Midland Co.), VELATE 368 (Velsicol Chemical Corp.), SER-AD FX-511 (Condea Servo L.L.C.), EDENOL EFC-100 (Cognis Corp.), OPTIFILM ENHANCER 400 (Eastman Chemical Co.), PLUROCOAT CA110 (BASF-The Chemical Co.) y SOLUSOLV 2075 (Solutia Inc.).

30 En la preparación de las composiciones de recubrimiento acuosas sustancialmente libres de COV, el látex acrílico y el látex de AVE pueden mezclarse con el/los aditivo(s). El/los aditivo(s) puede(n) añadirse durante la polimerización y/o tras la polimerización del látex acrílico y/o el látex de AVE.

35 Tal como se comenta en el presente documento, las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse a un sustrato. El sustrato puede formarse de una amplia variedad de materiales incluyendo, pero sin limitarse a, madera, cemento, hormigón, materiales textiles tejidos o no tejidos, aluminio u otros metales, vidrio, cerámica (vidriada o no vidriada), azulejos, poli(cloruro de vinilo) y poli(tereftalato de etileno) y otros plásticos, yeso, estuco, sustratos de cubiertas tales como recubrimientos asfálticos, fieltros para cubiertas, membranas de polímero sintéticas y aislamiento de poliuretano espumado. Además, las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse a sustratos previamente pintados, imprimados, dotados de capa intermedia, desgastados o alterados por la intemperie.

40 Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran aspectos adicionales de la invención. Mediante los siguientes ejemplos se ilustran realizaciones de la presente descripción. Debe entenderse que los ejemplos, materiales, cantidades y procedimientos particulares han de interpretarse ampliamente según el alcance y el espíritu de la invención tal como se expone en el presente documento.

### Ejemplos

45 Los siguientes ejemplos se facilitan para ilustrar, pero no limitar, el alcance de esta descripción. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso. A menos que se especifique lo contrario, todos los instrumentos y productos químicos usados están disponibles comercialmente.

### Materiales

Cellosize™ ER-4400 hidroxietilcelulosa ("ER4400"), disponible de The Dow Chemical Company, Midland, MI.

Propilenglicol, disponible de The Dow Chemical Company, Midland, MI.

KATHON™ LX, al 1,5%, disponible de Rohm and Haas Co., Filadelfia, PA.

## ES 2 473 471 T3

RHODOLINE<sup>®</sup> (Colloid) 226-35 disponible de Rhodia-Novocare, Cranbury, NJ.

Tetrapirofosfato de potasio ("KTPP") disponible de Parchem Trading Ltd., White Plains, NY.

RHODOLINE<sup>®</sup> (Colloid) 643 disponible de Rhodia-Novocare, Cranbury, NJ.

Hidróxido de amonio disponible de Fisher Scientific, Inc., Pittsburgh, PA.

5 TI-PURE<sup>®</sup> R-706 disponible de Dupont Co., Wilmington, DE.

POLYGLOSS<sup>®</sup> 90 disponible de Huber Engineered Materials, Macon, GA.

ACRYSOL<sup>™</sup> RM 2020 disponible de Rohm and Haas Co., Filadelfia, PA.

RHOPLEX<sup>™</sup> SG-30 disponible de Rohm and Haas Co., Filadelfia, PA.

UCAR<sup>™</sup> Latex 6030 disponible de The Dow Chemical Company, Midland, MI.

10 Látex de acetato de vinilo/etileno marca EVOCAR DA<sup>™</sup> 281 que tiene un diámetro promedio en volumen de 0,40 micrómetros, disponible de The Dow Chemical Company, Midland MI.

El látex acrílico 1 es un látex acrílico que tiene una  $T_g$  de 0 grados Celsius ( $^{\circ}$ C) preparado a partir de los siguientes monómeros: acrilato de butilo, metacrilato de metilo, ácido metacrílico, un monómero de adhesión en húmedo (ROHAMERE 6852 disponible de Evonik Industries AG, Essen, Alemania), y el 2 por ciento, basado en el peso total del monómero, de metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) (disponible de Eastman Chemical Co., Kingsport, TN).

