

WO2015/123162**PCT/US2015/015115****SULFOSUCCINATOS DE ALCOXILATO DE TRIESTIRILFENOL****REFERENCIA CRUZADA CON SOLICITUDES RELACIONADAS**

[0001] Esta solicitud reivindica prioridad a la Solicitud Provisional de Estados Unidos No. 61/939.043, presentada el 12 de febrero de 2014. Toda la memoria descriptiva de la solicitud provisional mencionada anteriormente se incorpora en el presente como referencia.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] La polimerización en emulsión se puede utilizar para producir dispersiones de polímeros en agua, más comúnmente denominadas como látex. Los látexes de polímero se utilizan en muchas aplicaciones tales como adhesivos, bases de alfombra, selladores, revestimientos, elastómeros, pinturas y embalaje. Los látexes son típicamente suspensiones coloidales estables de partículas de polímero en agua. Cuando las partículas son suficientemente pequeñas que se pueden estabilizar de manera individual mediante el uso de surfactantes y se pueden mantener dispersas a través del movimiento browniano.

[0003] El proceso de polimerización en emulsión puede llevarse a cabo en un medio acuoso en presencia de un surfactante o combinación de surfactantes. Los surfactantes juegan un papel tanto en la formación de los látexes de polímero en emulsión como en la estabilización de la dispersión del polímero final. Los inhibidores de radicales libres solubles en agua tales como amonio, sodio, o persulfato de potasio se pueden utilizar para producir rápidamente polímeros de

alto peso molecular con un contenido de sólidos relativamente alto y una baja viscosidad. El proceso requiere la emulsificación de los monómeros en la fase acuosa mediante el uso de surfactantes. Otros ingredientes que se utilizan en el proceso de polimerización en emulsión pueden incluir tampones y agentes de transferencia de cadena y cantidades menores de ácidos polimerizables tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, o ácido itacónico. Debido a que el surfactante no se puede remover fácilmente del látex final, normalmente permaneciendo incrustado en la matriz del polímero, la cantidad y el tipo de surfactante utilizado pueden determinar muchas de las características del látex y las características de rendimiento en una aplicación final.

[0004] Los surfactantes que quedan en un látex pueden tener efectos perjudiciales en la aplicación final. Por ejemplo, la sensibilidad al agua y la pobre adhesión pueden ser causadas por la migración de surfactantes dentro de una matriz de polímero seca. Los surfactantes pueden migrar para formar dominios dentro de la matriz de polímero, así como migrar a las superficies y los interfaces. Los dominios de surfactante en la superficie pueden conducir a la formación de micro-espacios que puede dejar la película de polímero vulnerable a la penetración de humedad lo que conduce a la sensibilidad al agua y la degradación de la resistencia de la película de polímero. La presencia del surfactante en la interfaz de sustrato de polímero puede conducir a reducciones en la resistencia adhesiva.

[0005] Los intentos para minimizar los efectos adversos de los surfactantes en las aplicaciones de polímeros en emulsión han dado como resultado surfactantes que se incorporan dentro de un látex a través de enlaces covalentes, o mediante una combinación de interacciones covalentes y iónicas. Dichos "surfactantes polimerizables" incluyen surfmers y surfactantes no migrantes. Sin embargo, el

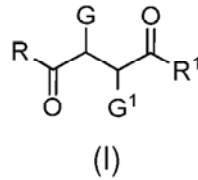
uso de surfactantes polimerizables puede presentar dificultades en el proceso de polimerización tal como su tendencia a formar coágulos. Por lo tanto, subsiste la necesidad de sistemas alternativos que mitiguen los problemas asociados con la movilidad de los surfactantes mientras que proporciona una mayor resistencia al agua y mejoras en las propiedades tales como la resistencia al bloqueo, la adhesión, la claridad óptica, la nivelación y congelación-descongelación.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

[0006] La divulgación se relaciona con composiciones que contienen surfactantes para uso en la síntesis de látexes de polímeros en emulsión. Tales látexes pueden ser usados en revestimientos, pinturas y adhesivos, entre otras aplicaciones. Por ejemplo, las composiciones de surfactantes se pueden utilizar en composiciones de látex de polímero en emulsión de baja temperatura de transición vítrea, tales como los utilizados para formular pinturas de látex de bajos COV, y composiciones de látex de polímero en emulsión de alta temperatura de transición vítrea, tales como los que se utilizan en composiciones de revestimiento y otras composiciones que utilizan surfactantes.

[0007] En un aspecto, la divulgación proporciona emulsiones que comprenden:

- (a) agua;
- (b) por lo menos un monómero polimerizable por radicales;
- (c) un surfactante de uno o más compuestos definidos por la fórmula (I),

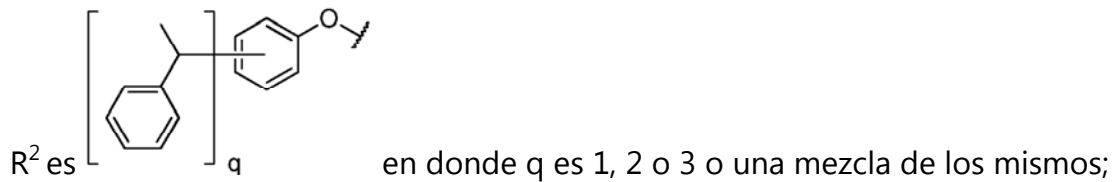


O una sal del mismo, en donde

Uno de G y G¹ es -SO₃M y el otro es hidrógeno, en donde M es hidrógeno o un catión de metal (por ejemplo, Na⁺);

R es -OH, -R¹, o -R³; en donde

Cada R¹ es independientemente -L-R², en donde



Cada L es independientemente -(OCH(CH₃)CH₂)_n-(OCH₂CH₂)_m-*

o -(OCH₂CH₂)_m-(OCH(CH₃)CH₂)_n*, en donde R² está unido a L en el *; y

n y m son cada uno entre 0 y 1 00, siempre que por lo menos uno de m y n sea mayor que o igual a 1; y

R³ es -L-OR⁴ o alcoxi C₁₋₃₀, en donde -OR⁴ está unido a L en el * y R⁴ es hidrógeno o alquilo C₁₋₄.

[0008] En otro aspecto, la presente divulgación proporciona procesos para la preparación de un látex de polímero en emulsión que comprende la polimerización de una emulsión de monómero en presencia de un iniciador para

formar un látex de polímero en emulsión, en donde la emulsión de monómero comprende:

- (i) agua,
- (ii) por lo menos un monómero polimerizable por radicales;
- (iii) un surfactante de uno o más compuestos definidos por la fórmula (I) anterior.

[0009] En otro aspecto, la presente divulgación proporciona los látexes de polímero en emulsión preparados de acuerdo con el aspecto anterior.

[0010] En otro aspecto, la presente divulgación proporciona pinturas de látex que comprenden partículas de látex polimérico que comprenden un surfactante de uno o más compuestos definidos por la fórmula (I) anterior.

[0011] En otro aspecto, la presente divulgación proporciona adhesivos sensibles a la presión que comprenden partículas de látex polimérico que comprenden un surfactante de uno o más compuestos definidos por la fórmula (I) anterior.

