

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 778**

51 Int. Cl.:

**C08F 283/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2013 PCT/US2013/024698**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13119521**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2013 E 13746192 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2825575**

54 Título: **Aglutinantes de látex útiles en composiciones de recubrimiento con bajo contenido de VOC o contenido cero**

30 Prioridad:

**10.02.2012 US 201261597452 P**

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

**15.12.2017**

73 Titular/es:

**ARKEMA, INC. (100.0%)  
900 First Avenue  
King of Prussia, PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**WU, WENJUN y  
KAUFMAN, MICHAEL C.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 646 778 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

Aglutinantes de látex útiles en composiciones de recubrimiento con bajo contenido de VOC o contenido cero

## ESTADO DEL ARTE

- 5 La presente invención se refiere a aglutinantes de látex útiles para preparar composiciones de recubrimiento que contienen bajos niveles de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) tal como aditivos volátiles de resistencia a la congelación/descongelación, así como a métodos para preparar dichos aglutinantes de látex, o que están sustancialmente libres de los mismos y a composiciones de recubrimiento.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Las composiciones de recubrimiento de látex se utilizan para una variedad de aplicaciones, que incluyen, por ejemplo, pinturas para diversos tipos de superficies. Sin embargo, se reconoce que dichas composiciones son potencialmente inestables cuando se la expone a ciclos de congelación/descongelación. Es decir, la repetida congelación y calentamiento de las composiciones de recubrimiento de látex frecuentemente puede llevar a una desestabilización del polímero disperso en el látex (causando la formación de un gel, por ejemplo). Esto, por supuesto, es un problema significativo porque se espera que dichas composiciones de recubrimiento se vean expuestas a un amplio rango de temperaturas durante su envío y almacenamiento. Debido a esta razón, las composiciones de recubrimiento de látex se han formulado con diversos aditivos de resistencia a la congelación/descongelación para mejorar su resistencia a dichos ciclos de temperatura. Tradicionalmente, dichos aditivos han incluido compuestos de peso molecular relativamente bajo tales como alcoholes, glicoles y otros similares.

- 20 En años recientes, sin embargo, dichos aditivos de resistencia a la congelación/descongelación de bajo peso molecular se han sometido a escrutinio porque muchos de ellos han sido clasificados como compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Las normativas ambientales de muchos lugares limitan el nivel de VOCs que puede estar presente en las composiciones de recubrimiento. Debido a esta razón, se ha realizado un esfuerzo por desarrollar diversas nuevas formulaciones que puedan entrar en la calificación de bajo contenido de VOC o contenido cero aún así satisfagan los requerimientos de estabilidad ante la congelación/descongelación que se esperan en la industria. Sin embargo, la formulación de una composición de recubrimiento con bajo contenido de VOC, estable ante la congelación/descongelación frecuentemente pone en riesgo otras características importantes de la composición de recubrimiento, tales como la resistencia a la abrasión (frotamiento) y poder colorante.

- 30 US 2009/0186972 divulga polímeros de látex y composiciones de recubrimiento al agua con excelente estabilidad ante la congelación/descongelación, tiempo abierto, resistencia a las manchas, formación de película a bajas temperaturas, resistencia a la formación de espuma, resistencia al bloqueo, adherencia, sensibilidad al agua y bajo contenido de VOC. Los polímeros de látex incluyen por lo menos un polímero de látex derivado de por lo menos un monómero copolimerizado o mezclado con un compuesto alcoxilado, por ejemplo un triestiril fenol alcoxilado o un tributil fenol alcoxilado. EP0741173 divulga aglutinantes de látex estables ante la congelación/descongelación y composiciones de pinturas al látex que se preparan sin usar aditivos volátiles de resistencia a la congelación/descongelación. El aglutinante de látex contiene un polímero que es el producto de la polimerización en emulsión de un monómero de polietilenglicol polimerizable.

## BREVE SÍNTESIS DE LA INVENCION

- 40 La presente invención se refiere a una composición de polímero emulsionado (que aquí también se denomina un "aglutinante de látex") que es ventajoso para utilizar en la formulación de composiciones de recubrimiento con bajo contenido de VOC o contenido cero (por ejemplo, menos de 50 g/L de VOCs). El aglutinante de látex contiene un polímero formado, por ejemplo, por polimerización en emulsión de monómeros con insaturaciones etilénicas, que incluyen por lo menos a un monómero acrílico y un monómero polimerizable de polialquilenglicol tal como un (met)acrilato alcoxilado. En una forma de realización de la invención, la mezcla de monómeros puede contener un monómero polimerizable de polialquilenglicol que contiene un grupo fenilo sustituido con grupos hidrofóbicos voluminosos (por ejemplo, estirilo, butilo). En otra forma de realización, el aglutinante de látex contiene un emulsionante que es un fenol alcoxilado sustituido con grupos hidrofóbicos voluminosos en la unidad fenólica. Este emulsionante se puede agregar a una emulsión ya formada del polímero y/o puede estar presente durante la polimerización en emulsión que forma el polímero.

- 50 Se ha descubierto inesperadamente que las composiciones de recubrimiento con bajo contenido de VOC o contenido cero que contienen un aglutinante de látex de acuerdo con la presente invención muestran una excelente estabilidad ante la congelación/descongelación a la vez que conservan una buena resistencia al frotamiento y un buen poder colorante. Anteriormente esta combinación de propiedades era difícil de obtener.

En un aspecto de la invención, se provee un aglutinante de látex útil para preparar una composición de recubrimiento de látex con bajo contenido de VOC o contenido cero que comprende:

a) un polímero que es un producto de la polimerización de por lo menos:

i) por lo menos un monómero polimerizable de polialquilenglicol que corresponde a la Fórmula estructural (I):



donde  $R^1$  es una primera unidad polimerizable que se selecciona entre el grupo que consiste en (met)acrilato, alilo, vinilo, maleato, itaconato y fumarato, X es un grupo  $C_2-C_3$  alquileo divalente, x es entre 2 y 50, y  $R^2$  es H o  $CH_3$ ;

10 ii) por lo menos un monómero acrílico que se puede copolimerizar con el monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I); y

iii) opcionalmente, por lo menos un monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (II):



15 donde Ph es un grupo fenilo sustituido en las posiciones 2, 4 y 6 con grupos  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  respectivamente, donde  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en butilo, tert-butilo, isobutilo,  $-CH_2-A$ , y  $-CH(CH_3)-A$ , donde A es fenilo o ciclohexilo, donde Y es un radical hidrocarburo divalente que comprende un radical alquileo lineal o ramificado con entre aproximadamente 2 y 8 átomos de carbono; donde n es un número entero entre 1 y 100; y donde  $R^6$  es una segunda unidad polimerizable que se selecciona entre el grupo que consiste en (met)acrilato, alilo, vinilo, maleato, itaconato y fumarato;

b) agua; y

20 c) por lo menos uno emulsionante;

con la condición de que si en el polímero no se emplea un monómero polimerizable de polialquilenglicol que corresponde a la Fórmula estructural (II) el aglutinante de látex comprende un emulsionante que corresponde a la Fórmula estructural (III):



25 donde Ph es un grupo fenilo sustituido en las posiciones 2, 4 y 6 con grupos  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  respectivamente, donde  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en butilo, tert-butilo, isobutilo,  $-CH_2-E$ , y  $-CH(CH_3)-E$ , donde E es fenilo o ciclohexilo; donde Z es un radical hidrocarburo divalente que comprende un radical alquileo lineal o ramificado con entre aproximadamente 2 y 8 átomos de carbono; donde m es un número entero entre 1 y 100; y donde  $R^{10}$  se selecciona entre el grupo que consiste en  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$ ,  $-OC_3H_7$ ,  $-OC_4H_9$ ,  $-OC_5H_{11}$ ,  $-OC_6H_{13}$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-CN$ , fosfonato ( $-PO_3-M^+$ ), fosfato ( $PO_4-M^+$ ), sulfato ( $SO_4-M^+$ ), sulfonato ( $SO_3-M^+$ ), carboxilato ( $CO_2-M^+$ ), y un ion amonio cuaternario, donde  $M^+$  es un catión.

35 Los grupos Ph presentes en el monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I) y el emulsionante con la Fórmula estructural (III) son grupos hidrofóbicos voluminosos que se cree que contribuyen mejorar la estabilidad ante la congelación/descongelación, aunque no se comprenda el mecanismo de acción exacto.