15

### Procedimientos de prueba

Los siguientes procedimientos de prueba se realizan sobre pinturas de prueba, tal como se comenta en el presente documento.

20 Resistencia al pegado a temperatura ambiente (TA): Se aplican las pinturas de prueba sobre un diagrama de opacidad Leneta 3B (disponible de The Leneta Co., Mahwah, NJ) usando una barra de aplicación de pintura Bird de 3 mil. Tal como se usa en el presente documento, un "mil" se refiere a una milésima de pulgada. "Una pulgada" se refiere a 2,54 centímetros. Se secan las películas para determinar la resistencia al pegado a temperatura ambiente (TA) en un laboratorio a temperatura constante, humedad constante (TC/HC) (22 grados Celsius y del 40 al 60 por ciento de humedad relativa) durante 1 y 3 días. Se colocan dos bandas de pintura cuadradas de aproximadamente 1 pulgada junto con película de pintura contra película de pintura bajo 1 libra de peso en el laboratorio de TC/HC. "Una libra" se refiere a 453,59 gramos. Tras 24 horas, se separan las bandas y se evalúan según las clasificaciones de la norma ASTM D-4946. Se repite la prueba tres veces y se notifica el valor promedio.

25

30 Resistencia al pegado a temperatura elevada (TE): Se secan las bandas de pintura en el laboratorio de TC/HC durante 1 día. Entonces se colocan las bandas de pintura (película contra película) en un horno a 120 grados Fahrenheit ( $^{\circ}$ F) ( $49^{\circ}$ C) bajo 1.000 gramos (g) de peso durante 30 minutos para una prueba de pegado a temperatura elevada (TE). Se dejan enfriar las películas a temperatura ambiente durante 30 minutos antes de facilitar las clasificaciones de la separación de películas.

30

$T_g$ : La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB).

35 La tabla 1 proporciona la formulación de una pintura de prueba denominada a continuación en el presente documento pintura 1. La pintura 1 emplea una combinación 80/20 (% en peso/% en peso) de un látex de AVE y un látex acrílico. "Un galón" se refiere a 3,785 litros. Tal como se usa en el presente documento, la "molienda" es la parte de la formulación de pintura que incluye los pigmentos, cargas y similares. Los pigmentos y cargas se "muelen" usando técnicas de mezclado convencionales, hasta un valor de dispersión de Hegman particular. Entonces se 40 "rebaja" la molienda, es decir, se añade a la molienda el resto de la composición de pintura, incluyendo un aglutinante de látex y cualquier resto de agua, y se mezcla.

40

Tabla 1

Componente	Libras	Galones
<i>Molienda</i>		
Agua	231,1	27,70
Cellosize™ ER4400	5,0	0,40
Propilenglicol	10,0	1,20
KATHON™ LX, al 1,5%	1,8	0,20
RHODOLINE® 226-35	7,0	0,70
KTPP	1,5	0,10
TRITON™ CF-10	2,5	0,30
RHODOLINE® 643	1,0	0,10
Hidróxido de amonio, al 28%	1,0	0,10
TI-PURE® R-706	225,0	6,80
POLYGLOSS90	25,0	1,20
<i>Rebaje</i>		
EVOCAR DA™ 281, sólidos al 55%	335,0	37,50
Látex acrílico 1, sólidos al 50%	90,0	10,10
Agua	97,0	11,60
ACRYSOL™ RM 2020	10,0	1,10
RHODOLINE® 643	1,5	0,20
Hidróxido de amonio, al 28%	2,0	0,30
Totales	1046,40	99,70
Sólidos en peso (%)	45,80	
Sólidos en volumen (%)	30,30	
PVC	26,20	

**Ejemplo 1**

- 5 En este ejemplo, se compara la resistencia al pegado de la pintura 1 con la de dos pinturas de prueba adicionales según la formulación de la tabla 1, excepto porque las pinturas comparativas sustituyen el látex acrílico 1 por látex acrílicos disponibles comercialmente. La tabla 2 proporciona la resistencia al pegado así como los tamaños de partícula relativos y los valores de  $T_g$  de cada muestra.