[0012] Por lo menos un aspecto de la tecnología descrita en el presente proporciona formulaciones de pintura de látex que tienen coágulos reducidos y/o resistencia al agua mejorada, resistencia a la generación de ampollas, y las características de nivelación.

[0013] Por lo menos un aspecto adicional de la tecnología descrita en el presente proporciona látexes adhesivos sensibles a la presión que tienen características mejoradas de resistencia al agua.

[0014] Detalles e incorporaciones adicionales se divulgan en la discusión de la descripción detallada a continuación.

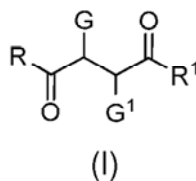
BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0015] La Figura 1 muestra una comparación entre una película de látex hecha de un látex que comprende un surfactante de la presente tecnología, y una película de látex hecha de un látex que comprende un surfactante de la técnica anterior.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0016] La tecnología descrita en el presente es distinta de los surfactantes polimerizables tales como surfmers en cuanto a que los surfactantes son están unidos covalente o iónicamente a un polímero. Los surfactantes descritos en esta divulgación no se basan en una mitad reactiva contenida (es decir, unida covalente o iónicamente). Por lo tanto, los surfactantes descritos a continuación presentan menos dificultades en la manipulación, y pueden ser menos costosos que los surfactantes polimerizables. Además, los látexes hechos utilizando los surfactantes descritos en el presente pueden ser más fáciles de formular ya que la actividad superficial de los surfactantes incluidos es atenuada y menos probable que interfiera/compita con los surfactantes añadidos para otros fines, tales como adyuvantes de dispersión, modificadores de la reología, agentes de flujo y de nivelación, agentes anti-espumantes, estabilizadores de congelación-descongelación y de iones de calcio y otros aditivos con actividad superficial.

[0017] En particular, los látexes de polímero en emulsión pueden ser preparados por medio de la polimerización de una emulsión de monómeros en presencia de un iniciador para formar el látex de polímero en emulsión. La emulsión de monómeros puede comprender (i) agua, (ii) por menos un monómero polimerizable por de acuerdo con la fórmula (I),

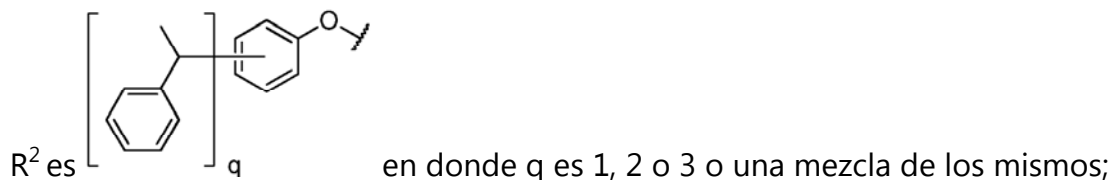


O una sal del mismo, en donde

Uno de G y G¹ es -SO₃M y el otro es hidrógeno, en donde M es hidrógeno o un catión de metal (por ejemplo, Na⁺);

R es -OH, -R¹, o -R³; en donde

Cada R¹ es independientemente -L-R², en donde



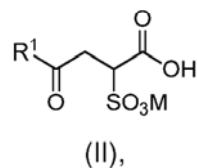
Cada L es independientemente -(OCH(CH₃)CH₂)_n-(OCH₂CH₂)_m-*

o -(OCH₂CH₂)_m-(OCH(CH₃)CH₂)_n*, en donde R² está unido a L en el *; y

n y m son cada uno entre 0 y 100, siempre que por lo menos uno de m y n sea mayor que o igual a 1; y

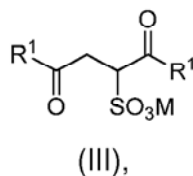
R³ es -L-OR⁴ o alcoxi C₁₋₃₀, en donde -OR⁴ está unido a L en el * y R⁴ es hidrógeno o alquilo C₁₋₄. Uno de los sustituyentes de éster podría ser alcohol C1 a C30 o alcoxilato C1 a C30 (EO, PO o EO+PO).

[0018] En una incorporación, el surfactante de fórmula (I) es uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula (II),



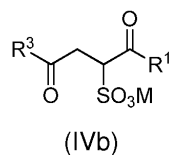
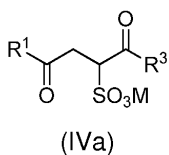
O una sal de los mismos.

[0019] En una incorporación, el surfactante de fórmula (I) es uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula (III),



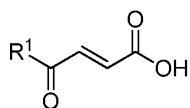
O una sal de los mismos, en donde ambos grupos R^1 son los mismos.

[0020] En una incorporación, el surfactante de fórmula (I) es uno o más compuestos según las fórmulas (IVa) o (IVb),

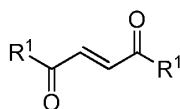


Una mezcla de los mismos, o una sal de los mismos.

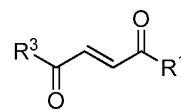
[0021] Los surfactantes de la fórmula (I) pueden ser preparados por medio de la reacción de un alcoxilato de monoestirilfenol, diestirilfenol, o triestirilfenol, o una mezcla de los mismos (es decir, un compuesto de la fórmula R^2 -L-H, tal como se define anteriormente, en donde q es 1, 2, o 3, o mezcla de los mismos) con anhídrido maleico a una temperatura adecuada para abrir el anillo de anhídrido (por ejemplo, a 100°C) para formar un intermedio de medio éster de la fórmula



En otro ejemplo, un surfactante de fórmula (I) se puede preparar por reacción de un alcoxilato de monoestirilfenol, diestirilfenol, o triestirilfenol, o una mezcla de los mismos (es decir, un compuesto de la fórmula R²-L-H, tal como se define anteriormente) con anhídrido maleico a una temperatura adecuada para abrir el anillo y dividir 1 mol de agua (por ejemplo, a 180°C) para formar el



intermedio de diéster de la fórmula . Alternativamente, el intermedio de medio éster se puede hacer reaccionar con un alcohol de la fórmula R³-H a una temperatura adecuada para dividir de 1 mol de agua (por ejemplo, a 180°C)



para formar el intermedio de diéster mixto de la fórmula . Como sería evidente para una persona versada en la materia, para el diéster mixto, el orden de las reacciones anteriores se podría invertir de manera que el anhídrido maleico se hace reaccionar primero con R³-H, luego el medio éster se hace reaccionar con R²-L-H. En cualquier ejemplo, el intermedio de medio éster, diéster, o diéster mixto se puede hacer reaccionar con bisulfito sódico para formar el surfactante de acuerdo con la fórmula (I).

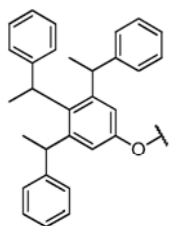
[0022] En una incorporación de cualquiera de los surfactantes de las fórmulas (I) - (IV), M es un catión de metal alcalino o catión de metal alcalinotérreo. En otra incorporación de cualquiera de los surfactantes de las fórmulas (I) - (IV), M es Li⁺, Na⁺ o K⁺. En otra incorporación de cualquiera de los surfactantes de fórmulas (I) - (IV), M es Na⁺.