En otro aspecto de la invención, se provee un aglutinante de látex útil para preparar una composición de recubrimiento de látex con bajo contenido de VOC o contenido cero que comprende:

a) un polímero que es un producto de la polimerización de por lo menos:

i) por lo menos un monómero polimerizable de polialquilenglicol que corresponde a la Fórmula estructural (I):



donde  $R^1$  es una primera unidad polimerizable que se selecciona entre el grupo que consiste en (met)acrilato, alilo, vinilo, maleato, itaconato y fumarato, X es un grupo  $C_2-C_3$  alquileo divalente, x es entre 2 y 50, y  $R^2$  es H o  $CH_3$ ;

ii) por lo menos un monómero acrílico que se puede copolimerizar con el monómero de polietilenglicol polimerizable; y

b) agua; y

c) un emulsionante que corresponde a la Fórmula estructural (III):

5 (III)  $\text{Ph}-(\text{OZ})_m-\text{R}^{10}$

10 donde Ph es un grupo fenilo sustituido en las posiciones 2, 4 y 6 con grupos  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$  y  $\text{R}^9$  respectivamente, donde  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$  y  $\text{R}^9$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en butilo, tert-butilo, isobutilo,  $-\text{CH}_2-\text{E}$ , y  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{E}$ , donde E es fenilo o ciclohexilo; donde Z es un radical hidrocarburo divalente que comprende un radical alquileo lineal o ramificado con entre aproximadamente 2 y 8 átomos de carbono; donde m es un número entero entre 1 y 100; y donde  $\text{R}^{10}$  se selecciona entre el grupo que consiste en  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ ,  $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{CN}$ , fosfonato ( $-\text{PO}_3-\text{M}^+$ ), fosfato ( $\text{PO}_4-\text{M}^+$ ), sulfato ( $\text{SO}_4-\text{M}^+$ ), sulfonato ( $\text{SO}_3-\text{M}^+$ ), carboxilato ( $\text{CO}_2-\text{M}^+$ ), y un ion amonio cuaternario, donde  $\text{M}^+$  es un catión.

En otro aspecto de la invención, Un método para hacer un aglutinante de látex útil para preparar a bajo o cero VOC composición de recubrimiento se provee, donde el método comprende:

15 a) formar una emulsión acuosa que comprende:

i) por lo menos un monómero polimerizable de polialquilenglicol que corresponde a la Fórmula estructural (I):

(I)  $\text{R}^1-(\text{XO})_x-\text{R}^2$

donde  $\text{R}^1$  es una primera unidad polimerizable que se selecciona entre el grupo que consiste en (met)acrilato, alilo, vinilo, maleato, itaconato y fumarato, X es un grupo  $\text{C}_2-\text{C}_3$  alquileo divalente, x es entre 2 y 50, y  $\text{R}^2$  es H o  $\text{CH}_3$ ;

20 (II)  $\text{Ph}-(\text{OY})_n-\text{R}^6$

25 donde Ph es un grupo fenilo sustituido en las posiciones 2, 4 y 6 con grupos  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  respectivamente, donde  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en butilo, tert-butilo, isobutilo,  $-\text{CH}_2-\text{A}$ , y  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{A}$ , donde A es fenilo o ciclohexilo, donde Y es un radical hidrocarburo divalente que comprende un radical alquileo lineal o ramificado con entre aproximadamente 2 y 8 átomos de carbono; donde n es un número entero entre 1 y 100; donde  $\text{R}^6$  es una segunda unidad polimerizable que se selecciona entre el grupo que consiste en (met)acrilato, alilo, vinilo, maleato, itaconato y fumarato;

ii) por lo menos un monómero acrílico que se puede copolimerizar con el monómero polimerizable de polialquilenglicol;

30 iii) opcionalmente, por lo menos un monómero polimerizable de polialquilenglicol que corresponde a la Fórmula estructural (II):

(II)  $\text{Ph}-(\text{OY})_n-\text{R}^6$

35 donde Ph es un grupo fenilo sustituido en las posiciones 2, 4 y 6 con grupos  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  respectivamente, donde  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en butilo, tert-butilo, isobutilo,  $-\text{CH}_2-\text{A}$ , y  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{A}$ , donde A es fenilo o ciclohexilo, donde Y es un radical hidrocarburo divalente que comprende un radical alquileo lineal o ramificado con entre aproximadamente 2 y 8 átomos de carbono; donde n es un número entero entre 1 y 100; y donde  $\text{R}^6$  es una segunda unidad polimerizable que se selecciona entre el grupo que consiste en (met)acrilato, alilo, vinilo, maleato, itaconato y fumarato;

iv) agua; y

v) por lo menos uno emulsionante;

40 con la condición de que, si no hay presente un monómero de polietilenglicol polimerizable que corresponde a la Fórmula estructural (II), entonces la emulsión acuosa comprende un emulsionante que corresponde a la Fórmula estructural (III):

(III)  $\text{Ph}-(\text{OZ})_m-\text{R}^{10}$

donde Ph es un grupo fenilo sustituido en las posiciones 2, 4 y 6 con grupos R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> respectivamente, donde R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en butilo, tert-butilo, isobutilo, -CH<sub>2</sub>-E, y -CH(CH<sub>3</sub>)-E, donde E es fenilo o ciclohexilo; donde Z es un radical hidrocarburo divalente que comprende un radical alquileo lineal o ramificado con entre aproximadamente 2 y 8 átomos de carbono; donde m es un número entero entre 1 y 100; y donde R<sup>10</sup> se selecciona entre el grupo que consiste en -OH, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -Cl, -Br, -CN, fosfonato (-PO<sub>3</sub>-M<sup>+</sup>), fosfato (PO<sub>4</sub>-M<sup>+</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub>-M<sup>+</sup>), sulfonato (SO<sub>3</sub>-M<sup>+</sup>), carboxilato (CO<sub>2</sub>-M<sup>+</sup>), y un ion amonio cuaternario, donde M<sup>+</sup> es un catión;

5 b) iniciar la polimerización del monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I), el monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (II), de estar presente, y el monómero acrílico; y

10 c) formar un polímero, en forma de látex, que comprende unidades polimerizadas del monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I), el monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (II), de estar presente, y el monómero acrílico.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

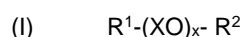
15 De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que las composiciones de recubrimiento con bajo contenido de VOC o contenido cero que tienen buena estabilidad ante la congelación/descongelación y que, cuando curan, tienen buena resistencia a la abrasión, se pueden obtener usando monómeros y/o emulsionantes particulares, pero unos niveles que van de cero a bajos de aditivos volátiles de resistencia a la congelación/descongelación. Generalmente se entiende que la estabilidad ante la congelación/descongelación [F/T, por las siglas en inglés de de

20 *Freeze/Thaw*] o la capacidad de ser estable ante la congelación/descongelación significa que una composición no gelatiniza en tres o más ciclos de F/T, típicamente 5 o más ciclos de F/T. "Aditivos volátiles de resistencia a la congelación/descongelación", según se usa aquí, se refiere a aquellos aditivos de resistencia a la congelación/descongelación que difunden de la película aplicada de la composición de recubrimiento de látex y se evaporan en las condiciones ambientales típicas. Con condiciones ambientales típicas, se desea hacer referencia a aquellas condiciones de temperatura, humedad y presión barométrica en las cuales típicamente se aplican y curan las composiciones de recubrimiento de látex.