Tabla 2

Látex acrílico usado en la pintura de prueba	T <sub>g</sub> (°C)	Diámetro de partícula promedio en volumen (micrómetros)	Clasificación de pegado a TA	Clasificación de pegado a TE
RHOPLEX™ SG-30*	20	0,15	7	3
UCAR™ Látex U6030 *	39	0,075	6	2
Látex acrílico 1	0	0,14	8	4

\* Muestra comparativa, no un ejemplo de las realizaciones de la presente descripción.

5 Tal como puede observarse a partir de la tabla 2, RHOPLEX™ SG-30 es un látex acrílico de T<sub>g</sub> alta, mientras que UCAR™ 6030 es un látex acrílico de T<sub>g</sub> alta, de tamaño de partícula pequeño. RHOPLEX™ SG-30 se conoce por su excepcional resistencia al pegado y UCAR™ 6030 se conoce por incrementar la resistencia al pegado y la adhesión en húmedo. Sin embargo, la tabla 2 muestra que la pintura 1, preparada con látex acrílico 1, proporciona mejor resistencia al pegado que las pinturas de prueba preparadas con látex acrílicos de T<sub>g</sub> alta convencionales cuando se incluyen en la composición de combinación 80 de EVA/20 de látex acrílico de la tabla 1.

**Ejemplo 2**

10 En este ejemplo, se mide la resistencia al pegado de pinturas de prueba preparadas según la formulación de la tabla 1 a partir de combinaciones de EVA/látex acrílicos usando la prueba de resistencia al pegado a temperatura ambiente así como la prueba de resistencia al pegado a temperatura elevada, tal como se describió anteriormente. Las pinturas de prueba se preparan usando la formulación de la tabla 1, excepto porque la razón de los látex se varía mientras que la cantidad total de látex no cambia. Los resultados se proporcionan en la tabla 3.

15 Tabla 3

Látex acrílico (% en peso) usado en la pintura de prueba	Clasificación de pegado a TA	Clasificación de pegado a TE
0	4	0
20	8	4
50	8	6
75	8	6
100	8	6

Tal como puede observarse a partir de la tabla 3, la pintura de prueba preparada a partir de sólo el látex de AVE es deficiente en la resistencia al pegado, especialmente a temperatura elevada. Cuando se incluye el látex acrílico en la pintura de prueba, se mejora sustancialmente la propiedad de antipegado de la película resultante.

20 **Ejemplo 3**

25 En este ejemplo, se mide la resistencia al pegado para pinturas de prueba preparadas usando la formulación de la tabla 1, excepto porque se preparan las pinturas de prueba comparativas sustituyendo el látex acrílico 1 por un látex acrílico comparativo que tiene esencialmente la misma composición de monómeros que el látex acrílico 1, excepto por el AAEM incluido en el látex acrílico 1. El látex acrílico comparativo tenía la misma razón de monómeros de acrilato de butilo/metacrilato de metilo que el látex acrílico 1, pero el monómero de adhesión en húmedo (ROHAMERE 6852) se aumentó desde el 0,75% en peso hasta el 2% en peso, basado en los monómeros totales. El resultado neto fue ausencia de cambio en la T<sub>g</sub> del polímero (0°C) e igual rendimiento de adhesión en húmedo. Los resultados se proporcionan en la tabla 4.

Tabla 4

Látex acrílico usado en la pintura de prueba	Clasificación de pegado a TA	Clasificación de pegado a TE
Látex acrílico comparativo	3	0
Látex acrílico 1	8	4

5 Tal como puede observarse a partir de la tabla 4, el látex acrílico que contiene un 2 por ciento en peso de AAEM produce resistencia al pegado a temperatura ambiente y a temperatura elevada al menos 4 unidades superior a la del látex acrílico comparativo que no contiene AAEM.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento acuosa libre de compuestos orgánicos volátiles (COV) que tiene una cantidad total de COV en la composición de recubrimiento de menos de 50 gramos/litro, que comprende:

un látex acrílico y un látex de acetato de vinilo-etileno, con:

5 desde el 10 hasta el 90 por ciento en peso de un polímero de acetato de vinilo-etileno, basado en el peso total de polímero acrílico y polímero de acetato de vinilo-etileno, que tiene una  $T_g$ , determinada mediante calorimetría diferencial de barrido, de desde -20 hasta 20 grados Celsius; y

10 desde el 10 hasta el 90 por ciento en peso de un polímero acrílico, basado en el peso total de polímero acrílico y polímero de acetato de vinilo-etileno, comprendiendo el polímero acrílico, en forma polimerizada, al menos un monómero (met)acrílico etilénicamente insaturado y del 0,01 al 10 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero acrílico, de un monómero que contiene un resto acetoacetato, en el que el polímero acrílico tiene una  $T_g$ , determinada mediante calorimetría diferencial de barrido, de desde -20 hasta 20 grados Celsius.

15 2. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el monómero que contiene un resto acetoacetato se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilato de 2-acetoacetoxietilo, (met)acrilato de 3-acetoacetoxipropilo, (met)acrilato de 4-acetoacetoxibutilo, (met)acrilato de 2-cianoacetoxipropilo, (met)acrilato de 4-cianoacetoxibutilo, N-(2-acetoacetoxietil)(met)acrilamida, acetoacetato de alilo, (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi)propilo, acetoacetato de vinilo, y combinaciones de los mismos.

3. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el polímero acrílico comprende en forma polimerizada del 1 al 5 por ciento en peso del monómero que contiene un resto acetoacetato.

20 4. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el polímero de acetato de vinilo-etileno y el polímero acrílico tienen una a temperatura mínima de formación de película por debajo de 15 grados Celsius.

5. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el monómero (met)acrílico etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácidos acrílicos y metacrílicos; acrilatos y metacrilatos de alquilo y derivados sustituidos con hidroxilo; acrilonitrilo; acrilatos y metacrilatos de glicidilo, y combinaciones de los mismos.

25 6. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que la razón del tamaño de partícula relativo del polímero de acetato de vinilo-etileno con respecto al polímero acrílico es de desde 5:1 hasta 1:1.

7. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el polímero acrílico contiene partículas con un diámetro promedio en volumen de desde 0,05 hasta 0,30 micrómetros.

30 8. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, usada para producir un recubrimiento seco que tiene una resistencia al pegado de al menos 4 evaluada según la norma ASTM D4946.

9. Método, que comprende:

35 recubrir una superficie de sustrato con una composición de recubrimiento acuosa libre de COV que tiene la cantidad total de COV en la composición de recubrimiento de menos de 50 gramos/litro que comprende un látex acrílico y un látex de acetato de vinilo-etileno para formar a recubrimiento húmedo sobre la superficie de sustrato, en el que el látex acrílico y el látex de acetato de vinilo-etileno comprende:

desde el 10 hasta el 90 por ciento en peso de un polímero de acetato de vinilo-etileno, basado en el peso total de polímero acrílico y polímero de acetato de vinilo-etileno, que tiene una  $T_g$  determinada mediante calorimetría diferencial de barrido, de desde -20 hasta 20 grados Celsius; y

40 desde el 10 hasta el 90 por ciento en peso de un polímero acrílico, basado en el peso total de polímero acrílico y polímero de acetato de vinilo-etileno, comprendiendo el polímero acrílico, en forma polimerizada, al menos un monómero (met)acrílico etilénicamente insaturado y del 0,01 al 10 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero acrílico, de un monómero que contiene un resto acetoacetato, en el que el polímero acrílico tiene una  $T_g$  determinada mediante calorimetría diferencial de barrido de desde -20 hasta 20 grados Celsius; y

convertir el recubrimiento húmedo sobre la superficie de sustrato en un recubrimiento seco.

45 10. Sustrato que tiene al menos una superficie recubierta según el método según la reivindicación 9, en el que el recubrimiento seco tiene una resistencia al pegado de al menos 4 evaluada según la norma ASTM D4946.