[0023] En una incorporación de cualquiera de los surfactantes de las fórmulas (I) - (IV), R¹ es - (OCH(CH₃)CH₂)_n-(OCH₂CH₂)_m-R². En otras incorporaciones de

cualquiera de los surfactantes de las fórmulas (I) - (IV), R^1 es $-(OCH_2CH_2)_m-(OCH(CH_3)CH_2)_n-R^2$. En otra incorporación de cualquiera de los surfactantes de las fórmulas (I) - (IV), R^1 es $-(OCH_2CH_2)_m-R^2$. En otra incorporación de cualquiera de los surfactantes de las fórmulas (I) - (IV), R^1 es $-(OCH(CH_3)CH_2)_n-R^2$.

[0024] En un ejemplo de cualquiera de las incorporaciones anteriores, q es 1. En otro ejemplo de cualquiera de las incorporaciones anteriores, q es 2. En un ejemplo de cualquiera de las incorporaciones anteriores, q es 3. En otro ejemplo de cualquiera de las incorporaciones anteriores, q es una mezcla de 1, 2, y 3, tal como, aproximadamente 68% q = 3, aproximadamente 28% q = 2, y el resto q = 1.

[0025] En un ejemplo de cualquiera de las incorporaciones anteriores, R^2 es



[0026] En un ejemplo de cualquiera de las incorporaciones anteriores, n y m, cuando están presentes, pueden ser cada uno independientemente de 1 a 50. Por ejemplo, m, cuando está presente, es de 1 a 30, o es de 1 a 25, o es de 1 a 20, o es de 1 a 15, o es de 10 a 30, o es de 10 a 25, o es de 10 a 20. En otro ejemplo de cualquiera de las incorporaciones anteriores, n, cuando está presente, es de 1 a 20, o es de 1 a 10, o es de 1 a 5. Cuando las variables "m" y "n" tienen valores no enteros, el surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV), representa una mezcla de surfactantes, cada uno definido por la fórmula en la cual el valor medio de "m" o "n" es el valor indicado. Por ejemplo, cuando $n = 1.5$, el surfactante es una mezcla de compuestos, cada uno de acuerdo con la fórmula (I), que tienen un valor promedio de n de 1.5.

[0027] Los ejemplos particulares de los surfactantes descritos anteriormente incluyen aquellos definidos por:

- a. R es -OH, G es -SO₃Na, G¹ es hidrógeno, m es 16, n es 0, y q es una mezcla de 1, 2, and 3;
- b. R es -OH, G es -SO₃Na, G¹ es hidrógeno, m es 4, n es 0, y q es una mezcla de 1, 2, and 3;
- c. R es -OH, G es -SO₃Na, G¹ es hidrógeno, m es 16, n es 1.5, y q es una mezcla de 1, 2, and 3;
- d. R es R¹, G es -SO₃Na, G¹ es hidrógeno, m es 8, n es 0, y q es una mezcla de 1, 2, and 3;
- e. R es -OH, G es -SO₃Na, G¹ es hidrógeno, m es 8, n es 0, y q es una mezcla de 1, 2, and 3;
- f. R es -OH, G es -SO₃Na, G¹ es hidrógeno, m es 7, n es 8, y q es una mezcla de 1, 2, and 3;

Y sales de los mismos (por ejemplo, sales sódicas de los mismos).

[0028] En una incorporación particular, el surfactante de acuerdo con cualquiera de los anteriores es una sal. "Sal" tal como se usa en el presente significa un compuesto formado entre un catión y un anión del surfactante de fórmula la (I), (II), (III), o (IV). El anión del surfactante de las fórmulas (I), (II), (III), o (IV) puede ser un monoanión o un dianión. Las sales adecuadas incluyen, pero no se limitan a, sales orgánicas (por ejemplo, sales de amonio), sales catiónicas del Grupo (I) (por ejemplo, sales de litio, sodio o potasio), y sales catiónicas del Grupo (II) (por ejemplo, sales de magnesio o calcio). En una incorporación particular, el

surfactante de acuerdo con cualquiera de las incorporaciones anteriores es una sal sódica (por ejemplo, una sal monosódica o disódica). En otra incorporación, el surfactante de acuerdo con cualquiera de las reincorporaciones anteriores es una sal de amonio (por ejemplo, una sal monoamónica o diamónica). En otra incorporación, el surfactante de acuerdo con cualquiera de las incorporaciones anteriores es una sal de tetra (alquilo C_{1-4}) amonio (por ejemplo, sal de tetra (n-butilo) amonio (por ejemplo, mono- tetra (n-butilo) amonio o di- tetra (n-butilo) amonio).

[0029] "Alquilo" tal como se usa en el presente significa una cadena de hidrocarburo saturado monovalente, lineal o ramificada, o cíclica que tiene de uno a treinta átomos de carbono a menos que se defina de otro modo (por ejemplo, alquilo C_{1-4} contiene de 1 - 4 átomos de carbono). Ejemplos representativos de grupos "alquilo" incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, neo-pentilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, n-octilo, n-decilo, y similares. Del mismo modo, "alcoxi", tal como se usa en el presente significa un grupo alquilo, tal como se define aquí, conectado a una mitad química matriz mediante un átomo de oxígeno. Ejemplos representativos de grupos "alcoxi" incluyen metoxi, etoxi, isopropoxi, octiloxi, deciloxi, dodeciloxi, y similares.

[0030] En general, cualquier monómero etilénicamente insaturado que es capaz de experimentar polimerización iniciada por radicales puede ser utilizado como el por lo menos un monómero polimerizable por radicales para preparar un látex de polímero en emulsión de acuerdo con la descripción anterior. Los monómeros polimerizables por radicales que pueden ser polimerizados o co-polimerizados en presencia de un iniciador de radicales son conocidos en la técnica y se describen a continuación de manera representativa. Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales adecuados incluyen (a) ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido

itaconico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido citracónico, y ésteres y/o amidas de los mismos, (b) monómeros de vinilo y alilo, (c) etileno y dienos conjugados C_{4-8} y mezclas de (a) - (c).