25 El término "látex" se utiliza aquí con su significado convencional, es decir una dispersión de materia particulada en una fase acuosa que contiene un emulsionante o tensioactivo apropiado para preparar el látex. Los aglutinantes de látex, según dicha expresión se usa aquí, comprenden un polímero disperso en fase acuosa con un emulsionante o

30 tensioactivo apropiado.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, se proveen aglutinantes poliméricos de látex que comprenden polímeros acrílicos o estireno/acrílicos que son los productos de polimerización, además de por lo menos un monómero acrílico, de por lo menos un monómero polimerizable de polialquilenglicol de estructura (I):



35 donde R<sup>1</sup> es una primera unidad polimerizable que se selecciona entre el grupo que consiste en (met)acrilato, alilo, vinilo, maleato, itaconato y fumarato, X es un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> alquileo divalente, x es entre 2 y 50, y R<sup>2</sup> es H o CH<sub>3</sub>;

Los polímeros pueden comprender además entre 0 y 40 pphm del residuo polimerizado de monómeros estirénicos opcionales, como por ejemplo estireno, estireno halogenado y estireno sustituido con alquilo, así como otros tipos posibles de monómeros según se explicará de manera más detallada más adelante. Otros monómeros opcionales

40 incluyen monómeros iónicos que confieren estabilidad mecánica y monómeros que mejoran la adherencia en estado húmedo. En otra forma de realización de la invención, en las composiciones de recubrimiento de látex se utilizan los aglutinantes de látex de la presente invención en cantidades eficaces para proveer una composición de recubrimiento que es estable ante la congelación/descongelación y que tiene buena resistencia a la abrasión (frotamiento) y poder colorante, pero bajos niveles de VOCs. En un aspecto, el nivel de VOC de la composición de

45 recubrimiento es menor de 50 g/L.

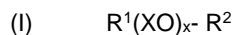
Los aglutinantes de látex de la presente invención son particularmente ventajosos para utilizar en composiciones de recubrimiento al agua. La primera ventaja de dichos aglutinantes es que los mismos permiten la formulación de recubrimientos acuosos con una adecuada formación de película y un equilibrio deseable entre dureza, resistencia al frotamiento, y poder colorante. La segunda ventaja es que se los puede utilizar para formular pinturas al látex y otras

50 composiciones de ese tipo que requieren una pequeña cantidad de aditivos volátiles de resistencia a la congelación/descongelación, como por ejemplo etilenglicol o propilenglicol, o nada, y aún así muestran una excelente estabilidad ante la congelación/descongelación. En una forma de realización, los aglutinantes de látex y las composiciones de recubrimiento de la presente invención están sustancialmente libres de aditivos volátiles de resistencia a la congelación/descongelación. Se reconocerá que si se desea se pueden agregar pequeñas

cantidades de aditivos volátiles de resistencia a la congelación/descongelación, aunque los mismos no deberían estar presentes en cantidades apreciables y en la presente invención no son necesarios.

Monómero polimerizable de polialquilenglicol - Fórmula estructural (I)

5 Los aglutinantes de látex de la presente invención incluyen por lo menos un polímero que contiene como parte del esqueleto principal polimérico una o más unidades repetitivas derivadas de un monómero polimerizable de polialquilenglicol que corresponde a la Fórmula estructural (I):



10 donde  $R^1$  es una primera unidad polimerizable que se selecciona entre el grupo que consiste en (met)acrilato (es decir, acrilato o metacrilato), alilo, vinilo, maleato, itaconato y fumarato, X es un grupo  $C_2-C_3$  alquileo divalente, x es entre 2 y 50 (en otra forma de realización, entre 4 y 25), y  $R^2$  es H o  $CH_3$ . Si se desea, para preparar el polímero se pueden utilizar mezclas de dichos monómeros.

15 En una forma de realización de la invención, X es etileno ( $-CH_2CH_2-$ ). X puede ser una mezcla de grupos alquileo diferentes, es decir, la unidad polioxilalquileo dentro del monómero puede incluir diversos grupos oxialquileo en secuencias al azar o por bloques, como por ejemplo una mezcla al azar de grupos oxietileno y oxipropileno (por ejemplo,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ).

20 El monómero con la Fórmula estructural (I) puede ser una mezcla de compuestos con valores variables de x, como consecuencia del método usual de preparación dichos monómeros que incluye la alcoxilación de moléculas iniciadoras que contienen un hidrógeno activo, para dar como resultado un producto de reacción con un rango de grados de alcoxilación. En dichas situaciones, los valores de x mencionados previamente hacen referencia a valores promedio de x para la mezcla de monómero.

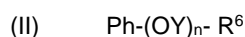
El metacrilato de polietilenglicol es un ejemplo específico de un monómero con la Fórmula estructural (I) que es apropiado para utilizar en la presente invención.

25 Los monómeros polimerizables de polialquilenglicol que corresponden a la Fórmula estructural (I) son bien conocidos en el arte y se han descrito, por ejemplo, en las patentes de los EE.UU. No. 5,530,056 y 5,610,225. Dichos monómeros también se pueden obtener de fuentes comerciales.

30 El peso molecular promedio en número de la unidad polialquilenglicol que contiene el monómero polimerizable de polialquilenglicol de estructura (I) puede ser de entre aproximadamente 175 y aproximadamente 1,100, como alternativa entre aproximadamente 200 y aproximadamente 1,000. En una forma de realización, el peso molecular promedio en número de esta unidad es menor de aproximadamente 900 y en aún otra forma de realización es de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 880. El monómero se puede utilizar en cantidades eficaces para conferir estabilidad ante la congelación/descongelación al aglutinante de látex o a una composición de recubrimiento que se prepara usando el aglutinante de látex sin usar aditivos volátiles de resistencia a la congelación/descongelación, tomando en consideración las cantidades de las sustancias que corresponden a las fórmulas estructurales (II) y (III) que típicamente también contribuye a la estabilidad ante la congelación/descongelación. La cantidad de monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I) que se emplea puede depender de factores tales como pigmento/concentración en volumen, carácter hidrofílico relativo del polímero, sistemas tensioactivos (emulsionante) y otros similares. Una vez provisto de la presente memoria descriptiva, alguien con experiencia en el arte puede ser capaz de determinar qué cantidad del monómero con la Fórmula estructural (I) se debería utilizar para preparar un aglutinante de látex en particular para utilizarlo en una composición de recubrimiento de látex en particular. Por ejemplo, el polímero puede comprender el residuo polimerizado en entre aproximadamente 0.5 y aproximadamente 6 partes en peso, o entre aproximadamente 1 y aproximadamente 4 partes en peso, del monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I) por 100 partes en peso del total de monómero(s) que se utiliza(n) para preparar el polímero (pphm).

Monómero polimerizable de polialquilenglicol - Fórmula estructural (II)

45 En una forma de realización de la invención, por lo menos un polímero presente en la composición de recubrimiento de látex contiene como parte del esqueleto principal polimérico una o más unidades repetitivas derivadas de un monómero polimerizable de polialquilenglicol que corresponde a la Fórmula estructural (II):



50 donde Ph es un grupo fenilo sustituido en las posiciones 2, 4 y 6 con grupos  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  respectivamente, donde  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en butilo, tert-butilo, isobutilo,  $-CH_2-A$ , y  $-CH(CH_3)-A$ , donde A es fenilo o ciclohexilo, donde Y es un radical hidrocarburo divalente que comprende un radical

alquileno lineal o ramificado con entre aproximadamente 2 y 8 átomos de carbono; donde n es un número entero entre 1 y 100; donde R<sup>6</sup> es una segunda unidad polimerizable que se selecciona entre el grupo que consiste en (met)acrilato, alilo, vinilo, maleato, itaconato y fumarato.

5 En ciertas formas de realización de la invención, n es un número entero entre 4 y 80, entre 8 y 25, entre 4 y 60, entre 10 y 50, o entre 10 y 25. El monómero con la Fórmula estructural (II) puede ser una mezcla de compuestos con valores variables de n, como consecuencia del método habitual que se usa para la preparación de dichos monómeros, que incluye la alcoxilación de moléculas iniciadoras que contienen un hidrógeno activo, para dar como resultado un producto de reacción con un rango de grados de alcoxilación. En dichas situaciones, los valores de n mencionados previamente hacen referencia a valores promedio de n para la mezcla de monómero.

10 En una forma de realización de la invención, X es etileno (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-). X puede ser una mezcla de grupos alquileno diferentes, es decir, la unidad polioxialquileno dentro del monómero puede incluir diversos grupos oxialquileno en secuencias al azar o por bloques, como por ejemplo una mezcla al azar de grupos oxietileno y oxipropileno (por ejemplo, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-).

15 Un (met)acrilato de triestirilfenol etoxilado, donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son cada uno -CH(CH<sub>3</sub>)-A, donde A es fenilo, Y es etileno, y R<sup>6</sup> es acrilato o metacrilato es un ejemplo específico de un monómero con la Fórmula estructural (II) que es apropiada para utilizar en la presente invención. Otro monómero apropiado indicativo es un (met)acrilato de tributilfenol etoxilado, donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son cada uno -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Y es etileno, y R<sup>6</sup> es acrilato o metacrilato.