[0031] Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales (a) incluyen: ésteres acrílicos y ésteres metacrílicos tales como acrilatos y metacrilatos de alquilo C_{1-12} (por ejemplo, C_{1-4}), tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acetato de metacrilato, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de 3,3-dimetilbutilo, metacrilato de 3,3-dimetilbutilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de decilo y metacrilato de decilo; ésteres acrílicos y ésteres metacrílicos sustituidos con hidroxilo y amina tales como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de terc-butilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoneopentilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de terc-butilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoneopentilo, y acrilato de dimetilaminopropilo; ésteres acrílicos y ésteres metacrílicos de fosfatos tales como fosfato de metacrilato de hidroxietilo, fosfato de acrilato de hidroxietilo, fosfato de metacrilato de hidroxipropilo, y fosfato de acrilato de hidroxipropilo; ésteres de dialquilo tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, maleato de dioctilo, maleato de diisooctilo, maleato de dinonil, maleato de diisodecilo, maleato de ditridecilo, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, fumarato de dipropilo, fumarato de dibutilo, fumarato de dioctilo,

fumarato de diisooctilo, fumarato de didecilo, itaconato de dimetilo, itaconato de dietilo, itaconato de dibutilo, e itaconato de dioctilo; amidas tales como acrilamida, 2-acrilamido-2-metil-1 ácido propanosulfónico, (3- acrilamidopropil) cloruro de trimetilamonio, N-acriloilamido-etoxietanol, N- (3- aminopropil) metacrilamida, N-terc-butilacrilamida, diacetona acrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dietilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-[3- (dimetilamino) propil] metacrilamida, N-difenilmetilacrilamida, N- etilacrilamida, N, N'-hexametenbis (metacrilamida), N-hidroxietil acrilamida, N- (hidroximetil) acrilamida, N- (isobutoximetil) acrilamida, N-isopropilacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, metacrilamida, N-(3-metoxipropil) acrilamida, N- fenilacrilamida, N- (trifenilmetil) metacrilamida, y N- [tris (hidroximetil) metil] acrilamida.

[0032] Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales (b) incluyen: haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, y fluoruro de vinilideno; nitrilos de vinilo tales como acrilonitrilo, α -cloroacrilonitrilo y metacrilonitrilo; ésteres de vinilo (por ejemplo, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos saturado C_{1-6}), tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo y caproato de vinilo, y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos terciarios ramificados (por ejemplo, $CH_2 = CH-OC(O)C(R^0)_3$ o $CH_2 = CH-OC(O)C(CH_3)(R^0)_2$, donde cada R^0 es independientemente un grupo alquilo de cadena lineal C_{3-10} o grupo alquilo de cadena ramificada C_{3-10} , tales como VEOVA® 9 o 10, Momentive Specialty Chem., Gahanna, Ohio; y $CH_2 = CH-OC(O)(CH_2)_pC(CH_3)_3$, donde p es 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10, como neo vinil ésteres EXXAR® por ExxonMobil Chemical Company); éteres de vinilo tales como éter de metilvinilo, éter de etilvinilo y éter n-butilvinilo. Típicamente las vinil cetonas incluyen cetona de metilvinilo, cetona de etilvinilo y cetona isobutilvinilo; aminas de vinilo y amidas tales como N-vinilpirrolidona (NVP), N-acetil vinilamina

y N-vinilcarbazol (NVC); derivados de estireno tales como estireno, α -metil estireno, vinil tolueno, 4-(terc-butil) estireno, 4-clorometilestireno, 4-metilestireno, 4-nitroestireno, 4-terc-butoxiestireno, 4-ácido vinil benzoico, y clorometilestireno; y derivados alilo de los anteriores.

[0033] Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales (c) incluyen etileno, y dienos conjugados C_{4-8} , tales como 1, 3-butadieno, isopreno y cloropreno.

[0034] En una incorporación, el por lo menos un monómero polimerizable por radicales comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, o una mezcla de los mismos (por ejemplo, mayor que 0 y menor que o igual a aproximadamente 2% en peso con base en todos los monómeros) y uno o más monómeros adicionales seleccionados del grupo que consiste en monómeros de vinilo (por ejemplo, estireno), monómeros de acrilato (por ejemplo, acrilatos de alquilo C_{1-4}), monómeros de metacrilato (por ejemplo, metacrilatos de alquilo C_{1-4}), y mezclas de los mismos.

[0035] En otra incorporación el por lo menos un monómero polimerizable por radicales comprende ácido metacrílico (por ejemplo, mayor que 0 y menor que o igual a aproximadamente 2% en peso con base en todos los monómeros), metacrilato de metilo, y acrilato de n-butilo.

[0036] En otra incorporación, el por lo menos un monómero polimerizable por radicales comprende ácido acrílico (por ejemplo, mayor que 0 y menor que o igual a aproximadamente 2% en peso con base en todos los monómeros), acrilato de metilo, y acrilato de n-butilo.

[0037] En otra incorporación, el por menos un monómero polimerizable por radicales comprende ácido acrílico (por ejemplo, mayor que 0 y menor que o

igual a aproximadamente 2% en peso con base en todos los monómeros), y metacrilato de metilo, fosfato de hidroxietil metacrilato, fosfato de hidroxietil acrilato, fosfato de hidroxipropil metacrilato, fosfato de hidroxipropil acrilato, o una mezcla de los mismos.

[0038] La emulsión de monómeros puede contener componentes adicionales opcionales, que son compatibles con el proceso de polimerización por radicales. Los ejemplos de componentes adicionales adecuados incluyen agentes de transferencia de cadena y tampones. Ejemplos de agentes de transferencia de cadena incluyen compuestos de tiocarbonilto tales como ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos y xantato, tal como 2-ciano-2-propilo benzoditioato, 4-ciano-4- [(dodecilsulfaniltiocarbonilol) sulfanil] ácido pentanoico, cianometilo metil (fenilo) carbamoditioato, 4-ciano-4-(fenilcarbonotioiltio) ácido pentanoico, 2-ciano-2-propilo dodecil tritiocarbonato, 2-(dodeciltiocarbonotioiltio)-2- ácido metilpropiónico, y cianometil dodecil tritiocarbonato.

[0039] El surfactante tal como se describe anteriormente se puede utilizar en la emulsión de monómeros a aproximadamente 0.1% en peso a 5% en peso con base en el peso de todos los monómeros a polimerizar con un sistema de polímero en emulsión de radicales libres convencional para producir látexes con una buena cinética de polimerización, distribuciones de tamaño de partícula, así como bajos niveles de coágulos. En ciertas incorporaciones, la emulsión de monómeros comprende de aproximadamente 0.1% en peso a 3% en peso, aproximadamente 1% en peso a 3% en peso, o aproximadamente 0.1% en peso a 2% en peso, o aproximadamente 1% en peso a 2% en peso del surfactante.

[0040] En ciertas incorporaciones, el surfactante descrito anteriormente puede proporcionar, después de la polimerización, un látex de polímero en emulsión que

comprende partículas de polímero que tienen un diámetro promedio de entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 300 nm. Por ejemplo, las partículas de látex polimérico pueden tener un diámetro promedio de menos de aproximadamente 200 nm, o menos de aproximadamente 175 nm, o menos de aproximadamente 150 nm. En otros ejemplos, las partículas de látex polimérico tienen un diámetro promedio mayor de aproximadamente 75 nm, o mayor de aproximadamente 100 nm.

[0041] Por la naturaleza de los surfactantes de fórmula (I), los látexes de polímero que tienen un diámetro promedio de partículas de látex polimérico de entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 300 nm se pueden preparar utilizando menos surfactantes sobre una base molar con respecto a los surfactantes estándar, tales como dodecilbenceno sulfonato sódico (SDS). Este resultado está en contraste directo con la expectativa de una persona versada en la materia. En general, sería de esperarse que fuera necesario una cantidad molar más alta de un surfactante para reducir el tamaño promedio de partícula de un látex resultante.

[0042] Dicho de otra manera, utilizando el mismo % en peso de un surfactante de la fórmula (I), se puede preparar un látex que tenga un diámetro promedio de partícula más pequeño que un látex preparado en las mismas condiciones, pero utilizando un surfactante estándar, tal como SDS. En este caso, como los surfactantes de la fórmula (I) tienen generalmente un peso molecular más alto que los surfactantes estándar, el mismo % en peso del surfactante de la fórmula (I) representa una menor cantidad molar de surfactante que si el mismo % en peso de un surfactante estándar fuera utilizado.

[0043] En general, los procedimientos de polimerización para preparar el látex de polímero en emulsión puede llevarse a cabo desde aproximadamente 20°C a

aproximadamente 120°C; alternatively, entre aproximadamente 50°C a aproximadamente 110°C. La temperatura de polimerización seleccionada variará, dependiendo de la reactividad y la concentración del iniciador de la polimerización y los monómeros que se utilizan. Los tiempos de polimerización por lotes pueden variar dependiendo del método de polimerización y los monómeros que están siendo polimerizados. Dichos tiempos pueden variar de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 10 horas.

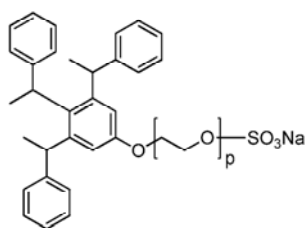
[0044] Los iniciadores adecuados incluyen los conocidos para una persona versada en la materia para preparar polímeros en emulsión, tales como peróxidos incluyendo peróxido de benzoílo convencional (BPO), azodiisobutironitrilo (AIBN), 4,4'-azobis (ácido 4-cianoaléxico) (ACVA), persulfato de sodio, persulfato de amonio, persulfato de potasio, y peróxido de hidrógeno. La cantidad de iniciador puede ser desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 8 por ciento en peso de la totalidad de la emulsión de monómeros. Por ejemplo, en ciertas incorporaciones, la cantidad de iniciador puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 por ciento en peso de la totalidad de la emulsión de monómeros.

[0045] Los látexes de polímero que tiene un tamaño promedio de partícula de menos de 200 nm (o de menos de 175 nm o menos de 150 nm o menos de 125 nm o menos de 110 nm) y mayor que aproximadamente 50 nm (o mayor que aproximadamente 75 nm) preparados utilizando un surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV), de manera ventajosa, tal como se prepararon, no contienen esencialmente ningún coagulado. Es decir, si el látex preparado de esta manera se filtra a través de un tamiz de 100 mallas, entonces esencialmente ningún sólido quedará retenido en el filtro (por ejemplo, menos de aproximadamente 0.05% en

peso de los sólidos, o menos de aproximadamente 0.03% en peso de los sólidos, o menos de aproximadamente 0,01% en peso de los sólidos).

[0046] En una incorporación particular, un látex de polímero que tiene un tamaño promedio de partícula de menos de 125 nm y mayor que aproximadamente 75 nm, por ejemplo, aproximadamente 100 nm, se pueden preparar utilizando un surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV) que no contiene esencialmente ningún coagulado.

[0047] Además, los látexes preparados utilizando un surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV) muestran una mayor resistencia al agua con respecto a los látexes preparados utilizando SDS como un surfactante. Alternativamente, los látexes preparados utilizando un surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV) muestran una mayor resistencia al agua con respecto a los látexes preparados utilizando sulfato TSP-16 como un surfactante. El sulfato TSP-16 es un surfactante de la fórmula,



En donde p es, en promedio, aproximadamente 16.

[0048] En una incorporación, el látex preparado utilizando un surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV) muestran una menor opacidad según medición realizada de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 16 con respecto a un látex preparado en las mismas condiciones, pero sustituyendo un surfactante estándar, tal como SDS o sulfato TSP-16. En otra incorporación, los látexes preparados utilizando un surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV) tienen un

valor delta L* de menos de 10, o menos de 9 o menos de 8 o menos de 7 o menos de 6 o menos de 5 o menos de 4, según medición realizada de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 16. En otra incorporación, los látexes preparados utilizando un surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV) tienen un valor delta L* de entre aproximadamente 4 y 10, o entre 4 y 8, o entre 4 y 6, según medición realizada de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 16. En otra incorporación, los látexes preparados utilizando un surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV) tienen una opacidad de menos de 5, o menos de 2, o menos de 1, según medición realizada de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 27. En otra incorporación, los látexes preparados utilizando un surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV) tienen una opacidad de entre 0 y 5, o entre 0 y 2, o entre 0 y 1, según medición realizada de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 27.

Aplicaciones

[0049] Los látexes de polímeros en emulsión anteriores puede ser, por ejemplo, látexes de acrílico, estireno-acrílico, y vinilo-acrílico que están preparados para tener una temperatura de transición vítrea adecuada para una aplicación deseada. Por ejemplo, los látexes de polímeros en emulsión que tienen una temperatura de transición vítrea más alta pueden ser utilizados en aplicaciones de revestimiento y pintura y pueden mejorar o modificar, por ejemplo, la resistencia al bloqueo, la adhesión, el brillo, la dispersión del pigmento, y resistencia a la generación de ampollas en las pinturas, así como la resistencia al agua en pinturas y revestimientos. Los látexes de polímeros en emulsión que tienen temperaturas de transición vítrea más bajas pueden ser utilizadas en aplicaciones de tipo adhesivo y pueden mejorar o modificar, por ejemplo, la adhesión y resistencia al agua.

[0050] Las composiciones de látex de polímero en emulsión pueden incluir una variedad de componentes adicionales, dependiendo del uso pretendido de la

composición. Por ejemplo, la composición también puede comprender uno o más pigmentos, surfactantes secundarios, agentes coalescentes, agentes espesantes, biocidas y combinaciones de los mismos cuando se utilizan para una composición de pintura de látex. Ejemplos de pigmentos adecuados incluyen dióxido de titanio (TI-Pure® R-746, E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware), carbonato de calcio, silicato de aluminio, silicato de magnesio, negro de carbón y óxido de hierro. Los ejemplos de agentes de coalescencia adecuados o solventes incluyen, pero no se limitan a, TEXANOL™ (un alcohol éster comercialmente disponible de Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee), y éteres de glicol, tales como propilenglicol. Ejemplos de agentes espesantes adecuados incluyen ACRYSQL™ SCT-275 (un espesante de tipo asociativo disponible comercialmente de Rohm y Haas Company (Filadelfia, PA)), espesantes celulósicos tales como celulosa hidroxilada y espesantes de tipo soluble en álcali. Los ejemplos de biocidas adecuados incluyen ACTICIDE® MBS biocida (uno de 1:1 (en peso) de 1, 2-bencisotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, Thor Specialties, Inc., Shelton, Connecticut). Ejemplos de surfactantes secundarios adecuados, por ejemplo, surfactantes añadidos a la composición final de látex, pero que no se utilizan en la preparación del látex, incluyen MAKON® TD-9 (Stepan Co., Northfield, Illinois). Ejemplos también incluyen AEROSOL OT-75, el cual no se requiere para preparar el látex adhesivo sensible a la presión, pero se puede utilizar como un post-aditivo para mejorar la humectación.