20 Si el aglutinante de látex no contiene un emulsionante de acuerdo con la Fórmula estructural (III), se utiliza por lo menos cierta cantidad de uno o más monómeros polimerizables de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (II) como comonómero en la preparación del polímero incorporado en el aglutinante de látex y la composición de recubrimiento que se prepara a partir del mismo. En diversas formas de realización de la invención, el o los monómeros con la Fórmula estructural (II), de estar presentes, pueden comprender, por ejemplo, por lo menos aproximadamente 0.1, por lo menos aproximadamente 0.5, por lo menos aproximadamente 1, por lo menos aproximadamente 1.5, o por lo menos aproximadamente 2 partes en peso por cada cien partes en peso de la  
25 cantidad total de monómero que se utiliza para preparar el polímero. En otras diversas formas de realización, la cantidad de monómero con la Fórmula estructural (II) no supera aproximadamente 6, aproximadamente 5, aproximadamente 4, o aproximadamente 3 pphm.

Los monómeros de acuerdo con la Fórmula estructural (II) son bien conocidos en el arte y se han descrito, por ejemplo, en las siguientes solicitudes publicadas de los EE.UU.: 2009/0186972; 2010/0016485; y 2009/0186968.

### 30 **Monómero acrílico**

El polímero también comprende el residuo polimerizado de por lo menos un monómero acrílico que se puede copolimerizar con el monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I) (y la Fórmula estructural (II), si es que se utiliza dicho tipo de monómero). El monómero acrílico se puede seleccionar entre el grupo que consiste en ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquílicos de ácidos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> monocarboxílicos con insaturaciones alfa,beta-etilénicas, ésteres hidroxí C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquílicos de ácidos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> monocarboxílicos con insaturaciones alfa,beta-etilénicas, y di-ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquílicos de ácidos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> dicarboxílicos con insaturaciones alfa,beta-etilénicas. En una forma de realización, el monómero acrílico se selecciona entre el grupo que consiste en ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquílicos de ácido acrílico y metacrílico y di-ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquílicos de los ácidos maleico, itacónico y fumárico. En otra forma de realización, se utiliza por lo menos un éster C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquílico de ácido acrílico. Algunos monómeros acrílicos  
40 indicativos incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etil hexilo, acrilato de decilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, y mezclas de los mismos. En diversas formas de realización de la invención, uno o más (met)acrilatos de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo (en particular, una mezcla de acrilato de butilo y metacrilato de metilo) comprende por lo menos 50 % en peso, por lo menos 60 % en peso, por lo menos 70 % en peso, por lo menos 80 % en peso, o por lo menos 90 % en peso de la cantidad total de monómero que se utiliza para preparar el polímero.  
45

Otro(s) Monómero(s)

El polímero también puede comprender entre 0 y 4 pphm del residuo polimerizado de un monómero iónico. En ciertas formas de realización, no se utiliza más de aproximadamente 2 pphm del monómero iónico. Los monómeros iónicos se pueden utilizar para conferir estabilidad mecánica al aglutinante de látex y las composiciones de recubrimiento de látex, es decir, para que las mismas sean estables ate la aplicación de esfuerzos de corte a los aglutinantes de látex o a las composiciones de recubrimiento, como por ejemplo durante el bombeo del aglutinante de látex y/o las composiciones de recubrimiento durante el procesamiento y durante el agregado del aglutinante de látex a la porción "molida" de la formulación de recubrimiento durante su preparación. La "molida" es aquella porción de la formulación de recubrimiento que incluye a los pigmentos, cargas y otras sustancias similares. Los pigmentos y cargas se "muelen" usando técnicas de mezcla convencionales, hasta un valor de dispersión Hegman en particular.  
50  
55

5 Luego, a la parte molida se la sigue elaborando, es decir, se agrega a la fracción molida el resto de la composición de recubrimiento, incluyendo al aglutinante de látex y el resto del agua, y se mezcla. Las clases típicas de monómeros iónicos incluyen, pero de manera no taxativa, ácidos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monocarboxílicos y ácidos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> dicarboxílicos con insaturaciones alfa,beta-etilénicas, incluyendo a los anhídridos de los mismos, y los hemi ésteres C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alquílicos de los ácidos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> dicarboxílicos con insaturaciones alfa,beta-etilénicas. Algunos monómeros iónicos indicativos incluyen acrilamido metilpropano, ácido sulfónico, sulfonato de estireno, vinil sulfonato de sodio, ácido acrílico y ácido metacrílico, y los hemi ésteres C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alquílicos de ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, y ácido itacónico. Los monómeros iónicos apropiados incluyen ácido acrílico y ácido metacrílico.

10 Para mejorar la adherencia en estado húmedo de la composición de recubrimiento de látex, el polímero puede comprender entre 0 y aproximadamente 5 o entre 0 y aproximadamente 4 pphm del residuo polimerizado de un monómero para mejorar la adherencia en estado húmedo, o una combinación de monómeros para mejorar la adherencia en estado húmedo. Dichos monómeros son bien conocidos en el arte e incluyen monómeros con funcionalidades amino, urea y ureido que contienen insaturación etilénica (como proveen, por ejemplo, los grupos  
15 (met)acrilato o (met)acrilamida) tales como los monómeros (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, 1-(met)acrilato de 3-dimetilamino-2,2-dimetilpropilo, (met)acrilato de 2-N-morfolinoetilo, 1-(met)acrilato de 2-N-piperidinoetilo, N-(3-dimetilaminopropil) (met)acrilamida, N-(3-dimetilamino-2,2-dimetilpropil)(met)acrilamida, N-dimetilaminometil) (met)acrilamida, N-dimetilaminometil (met)acrilamida, N-(4-morfolino-metil) (met)acrilamida, vinilimidazol, vinil pirrolidona, N-(2-metacrililoiloxietil) etileno urea, N-(2-metacrililoxiacetamidoetil)-N,N'-etilen urea, alilalquil etilen urea, N-metacrilamidometil urea, N-metacrililoil urea, N-[3-(1,3-diazaciclohexan)-2-on-propil] metacrilamida, metacrilato de 2-(1-imidazolil)etilo, metacrilato de 2-(1-imidazolidin-2-on)etilo, N-(metacrilamido)etil urea y alil ureido para mejorar la adherencia en estado húmedo y mezclas de los mismos. Cuando se utiliza, el monómero para mejorar la adherencia en estado húmedo puede estar presente, por ejemplo, típicamente en una cantidad de entre 0.2 y 2.0 pphm.

25 Otros comonómeros apropiados incluyen a cualquiera de los monómeros polimerizables conocidos en el polímero de látex, que incluyen, por ejemplo y sin de manera no taxativa, monómeros estirénicos (por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno), cloruro de vinilo, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de ureido, acetato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados terciarios (como los ésteres vinílicos que se pueden obtener comercialmente con las marcas comerciales VEOVA y EXXAR), ácido itacónico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido fumárico, etileno, y C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> dienos conjugados.

30 En una forma de realización de la invención, como comonómeros se pueden utilizar uno o más monómeros que contienen carbonilos (tales como un monómero con una funcionalidad acetoacetato). Algunos ejemplos de monómeros que contienen unidades acetoacetato incluyen (met)acrilato de 2-acetoacetoxietilo, (met)acrilato de 3-acetoacetoxipropilo, (met)acrilato de 4-acetoacetoxibutilo, (met)acrilato de 2-cianoacetoxietilo, (met)acrilato de 3-cianoacetoxipropilo, (met)acrilato de 4-cianoacetoxibutilo, N-(2-acetoacetoxietil) (met)acrilamida, acetoacetato de  
35 alilo, (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi)propilo, y acetoacetato de vinilo. Las reacciones de reticulación que incluyen a dichos monómeros que contienen carbonilos se pueden realizar agregando al polímero agentes o compuestos reticulantes que reaccionan con los carbonilos. La reticulación del polímero puede tener lugar durante el secado de una película de la composición de recubrimiento de látex.