[0051] Las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los látexes de polímero de emulsión utilizados para formular pinturas de látex, mientras que depende de la aplicación particular, puede ser de aproximadamente -20°C a aproximadamente 80°C , de forma alternativa superior a aproximadamente 5°C ; por ejemplo, el T_g puede estar entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 80°C . En algunas incorporaciones, si la T_g del revestimiento de pintura es inferior a

aproximadamente 15°C, puede ocurrir un bloqueo. Por otra parte, si la T_g es superior a aproximadamente 80°C, el revestimiento puede ser demasiado frágil y susceptible al agrietamiento. La T_g puede medirse utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con métodos familiares para aquellas personas versadas en la materia.

[0052] En ciertas incorporaciones, las pinturas de látex preparadas utilizando un látex que fue preparado con surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV) muestran buenas características de nivelación según medición realizada de acuerdo con el Ejemplo 15. En ciertas otras incorporaciones, las pinturas de látex preparadas utilizando un látex que fue preparado con surfactante de la fórmula (I), (II), (III), o (IV) muestran resistencia a la generación de ampollas según medición realizada de acuerdo con el Ejemplo 15. En otras incorporaciones, las pinturas de látex preparadas utilizando un látex que fue preparado con surfactante de fórmula la (I), (II), (III), o (IV) muestran buenas características de nivelación y de resistencia a la generación de ampollas, cada una según medición realizada de acuerdo con el Ejemplo 15.

[0053] Alternativamente, la T_g esperada de un polímero puede también estar basada en su composición. Por lo tanto, las aplicaciones de revestimiento y/o composiciones que contienen polímeros que pueden presentar una T_g de entre aproximadamente 5°C a aproximadamente 80°C presentan una temperatura de formación de película mínima (MFFT) (con base en el polímero de látex, pigmentos, adyuvantes de coalescencia, etc.) de alrededor de 4°C o más. La MFFT se relaciona con la T_g del polímero, pero también se ve afectada por los otros componentes de la formulación (por ejemplo, los adyuvantes de coalescencia auxiliares, pigmentos, etc.). Por lo tanto, la T_g o MFFT de la presente tecnología se

pueden evaluar en función de los látexes de polímero o las pinturas u otras composiciones de revestimiento de la presente tecnología.

[0054] En otro ejemplo, los látexes de polímero en emulsión descritos anteriormente se pueden utilizar en aplicaciones que se ven afectadas por la migración de surfactante, por ejemplo, en el área de los adhesivos sensibles a la presión. Los sistemas de adhesivos sensibles a la presión son adhesivos que son agresiva y permanentemente pegajosos a temperatura ambiente en la forma seca. No se requiere de ningún agente de curado en dichos sistemas, y ellos se adhieren sin la necesidad de más de presión hecha con el dedo o la mano. Además, los sistemas adhesivos sensibles a la presión no requieren de la activación por medio de agua, solvente o calor.

[0055] Las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los adhesivos sensibles a la presión con las cuales se utiliza típicamente la presente tecnología dependerá de alguna manera de la aplicación particular, pero en general son aproximadamente 30 a aproximadamente 70°C por debajo de la temperatura de uso previsto, o menos de aproximadamente (-) 15°C y preferiblemente entre aproximadamente (-) 60°C y alrededor de (-) 40°C. La T_g de los componentes individuales de los adhesivos sensibles a la presión pueden variar entre aproximadamente (-) 90°C a aproximadamente 365°C. Será apreciado por las personas versadas en la materia que la T_g de los látexes de polímero de la presente tecnología puede variar dependiendo del uso final o la aplicación final deseada.

[0056] Las incorporaciones anteriores se encuentran ilustradas por los ejemplos que se mencionan a continuación, los cuales no deben interpretarse como limitantes de la invención o el alcance de los procedimientos o composiciones específicos descritos en el presente documento. Una persona versada en la materia reconocerá que pueden hacerse modificaciones en la tecnología descrita

en el presente sin alejarse del espíritu o alcance de la invención. Todos los niveles y rangos, temperaturas, resultados, etc., utilizados y/o descritos en el presente son aproximaciones a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLOS

[0057] Sulfosuccinatos de triestirilfenol poli(óxido de etileno) - y triestirilfenol poli(óxido de propileno, óxido de bloque de etileno) fueron sintetizados. Varios derivados de sulfosuccinato de alcóxilato TSP fueron evaluados como surfactantes de polímeros en emulsión primarios para producir látexes estables con buenas distribuciones de tamaño de partícula y una rápida cinética de polimerización. Los látexes resultantes se formulan en formulaciones de pintura de látex, los cuales muestran una buena estabilidad alcalina, y buenas propiedades generales de pintura con una mejora en la resistencia a la generación de ampollas, la nivelación de la película húmeda, y la resistencia al agua de la película de pintura seca en comparación con un látex hecho con un surfactante aniónico convencional (por ejemplo POLYSTEP[®] A-15, *infra*). Adicionalmente, los látexes tipo PSA (adhesivos sensibles a la presión, por sus siglas en inglés) fueron creados utilizando los surfactantes antes mencionados los cuales mostraron mejoras en la resistencia al agua de la película de látex en comparación con un látex hecho con un surfactante aniónico convencional (por ejemplo POLYSTEP TSP-16S).

Ejemplo 1 *Síntesis de medio éster de sulfosuccinato TSP-16 EO*

[0058] 355 g (0.37 mol) de triestirilfenol (TSP) etoxilato de 16 moles (POLYSTEP[®] TSP-16, Stepan Co., Northfield, Illinois) que tiene un peso equivalente de 960 g/mol con base a un índice de hidroxilo de 58.4 mg KOH/g fueron cargados en un matraz de fondo redondo con cuatro cuellos de 0.5 L. El matraz estaba equipado con un agitador, termopar y manto de calefacción. El reactor se calentó a 55°C. Se

añadieron 36 g de anhídrido maleico (0.37 moles), los cuales se disolvieron rápidamente. El reactor se calentó a 85°C con una agitación suave. El progreso de la conversión del anhídrido a monoéster fue monitorizado por medio de FTIR en la medida en que el pico a 1776 cm^{-1} correspondientes al anhídrido de partida se convirtió en el monoéster en 1729 cm^{-1} . La conversión completa al medio éster de maleato tomó aproximadamente 200 minutos.

[0059] 134 g (0.13 mol) de la medio éster de maleato de TSP-16 que tiene un peso equivalente de aproximadamente 1058 g/mol fueron cargados en un matraz de fondo redondo con cuatro cuellos de 0.5 L junto con 22 g de agua. El matraz estaba equipado con un agitador, termopar y manto de calefacción. Se añadieron 10.5 g de hidróxido de sodio al 50% a un pH de 7.5 con una suave reacción exotérmica a 55°C. 13.2 g de bisulfito de sodio (0.13 moles) disueltos en 36 g de agua durante varios minutos. La reacción se volvió viscosa inmediatamente con la adición de bisulfato. La reacción se calentó a aproximadamente 75°C. Después de 35 minutos, el RMN de protón indicó que el enlace doble había reaccionado como se indica por la desaparición de las señales de resonancia aproximadamente a 6.5 ppm. Se añadió agua adicional a la reacción con agitación vigorosa. El producto final fue una solución de color amarillo claro y transparente. Los sólidos del horno y el pH fueron 25.8% y 5.3, respectivamente.