40 Algunos ejemplos de compuestos que reaccionan con los carbonilos incluyen aminas polifuncionales, hidrazina, alquil dihidrazinas, alquilenos dioxima éteres, y dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos. Por ejemplo, al aglutinante de látex se le puede incorporar productos químicos reticulantes en condiciones ambientales tales como diacetona acrilamida en conjunto con dihidrazida adipica.

En una forma de realización de la invención, el polímero contiene entre 0 y 20 o entre 0 y 10 pphm de uno o más de los comonómeros mencionados anteriormente.

45 Los diversos monómeros que se utilizan para preparar los polímeros de la presente invención se pueden seleccionar de manera de proveer las propiedades que se desean a los polímeros, tal como, por ejemplo, la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>).

50 En una forma de realización de la invención, el polímero es un producto de la polimerización de 45-65 pphm de acrilato de butilo, 35-45 pphm de metacrilato de metilo, 0.1-2 pphm de monómero iónico (por ejemplo, ácido metacrílico), 0.5-6 pphm de monómero para mejorar la adherencia en estado húmedo, y 0.3-5 pphm de metacrilato de polietilenglicol.

Métodos para preparar el aglutinante de látex

55 La polimerización en emulsión de los monómeros seleccionados para obtener el aglutinante de látex que se desea que contiene al polímero se puede realizar mediante procedimientos conocidos para la polimerización en emulsión acuosa. Opcionalmente, se pueden emplear procedimientos de siembra convencionales para contribuir al control de



- la polimerización para obtener el tamaño promedio de partícula y la distribución de tamaños de partícula que se desean. Si se emplea la siembra, la semilla de polímero puede estar presente, por ejemplo, en cantidades que corresponden a entre aproximadamente 0.1 % y 8% en peso del total de polímero, y, por ejemplo, pueden encontrarse dentro del rango de tamaños entre aproximadamente 20% y 60% del diámetro de las partículas de polímero que se van a formar.
- La siembra de látex puede constituir en un látex o polímero en polvo preparado previamente, o se puede preparar *in situ*. La composición monomérica de la siembra de látex puede variar; sin embargo, en una forma de realización es sustancialmente la misma que la del polímero.
- El monómero o los comonómeros y, opcionalmente, la semilla que se va a emplear en la preparación del polímero, se dispersan en agua con agitación suficiente para emulsionar la mezcla. El medio acuoso también puede contener a catalizador de polimerización por radicales libres (tal como un iniciador térmico o un sistema iniciador redox que comprende un agente oxidante y un agente reductor), un emulsionante (es decir, tensioactivo), u otros ingredientes que son conocidos y que se emplean convencionalmente en el arte como coadyuvantes de polimerización en emulsión.
- Los catalizadores de polimerización por radicales libres apropiados son los catalizadores que se sabe que promueven la polimerización en emulsión e incluyen a los agentes oxidantes solubles en agua, como por ejemplo 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.) y aquellos catalizadores que son activados en la fase acuosa por un agente reductor soluble en agua. Dichos catalizadores se emplean en una cantidad catalítica suficiente para causar la polimerización (por ejemplo, la polimerización por radicales libres). Como regla general, una cantidad catalítica se encuentra dentro del rango entre aproximadamente 0.1 y 5 pphm. Como alternativas a la activación de la polimerización por calor o por compuestos catalíticos, se pueden emplear otros medios para producir radicales libres, como por ejemplo la exposición a una radiación activante.
- Los agentes emulsionantes apropiados incluyen a los emulsionantes aniónicos, catiónicos, y no iónicos que se utilizan normalmente en la polimerización en emulsión, incluyendo a las mezclas de diferentes emulsionantes. Por ejemplo, también se puede utilizar por lo menos un emulsionante aniónico en combinación con más emulsionantes no iónicos. Los emulsionantes aniónicos representativos son los aril sulfonatos de alquilo, alquil sulfatos de metal alcalino, los ésteres alquílicos sulfonados, y jabones de ácidos grasos. Algunos ejemplos específicos incluyen dodecilbenceno sulfonato de sodio, butilnaftaleno sulfonato de sodio, lauril sulfato de sodio, dodecil difenil éter disulfonato disódico, N-octadecil sulfosuccinato disódico y dioctil sulfosuccinato de sodio. Los agentes emulsionantes se emplean en las cantidades necesarias para obtener una emulsificación adecuada y para proveer el tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula que se desean.
- Emulsionante con la Fórmula estructural (III)
- En una forma de realización de la invención, el aglutinante de látex y/o la composición de recubrimiento que se prepara a partir del mismo incluyen por lo menos un emulsionante de acuerdo con la Fórmula estructural (III):
- (III)  $\text{Ph-(OZ)}_m\text{-R}^{10}$
- donde Ph es un grupo fenilo sustituido en las posiciones 2, 4 y 6 con grupos  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$  y  $\text{R}^9$  respectivamente, donde  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$  y  $\text{R}^9$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en butilo, tert-butilo, isobutilo,  $-\text{CH}_2\text{-E}$ , y  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-E}$ , donde E es fenilo o ciclohexilo, donde Z es un radical hidrocarburo divalente que comprende un radical alquileo lineal o ramificado con entre aproximadamente 2 y 8 átomos de carbono; donde m es un número entero entre 1 y 100; donde  $\text{R}^{10}$  se selecciona entre el grupo que consiste en  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ ,  $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{CN}$ , fosfonato ( $-\text{PO}_3\text{-M}^+$ ), fosfato ( $\text{PO}_4\text{-M}^+$ ), sulfato ( $\text{SO}_4\text{-M}^+$ ), sulfonato ( $\text{SO}_3\text{-M}^+$ ), carboxilato ( $\text{CO}_2\text{-M}^+$ ), y un ion amonio cuaternario, donde  $\text{M}^+$  es un catión.
- En ciertas formas de realización de la invención, m es un número entero entre 4 y 80, entre 8 y 25, entre 4 y 60, entre 10 y 50, o entre 10 y 25. El emulsionante con la Fórmula estructural (III) puede ser una mezcla de compuestos con valores variables de m, como consecuencia del método usual de preparación de dichos emulsionantes que incluye la alcoxilación de moléculas iniciadoras que contienen un hidrógeno activo, para dar como resultado un producto de reacción con un rango de grados de alcoxilación. En dichas situaciones, los valores de m mencionados previamente hacen referencia a valores promedio de m para la mezcla de emulsionante.
- En una forma de realización de la invención, Z es etileno ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ). Z puede ser una mezcla de grupos alquileo diferentes, es decir, la unidad polioxialquileo dentro del emulsionante puede incluir diversos grupos oxialquileo en secuencias al azar o por bloques, como por ejemplo una mezcla al azar de grupos oxietileno y oxipropileno (por ejemplo,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ).

Un etoxilato de triestirilfenol, donde R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> son cada uno -CH(CH<sub>3</sub>)-A, donde A es fenilo, Z es etileno, y R<sup>10</sup> es -OH, es un ejemplo específico de un emulsionante con la Fórmula estructural (III) que es apropiado para utilizar en la presente invención. Un etoxilato de tributilfenol, donde R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> son cada uno -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Z es etileno, y R<sup>10</sup> es -OH, es otro emulsionante indicativo apropiado.

5 Si la composición de recubrimiento no comprende un polímero que contiene, como parte de su esqueleto principal, una o más unidades derivadas de un monómero polimerizable de polialquilenglicol de acuerdo con la Fórmula estructural (II), por lo menos cierta cantidad de uno o más emulsionantes con la Fórmula estructural (III) se utiliza como emulsionante en la preparación del látex incorporado a la composición de recubrimiento y/o se utiliza como aditivo a una dispersión acuosa ya formada de polímero de látex. Dichos emulsionantes se pueden utilizar en combinación con uno o más tipos diferentes de emulsionantes. En diversas formas de realización de la invención, de estar presentes, el o los emulsionantes con la Fórmula estructural (III), pueden comprender, por ejemplo, por lo menos aproximadamente 0.1, por lo menos aproximadamente 0.5, por lo menos aproximadamente 1, por lo menos aproximadamente 1.5, o por lo menos aproximadamente 2 partes en peso por cada cien partes en peso de la cantidad total de monómero que se utiliza para preparar el polímero. En otras diversas formas de realización, la cantidad de emulsionante con la Fórmula estructural (III) no supera aproximadamente 6, aproximadamente 5, aproximadamente 4, o aproximadamente 3 pphm.