Ejemplo 2 *Síntesis de medio éster de sulfosuccinato TSP-1.5/16 PO/EO*

[0060] 395 g (0.35 moles) de TSP alcoxilato (que tiene un promedio de 1.5 moles de óxido de propileno (PO) + 16 moles de óxido de etileno (EO) por mol de TSP) que tiene un peso equivalente de 1126 g/mol con base en un índice de hidroxilo de 49.8 mg de KOH/g fueron cargados en un matraz de fondo redondo de cuatro cuellos de 0.5 L. El matraz estaba equipado con un agitador, termopar y manto de calefacción. El reactor fue calentado a 60°C seguido por la adición de 34.4 g de

anhídrido maleico (0.35 moles) los cuales se disolvieron rápidamente. La reacción se calentó a 90°C y se mantuvo durante 120 minutos. El análisis por FTIR indicó la desaparición del pico a 1776 cm⁻¹ correspondiente al anhídrido de partida.

[0061] 149 g (0.12 moles) de medio-éster de TSP alcoxilato que tiene un peso equivalente de aproximadamente 1224 g/mol fue cargado en un matraz de fondo redondo de 1 L y fueron calentados a 45°C. Se añadieron 48 g de agua y 1.5 g de bicarbonato de sodio seguido por el ajuste a un pH de 7.3 con una pequeña cantidad de hidróxido de sodio al 50%. Se añadieron 25 g de etanol para reducir la viscosidad. A la reacción de 50°C, se añadieron 12.7 g de bisulfato de sodio (0.12 moles) disuelto en 42 g de agua. La reacción desarrolló una viscosidad más alta, se añadieron 10 g de etanol. Después de un par de horas a 55°C el RMN de protón indicó que el enlace doble había reaccionado como se indica por la desaparición de las señales de resonancia a aproximadamente 6.5 ppm. Se añadieron 300 g de agua bajo agitación vigorosa, se ajustó el pH de 5.6 a 6.9 con hidróxido de sodio al 50%. El reactor fue equipado con un tubo y condensador Dean-Stark y fue calentado a 70°C mientras se obtenía un vacío de aproximadamente 250 mm Hg para eliminar el etanol recogido en el tubo Dean-Stark. Se añadió una cantidad adicional de agua. A continuación, el sulfosuccinato fue transferido a una botella. El producto final fue de color amarillo claro con sólidos de horno de 25.5%.

Ejemplo 3 *Síntesis de medio éster de sulfosuccinato TSP-4 EO*

[0062] 152.9 g (0.28 moles) de TSP alcoxilato (4moles de propoxilato) que tiene un peso equivalente de 546 g/mol con base en un valor de hidroxilo de 102.7 mg KOH/gramo fue cargado a un matraz de fondo redondo de 1 L con cuatro cuellos. El matraz estaba equipado con un agitador, termopar y manto de calefacción. El reactor fue calentado a 135°C y rociado con nitrógeno para remover humedad

residual durante una hora, seguido por el enfriamiento a 95°C y la adición de 27.4 g de anhídrido maleico (0.28 moles), los cuales se disolvieron rápidamente. El reactor se calentó a 90°C y fue mantenido durante 120 minutos. El análisis por FTIR indicó la desaparición del pico a 1776 cm^{-1} correspondiente al anhídrido de partida. El reactor se enfrió a 58°C y 2.4 g de bicarbonato de sodio seguido por 28 g de agua y 16 g de etanol, el pH fue ajustado de .0 a 6.8 con 21.2 g de hidróxido de sodio al 50% junto con 50 g de agua y 41 g de etanol adicionales para reducir la viscosidad. Lentamente se añadieron 29.2 g de bisulfato de sodio (0.265 0.27 moles) disueltos en agua con la adición ocasional de etanol para reducir la viscosidad. La reacción fue mantenida a 55°C durante 90 minutos en cuyo momento el RMN de protón indicó la conversión completa al sulfonato. El pH fue ajustado de 6.1 a 7.0 con 2.5 g de hidróxido de sodio al 50%. Un total de 200 g de agua y 80 g de etanol fueron añadidos a la reacción. El reactor fue equipado con un tubo y condensador Dean-Stark y calentado a 70°C mientras se obtenía un vacío de aproximadamente 250 mm Hg para eliminar el etanol recogido en el tubo Dean-Stark. Se añadió agua de manera periódica al reactor para reponer aquella que se perdió en el proceso de eliminación de etanol. Después de dos horas, el contenido de la reacción fue transferido a un matraz. Se formó una pasta blanca en la medida en que se enfriaba con sólidos del horno de 35.3% y un pH de 7.0.

Ejemplo 4 *Síntesis de diéster de sulfosuccinato TSP-8 EO*

[0063] 399 g (0.55 moles) de TSP alcoxilato (8 moles de propoxilato) que tiene un peso equivalente de 725 g/mol con base en un valor de hidroxilo de 77.4 mg KOH/gramo fue cargado a un matraz de fondo redondo de 1 L con cuatro cuellos. El matraz estaba equipado con un agitador, termopar y manto de calefacción, condensador enfriado con agua y tubo Dean-Stark. El reactor fue calentado a

135°C y rociado con nitrógeno para remover la humedad residual durante una hora. Al reactor se le añadieron 0.7 g de butil hidroxi tolueno (BHT), 39.6 g de maleato de dimetilo (0.275 moles) y 2.1 g de catalizador de transesterificación FASCAT® 4201 (óxido de dibutilestaño, Arkema Inc., Filadelfia, Pennsylvania). El punto de ajuste de temperatura del reactor se aumentó a 170°C y la corriente continua de nitrógeno se aplicó al reactor para facilitar la eliminación de metanol a partir de la reacción. Después de 2 horas el metanol se recogió en el tubo Dean-Stark (18.5 g apagado, teórico 17.6 g). Se determinó por RMN de protón que los grupos metilo de maleato de dimetilo se eliminaron mediante el procedimiento de transesterificación y se sustituyen con dos moles de TSP-8 etoxilado para formar el diéster de maleato de triestirilfenol etoxilado. 150.3 g (0.1 moles) del maleato de diéster TSP-8 fueron cargados en un matraz de fondo redondo de cuatro cuellos de 1 L equipado con un manto agitador, termopar y calefacción, condensador enfriado con agua. El reactor se calentó a 60°C seguido por la adición de aproximadamente 175 g de metanol y 25 g de agua. Se añadieron 10.2 g de bisulfato de sodio (0.1 mol) disueltos en 13 g de agua y 26 g de metanol. La reacción se calentó a un reflujo de 67°C durante una hora seguido por la fijación de un tubo Dean-Stark para la eliminación de metanol en un período de unos 30 minutos. Una vez que se removi6 el metanol, la reacción se enfrió dando como resultado la recuperación de 199 g de TSP-8 diéster de sulfosuccinato con sólidos calculados de 80%. El producto final fue un líquido turbio de color ámbar fluido.