Los emulsionantes de acuerdo con la Fórmula estructural (III) son bien conocidos en el arte y se han descrito, por ejemplo, en las siguientes solicitudes publicadas de los EE.UU.: 2009/0186972; 2010/0016485; y 2009/0186968. Los emulsionantes que corresponden a la Fórmula estructural (III) también se pueden obtener de fuentes comerciales, como por ejemplo Rhodia.

En la preparación del polímero también se pueden emplear otros ingredientes que en el arte se sabe que son útiles para diversos propósitos específicos en la polimerización en emulsión, tales como ácidos, sales, agentes de transferencia de cadenas, y agentes quelantes. Por ejemplo, si los constituyentes polimerizables incluyen un monómero de ácido carboxílico con insaturaciones monoetilénicas, es preferible la polimerización en condiciones ácidas (pH 2 a 7, preferiblemente 2 a 5). En dichos casos, el medio acuoso puede incluir a aquellos ácidos que se sabe que son débiles y sus sales que se utilizan comúnmente para proveer un sistema de pH amortiguado en el rango de pH que se desea.

La manera de combinar los ingredientes de la polimerización puede ser por diversos métodos de alimentación de monómeros conocidos, como por ejemplo agregado continuo de monómero, agregado incremental de monómero, o agregado en una única carga de la cantidad completa de los monómeros. La cantidad completa del medio acuoso con aditivos de polimerización puede estar presente en el recipiente de polimerización antes de introducir los monómeros, o como alternativa, el medio acuoso, o una parte del mismo, se puede agregar de manera continua o por incrementos durante el transcurso de la polimerización.

La polimerización se inicia calentando la mezcla emulsionada con agitación continua a una temperatura que usualmente es de entre aproximadamente 50° y 100° C. La polimerización se continúa manteniendo la mezcla emulsionada a la temperatura seleccionada hasta que se haya alcanzado el grado que se desea de conversión en polímero del monómero o monómeros.

Luego de la polimerización, el contenido de sólidos del látex de polímero acuoso heterogéneo que se obtiene como resultado se puede llevar al nivel que se desea por agregado de agua o mediante la eliminación de agua por destilación. Generalmente, el nivel del contenido de sólidos poliméricos que se desea es de entre aproximadamente 20 y 60% en peso sobre la base del peso total.

El tamaño de las partículas de polímero puede variar; sin embargo, para obtener una mejor resistencia al agua, en una forma de realización las partículas tienen un diámetro promedio menor de 500 nanómetros. En otra forma de realización, el polímero tiene un tamaño de partícula dentro del rango entre aproximadamente 0.1 y aproximadamente 0.3 micrones. Los tamaños de partícula apropiados generalmente se pueden obtener directamente de la polimerización. Sin embargo, se puede realizar un tamizado del látex que se obtiene como resultado para eliminar las partículas fuera del rango de tamaños que se desea, y así obtener una distribución de tamaños de partícula más estrecha.

#### Otros Aditivos

50 Para diversas aplicaciones, a veces es deseable incorporar a la composición de recubrimiento de látex pequeñas cantidades de aditivos, como por ejemplo tensioactivos, bactericidas, modificadores de pH y antiespumantes. Esto se puede hacer de manera convencional y en cualquier punto conveniente de la preparación de las composiciones de recubrimiento de látex.

Las composiciones de recubrimiento al agua de la invención pueden incluir menos de un 2 % en peso o menos de

un 1.0% en peso de agentes anticongelantes volátiles en base al peso total de la composición de recubrimiento al agua. En otra forma de realización, las composiciones de recubrimiento al agua están sustancialmente libres de agentes anticongelantes volátiles.

5 La composición de recubrimiento al agua puede incluir por lo menos uno pigmento. El término "pigmento", según se usa aquí, incluye sólidos no formadores de películas tales como pigmentos, extendedores, y cargas. El por lo menos uno pigmento se puede seleccionar, por ejemplo, entre el grupo que consiste en  $\text{TiO}_2$  (en sus formas tanto de anastasa como de rutilo), arcilla (aluminosilicato),  $\text{CaCO}_3$  (en sus formas tanto molida como precipitada), óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de magnesio, talco (silicato de magnesio), baritas (sulfato de bario), óxido de cinc, sulfito de cinc, óxido de sodio, óxido de potasio y mezclas de los mismos. Típicamente, el por lo menos uno pigmento incluye por lo menos uno de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  o arcilla. Generalmente, los tamaños medios de partícula de los pigmentos pueden encontrarse dentro del rango entre aproximadamente 0.01 y aproximadamente 50 micrones. Por ejemplo, las partículas de  $\text{TiO}_2$  que se utilizan en la composición de recubrimiento al agua pueden tener un tamaño medio de partícula de entre aproximadamente 0.15 y aproximadamente 0.40 micrones. El pigmento se puede agregar a la composición de recubrimiento al agua en forma de polvo o en suspensión. El pigmento típicamente está presente en la composición de recubrimiento formulada final en una cantidad de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 por ciento en peso, más típicamente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 40 por ciento en peso.

20 Opcionalmente, la composición de recubrimiento puede contener aditivos tales como uno o más coadyuvantes formadores de película o agentes de coalescencia. Los coadyuvantes formadores de película o agentes de coalescencia apropiados incluyen plastificantes y retardadores de secado tales como solventes polares de alto punto de ebullición. De acuerdo con la invención, también se puede utilizar otros aditivos convencionales de los recubrimientos tales como, por ejemplo, dispersantes, tensioactivos adicionales (es decir agentes humectantes), modificadores de la reología, desespumantes, espesantes, biocidas, fungicidas, colorantes tales como pigmentos coloreados y tinturas, ceras, perfumes, co-solventes, y otros similares. Dichos aditivos are típicamente presente en la composición de recubrimiento al agua en una cantidad de entre 0 y aproximadamente 15% en peso, más típicamente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10% en peso, en base al peso total de la composición de recubrimiento.

30 Como se mencionó antes, en algunas formas de realización la composición de recubrimiento al agua puede incluir menos del 2.0% de agentes anticongelantes en base al peso total de la composición de recubrimiento al agua. Algunos agentes anticongelantes indicativos incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol (1,2,3-trihidroxiopropano), etanol, metanol, 1-metoxi-2-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, y FTS-365 (un estabilizante ante la congelación/descongelación de Inovachem Specialty Chemicals). Más típicamente, la composición de recubrimiento al agua incluye menos de 1.0% o está sustancialmente libre (por ejemplo incluye menos del 0.1 %) de agentes anticongelantes. Por lo tanto, la composición de recubrimiento al agua de la invención típicamente tiene un nivel de VOC menor de aproximadamente 100 g/L y más típicamente menor o igual a aproximadamente 50 g/L. A pesar del hecho de que las composiciones de recubrimiento al agua de la invención incluyen una pequeña cantidad de agentes anticongelantes volátiles o nada de ellos, las composiciones poseen estabilidades ante la congelación/descongelación en los niveles deseables en el arte.

40 El resto de la composición de recubrimiento al agua de la invención puede ser agua. Aunque gran parte del agua está presente en el aglutinante de látex y en los otros componentes de la composición de recubrimiento al agua, generalmente a la composición de recubrimiento al agua también se le agrega agua por separado. Típicamente, la composición de recubrimiento al agua incluye entre aproximadamente 10% y aproximadamente 85% en peso y más típicamente entre aproximadamente 35% y aproximadamente 80% en peso agua. Expresado de otra manera, el contenido total de sólidos de la composición de recubrimiento al agua típicamente es de entre aproximadamente 15% y aproximadamente 90%, más típicamente, entre aproximadamente 20% y aproximadamente 65%.

45 Las composiciones de recubrimiento típicamente se formulan de manera tal que los recubrimientos secos comprendan por lo menos 10% en volumen de sólidos de polímero secos, y adicionalmente entre 5 y 90% en volumen de sólidos no poliméricos en la forma de pigmentos. Los recubrimientos secos también pueden incluir aditivos tales como plastificantes, dispersantes, tensioactivos, modificadores de la reología, desespumantes, espesantes, biocidas, fungicidas, colorantes, ceras, y otros similares, que no se evaporan al secar la composición de recubrimiento.

55 Las composiciones de recubrimiento al agua de la presente invención típicamente se encuentran en la forma de fluidos estables que se pueden aplicar a una amplia variedad de materiales tales como, por ejemplo, metal, madera, papel, cartón, materiales compuestos, plásticos, concreto, vidrio, cerámicos, yeso, paredes de construcción en seco, otros recubrimientos, telas, espumas, y otros similares. El sustrato previamente se puede haber pintado, imprimado, se le puede haber aplicado una capa intermedia, lijado, recubierto con convertidor, oxidado, tratado químicamente, sometido a grabado químico, u otro similar. La composición de recubrimiento se puede aplicar al material o sustrato por cualquier método apropiado tal como, por ejemplo, inmersión, pintura con pincel, aspersion, recubrimiento con rodillo, recubrimiento con cuchilla, u otro método similar. Típicamente, sobre la superficie del sustrato se forma una

capa delgada y uniforme (película) de la composición de recubrimiento y luego se seca para formar un recubrimiento seco. Si se desea, el secado se puede acelerar calentando. Se pueden formar múltiples capas de recubrimiento seco por aplicación de capas sucesivas de la composición de recubrimiento. Los aglutinantes de látex de la presente invención son apropiados para utilizar en un amplio rango de pinturas con bajo contenido de VOC o contenido cero tanto para interiores como para exteriores, que va de pinturas brillantes a mate.

Las composiciones de recubrimiento de la invención también se pueden adaptar fácilmente para utilizar en adhesivos sensibles a la presión, sustancias para calafateo y selladores, además de pinturas.

### Ejemplos

Los siguientes métodos se utilizaron para caracterizar las composiciones de recubrimiento (pinturas) preparadas de acuerdo con los ejemplos.

La estabilidad ante la congelación/descongelación se midió usando un procedimiento ASTM D2243-82 modificado: 1) Llenar latas de media pinta con pintura; Medir y registrar la viscosidad KU inicial, 2) se poner las latas en un congelador a 0°F durante entre aproximadamente 16 y 18 horas y luego descongelar a la temperatura ambiente durante 24 horas; medir la viscosidad KU si las pinturas parecen ser fluidas; 3) repetir los Pasos 2 y 3, 5 veces o hasta coagular irreversiblemente la pintura.

La resistencia al frotamiento se midió usando el procedimiento de ASTM D-2486-79 (secado de 7 días).

Poder colorante: 1) Pesar la pintura de prueba en una lata de media pinta y 2 oz de azul de ftalocianina del dispensador de colorantes. 2) Sacudir en una máquina mezcladora Red Devil durante 3-5 minutos. 3) Hacer probetas para los ensayos de pintura en una carta Leneta 1 B usando una barra aplicadora Bird de 3 mil, 4) Dejar secar los ensayos de pintura durante 1 día, medir el valor de brillo Y% con un colorímetro. El % de poder colorante se calcula usando la fórmula Kubelka-Monk.

Los aglutinantes de látex (emulsión polímeros) se prepararon de la siguiente manera:

**Ejemplo Comparativo 1:** En un reactor de vidrio encamisado de tres litros, equipado con ruedas de paletas dobles, condensadores de reflujo, y líneas de alimentación de acero inoxidable, se agregaron 15.75 g de una siembra de látex y 500 g de agua. Luego, el reactor se calentó a 75°C. Los monómeros (589 gramos de acrilato de butilo, 419 gramos de metacrilato de metilo, 31.5 g de Rohamere® 6852 N-(2-metacrililoiloxietil)-N,N'-etileno urea, 5.3 g de ácido metacrílico) se combinaron con 240 g de agua y 49.0 g de C14-C16 alfa-olefina sulfonato de sodio Rhodacal® A-246/L y se emulsionaron con agitación. La solución oxidante se preparó mezclando 7.0 g de hidroperóxido de t-butilo (tBHP) en 72 g de agua. La solución reductora se preparó disolviendo 4.6 gramos de metabisulfito de sodio (SMBS) en 72 g de agua. Comenzando simultáneamente, se alimentaron al reactor una preemulsión de monómero, una solución de hidróxido de amonio, soluciones de oxidante y reductora durante el transcurso de 210 minutos y 220 minutos, respectivamente. La temperatura se mantuvo a 75°C. Después de terminar la alimentación de las soluciones oxidante y reductora, el reactor se mantuvo a 75°C durante 30 minutos. Luego, se alimentaron 3.2 g de t-BHP y 2.3 g de SMBS en soluciones acuosas durante el transcurso de 60 minutos para reducir la cantidad de monómeros residuales. El pH del látex que se obtuvo como resultado se llevó a un valor de entre aproximadamente 8.5 y 9.5 con hidróxido de amonio al 28%. El contenido de sólidos del látex fue de ~50%.

**Ejemplo Comparativo 2a-2c** (2%~4% PEGMA): se prepararon los aglutinantes de látex comparativos 2a, 2b y 2c usando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que en la preemulsión de monómero se incluyó metacrilato de poli(etilenglicol) ("PEGMA") en 2, 3 y 4 partes por cien de monómero (pphm), respectivamente.

**Ejemplos Comparativos 3a y 3b** (4% y 6% Emulsionante DV-9407): Los aglutinantes de látex comparativos 3a y 3b se prepararon usando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que la alfa-olefina sulfonato de sodio Rhodacal® A-246L se reemplazó por etoxilato de triestirilfenol DV-9407 ("TSPEO"; de Rhodia) como el único emulsionante en la preemulsión de monómero en 4 y 6 partes por cien de monómero (pphm) respectivamente.

**Ejemplos Comparativos 4a y 4b:** Los aglutinantes de látex comparativos 4a y 4b se prepararon usando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que se incluyó etoxilato SEM-25 de metacrilato de triestirilfenol Sipomer® ("TSPEOMA"; de Rhodia) en la preemulsión de monómero en 2 y 4 partes por cien de monómero (pphm) respectivamente.

**Ejemplo 1** (de acuerdo con la invención): El aglutinante de látex se preparó usando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que se agregaron 2 pphm de PEGMA y se utilizaron 2 pphm de DV9407 etoxilato de triestirilfenol ("TSP-EO") para reemplazar el alfa-olefina sulfonato de sodio Rhodacal® A-246L.

## ES 2 646 778 T3

Tabla 1. Composiciones de Ejemplo de emulsiones de Polímeros (Aglutinantes de látex)

Aglutinante de látex	CE1	CE2a	CE2b	CE2c	CE3a	CE3b	CE4a	CE4b	E1
PEGMA, pphm	0	2	3	4	0	0	0	0	2
TSPEOMA, pphm	0	0	0	0	0	0	2	4	0
TSP-EO, pphm	0	0	0	0	4	6	0	0	2

Preparación de las composiciones de recubrimiento

Las sustancias molidas de la tabla 2 se molieron durante entre 45 minutos y 1 hora (dependiendo de la viscosidad) en una mezcladora COWLES alta velocidad. Luego, las otras sustancias se mezclaron con las sustancias molidas usando una mezcladora superior para formar las composiciones de recubrimiento.

5

Tabla 2. Ejemplo de una formulación de pintura con bajo contenido de VOC o contenido cero (Composición de recubrimiento)

Ingrediente	Libras	Galones
Molidos		
Agua	102.0	12.2
Cellosize® QP44001	4.0	0.4
Etilenglicol	12.0	1.4
Amp95®2	5.0	0.6
Drewplus® L4753	2.0	0.3
Proxel® GXL4	1.9	0.2
Tamol® 11245	10.0	1.1
Kronos® 43116	325.0	16.9
Poligloss® 907	50.0	2.7
Resto de sustancias		
Aglutinante de látex	520.1	58.6
Agua	109.9	13.2
Total	1141.9	107.7
Peso sólidos, %	50.1	
Volumen sólidos, %	36.5	
PVC8, %	30.2	
VOC, g/L	49.6	

1 Hidroxietilcelulosa (Cellosize)
2 Co-dispersante y neutralización con alcohol amina primaria (Dow Chemical)
3 Agente de control de la espuma (Drew Chemical Corporation)
4 Biocida (Arch Chemicals)
5 Dispersante de pigmento de copolímero hidrofílico (Dow Chemical)
6 Dióxido de titanio (Kronos)
7 Caolín (KaMin Performance Minerals)
8 Concentración en volumen del pigmento

Tabla 3. Propiedades de la formulación de pintura con bajo contenido de VOC o contenido cero

Látex	CE1	CE2a	CE2b	CE2c	CE3a	CE3b	CE4a	CE4 b	E1
Frotamiento normalizado, %	100	81	72	63	102	122	98	48	100
Ciclos de FT	Fracasó	Fracasó	Fracasó	5	Fracasó	Fracasó	Fracasó	5	5
cambio de KU después de FT				3				11	1
Poder colorante, %	100.0 0	96.1	87	97.7	96.6	99.1	100.1	102.1	101. 8

5 El Ejemplo E1 de acuerdo con la invención fue el único ejemplo que proporcionó una composición de recubrimiento que fue estable ante la congelación/descongelación y a la vez tuvo una buena resistencia al frotamiento y buen poder colorante. Este resultado fue sorprendente, en particular debido a las cantidades relativamente pequeñas de cada uno de del PEGMA y el TSP-EO que se utilizaron para preparar el aglutinante de látex.

## REIVINDICACIONES

1. Un aglutinante de látex útil en la preparación de una composición de recubrimiento de látex con bajo contenido de VOC o contenido cero, donde el aglutinante de látex comprende:

a) un polímero que es un producto de la polimerización de por lo menos:

5 i) por lo menos un monómero polimerizable de polialquilenglicol que corresponde a la Fórmula estructural (1):



donde  $R^1$  es una primera unidad polimerizable que se selecciona entre el grupo que consiste en (met)acrilato, alilo, vinilo, maleato, itaconato y fumarato, X es un grupo  $C_2-C_3$  alquileo divalente, x es entre 2 y 50, y  $R^2$  es H o  $CH_3$ ;

ii) por lo menos un monómero acrílico que se puede copolimerizar con el monómero de polietilenglicol polimerizable;

10 b) agua; y

c) un emulsionante que corresponde a la Fórmula estructural (III):



donde Ph es un grupo fenilo sustituido en las posiciones 2, 4 y 6 con grupos  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  respectivamente, donde  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en butilo, tert-butilo, isobutilo,  $-CH_2-E$ ,

15 y  $-CH(CH_3)-E$ , donde E es fenilo o ciclohexilo; donde Z es un radical hidrocarburo divalente que comprende un radical alquileo lineal o ramificado con entre 2 y 8 átomos de carbono; donde m es un número entero entre 1 y 100; y donde  $R^{10}$  se selecciona entre el grupo que consiste en  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$ ,  $-OC_3H_7$ ,  $-OC_4H_9$ ,  $-OC_5H_{11}$ ,  $-OC_6H_{13}$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-CN$ , fosfonato ( $-PO_3-M^+$ ), fosfato ( $PO_4-M^+$ ), sulfato ( $SO_4-M^+$ ), sulfonato ( $SO_3-M^+$ ), carboxilato ( $CO_2-M^+$ ), y un ion amonio cuaternario, donde  $M^+$  es un catión.

20 2. El aglutinante de látex de la reivindicación 1 donde x es entre 4 y 25.

3. El aglutinante de látex de la reivindicación 1, donde el peso molecular promedio en número de la unidad polialquilenglicol en el monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I) es de entre 200 y 1000.

4. El aglutinante de látex de la reivindicación 1, donde X es etileno y  $R^2$  es H.

25 5. El aglutinante de látex de la reivindicación 1, donde el monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I) se utiliza en una cantidad de por lo menos 1 pphm.

6. El aglutinante de látex de la reivindicación 1, donde emulsionante de acuerdo con la Fórmula estructural (III) está presente en una cantidad de por lo menos 1 pphm.

30 7. El aglutinante de látex de la reivindicación 1, donde el monómero acrílico se selecciona entre el grupo que consiste en ésteres  $C_1-C_{10}$  alquílicos de ácidos  $C_2-C_6$  monocarboxílicos con insaturaciones  $\alpha,\beta$ -etilénicas, ésteres hidroxil  $C_1-C_{10}$  alquílicos de ácidos  $C_2-C_6$  monocarboxílicos con insaturaciones  $\alpha,\beta$ -etilénicas, diésteres  $C_1-C_{10}$  alquílicos de ácidos  $C_4-C_8$  dicarboxílicos con insaturaciones  $\alpha,\beta$ -etilénicas, y mezclas de los mismos.

35 8. El aglutinante de látex de la reivindicación 1, donde el peso total de monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I), monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (II), y emulsionante con la Fórmula estructural (III) es de entre 1 y 8 pphm, entre 2 y 6 pphm, o entre 3 y 5 pphm.

40 9. El aglutinante de látex de la reivindicación 1, donde se emplean por lo menos un monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I) y por lo menos un monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (II) en una proporción en peso de entre 1:4 y 4:1 de Fórmula estructural (I):Fórmula estructural (II), o entre 1:3 y 3:1 de Fórmula estructural (I):Fórmula estructural (II), o entre 1:2 y 2:1 de Fórmula estructural (I):Fórmula estructural (II).

10. El aglutinante de látex de la reivindicación 1, donde se emplean por lo menos un monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I) y por lo menos un emulsionante con la Fórmula estructural (III) en una proporción en peso de entre 1:4 y 4:1 de Fórmula estructural (I):Fórmula estructural (III), o entre 1:3 y 3:1 de Fórmula

estructural (I):Fórmula estructural (III), o entre 1:2 y 2:1 de Fórmula estructural (I):Fórmula estructural (III).

11. El aglutinante de látex de la reivindicación 1, donde el monómero acrílico incluye uno o más monómeros que se seleccionan entre el grupo que consiste en ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquílicos de ácido acrílico y ácido metacrílico.
- 5 12. El aglutinante de látex de la reivindicación 1, donde el peso total de monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I) y emulsionante con la Fórmula estructural (III) es de entre 1 y 8 pphm, entre 2 y 6 pphm, o entre 3 y 5 pphm.
13. Una composición de recubrimiento que comprende un pigmento y un aglutinante de látex de acuerdo con la reivindicación 1.
- 10 14. Un método para hacer un aglutinante de látex útil para preparar una composición de recubrimiento con bajo contenido de VOC o contenido cero, donde el método comprende:
- a) formar una emulsión acuosa que comprende:
- i) por lo menos un monómero polimerizable de polialquilenglicol que corresponde a la Fórmula estructural (I):
- (I)  $R^1-(XO)_x-R^2$
- 15 donde R<sup>1</sup> es una primera unidad polimerizable que se selecciona entre el grupo que consiste en (met)acrilato, alilo, vinilo, maleato, itaconato y fumarato, X es un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> alquileo divalente, x es entre 2 y 50, y R<sup>2</sup> es H o CH<sub>3</sub>;
- ii) por lo menos un monómero acrílico que se puede copolimerizar con el monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I);
- iv) agua; y
- 20 v) por lo menos un emulsionante que corresponde a la Fórmula estructural (III):
- (III)  $Ph-(OZ)_m-R^{10}$
- 25 donde Ph es un grupo fenilo sustituido en las posiciones 2, 4 y 6 con grupos R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> respectivamente, donde R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en butilo, tert-butilo, isobutilo, -CH<sub>2</sub>-E, y -CH(CH<sub>3</sub>)-E, donde E es fenilo o ciclohexilo, donde Z es un radical hidrocarburo divalente que comprende un radical alquileo lineal o ramificado con entre aproximadamente 2 y 8 átomos de carbono; donde m es un número entero entre 1 y 100; donde R<sup>10</sup> se selecciona entre el grupo que consiste en -OH, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -Cl, -Br, -CN, fosfonato (-PO<sub>3</sub>-M<sup>+</sup>), fosfato (PO<sub>4</sub>-M<sup>+</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub>-M<sup>+</sup>), sulfonato (SO<sub>3</sub>-M<sup>+</sup>), carboxilato (CO<sub>2</sub>-M<sup>+</sup>), y un ion amonio cuaternario, donde M<sup>+</sup> es un catión;
- 30 b) iniciar la polimerización del monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I), el monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (II), de estar presente, y el monómero acrílico; y
- c) formar un polímero, en forma de látex, que comprende unidades polimerizadas del monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (I), el monómero polimerizable de polialquilenglicol con la Fórmula estructural (II), de estar presente, y el monómero acrílico.