Ejemplo 5 *Síntesis de medio éster de sulfosuccinato TSP-8 EO*

[0064] 363 g (0.50 moles) de TSP alcóxilato (8 moles de propoxilato) que tiene un peso equivalente de 724 g/mol con base en un valor de hidróxilo de 77.4 mg KOH/gramo fue cargado a un matraz de fondo redondo de 0.5 L con cuatro cuellos. El matraz estaba equipado con un agitador, termopar y manto de

calefacción. El reactor fue calentado a 135°C y rociado con nitrógeno para remover humedad residual durante una hora, seguido por el enfriamiento a 85°C y la adición de 48.9 g de anhídrido maleico (0.50 moles), los cuales se disolvieron rápidamente. El reactor se calentó a 95°C y fue mantenido durante 120 minutos. El análisis por FTIR indicó la desaparición del pico a 1776 cm⁻¹ correspondiente al anhídrido de partida. El reactor se enfrió a 62°C, 60 g de agua seguido por 37.7 g de NaOH al 50% fueron añadidos a un pH de 6.5. 51.9 g de bisulfato de sodio (0,50 moles) disueltos en 145 g de agua fueron añadidos lentamente. La mezcla de reacción se espesó rápidamente en la medida en que se añadía bisulfito sódico fue añadida, se añadieron 110 g de etanol para reducir la viscosidad durante la adición del bisulfito, el pH fue ajustado de 4.0 a 6.8 con 21.2 g NaOH al 50% junto con 50 g de agua y 41 g de etanol adicionales para reducir la viscosidad. La reacción produjo una leve reacción exotérmica a 60°C. Después de 30 minutos, la RMN del protón indicó que el maleato estaba completamente convertido al sulfonato. El reactor fue equipado con un tubo y condensador Dean-Stark, fue calentado a 70°C mientras se obtenía un vacío de aproximadamente 250 mm Hg para eliminar el etanol recogido en el tubo Dean-Stark. Se añadió agua de manera periódica al reactor para reponer aquella que se perdió en el proceso de eliminación de etanol. Después de dos horas, el contenido de la reacción fue transferido a un matraz. Los sólidos finales del horno fueron de 35.3% y el pH de 6.7.

Ejemplo 6 *Síntesis de medio éster de sulfosuccinato TSP-8 PO/7EO*

[0065] 116.4 g (0.12 moles) de TSP alcoxilato (8 moles de propoxilato/7 moles de etoxilato) que tiene un peso equivalente de 1013 g/mol con base en un valor de hidroxilo de 55.4 mg KOH/gramo fue cargado a un matraz de fondo redondo de 1 L con cuatro cuellos. El matraz estaba equipado con un agitador, termopar y

manto de calefacción. El reactor fue calentado a 115°C, 11.5 g de anhídrido maleico (0.12 moles) fueron añadidos, los cuales se disolvieron rápidamente. El reactor de 95°C fue mantenido a 115°C durante 120 minutos. El análisis por FTIR indicó la desaparición del pico a 1776 cm^{-1} correspondiente al anhídrido de partida. El reactor se enfrió a 60°C, 32 g de agua y 14 g de etanol se añadieron seguido por la adición de 7.3 g de NaOH al 50% a un pH de 4.5. 12.2 g de bisulfato de sodio (0,12 moles) disueltos en 40 g de agua fueron añadidos lentamente. La mezcla de reacción se espesó en la medida en que se añadía bisulfito sódico, 7 g de etanol adicional y 90 g de agua fueron añadidos. El pH fue ajustado a 5.7 con 3.3 g NaOH al 50% junto con 50 g de agua y 41 g de etanol adicionales para reducir la viscosidad. El reactor fue equipado con un tubo y condensador Dean-Stark, fue calentado a 70°C mientras se obtenía un vacío de aproximadamente 250 mm Hg para eliminar el etanol recogido en el tubo Dean-Stark. Se añadió agua de manera periódica al reactor para reponer aquella que se perdió en el proceso de eliminación de etanol. Se transfirió el material viscoso a un matraz. Los sólidos finales del horno fueron de 44.4% y el pH de 5.9.

Ejemplo 7 *Síntesis de látex utilizando surfactante (3.0%) del Ejemplo 1*

[0066] A un matraz de fondo redondo de 2L de 4 cuellos equipado con una hoja de agitador de Teflón, un tubo de rociado de la superficie de nitrógeno, manto de calefacción y termopar conectado a un controlador de temperatura Therm-O-Watch® se añadieron 225 g de agua desionizada (DI). El recipiente de reacción fue calentado a 83°C y una semilla de látex *in-situ* fue preparada mediante la adición de 13 g de la emulsión de monómero (EM) seguido de una solución consistente en 1.0 g de persulfato de amonio, 0.5 g de bicarbonato de sodio disueltos en 20 g de agua DI. La EM fue preparada mediante la adición de 58.0 g de medio éster de sulfosuccinato tal como se describe en el ejemplo 1 en 107 g

de agua DI a la cual se le añadió con una agitación vigorosa una mezcla de monómeros de 260 g de acrilato de butilo, 230 g de metacrilato de metilo y 10 g de ácido metacrílico y se agitó durante 10 minutos. Dentro de los tres minutos después de la adición del iniciador de la EM y el persulfato de amonio se observó una reacción exotérmica a 85°C lo que indica la polimerización de los monómeros. La dispersión de luz dinámica indicó que la distribución de tamaño promedio de partículas de las semillas in situ era de 43 nm. Después de 10 minutos, la EM fue añadida por medio de una bomba de medición durante un período de tres horas concurrente con la adición de una solución consistente de 2.7 g de persulfato de amonio, 1.5 g de bicarbonato de sodio disuelto en 75 g de agua DI. La temperatura de reacción se mantuvo a 83°C. Después de tres horas, se completaron las adiciones de la EM y el iniciador. La línea de adición se lavó con 50 g de agua DI en el reactor. La reacción se mantuvo a 83°C durante una hora adicional, y después se enfrió con aire soplado a temperatura ambiente. El látex resultante se ajustó en el pH de 5.4 a 7.5 con 6.6 g de hidróxido de amonio diluido seguido por la adición de 0.6 g de biocida ACTICIDE® MBS (1:1 (en peso) de 1, 2-bencisotiazolin-3-ona y 2-metil-4 -isotiazolin-3-ona, Thor Specialties, Inc., Shelton, Connecticut). El látex fue filtrado a través de un tamiz de 100 mallas, se recogió 0.06 g de coágulos en el tamiz. El reactor estaba limpio, libre de. El tamaño de las partículas de látex promedio final fue de 175 nm.

Ejemplo 8 *Síntesis de látex utilizando el surfactante (3.0%) del Ejemplo 2*

[0067] Se siguió el mismo procedimiento general descrito en el Ejemplo 7. La EM fue preparada mediante la adición de 58.8 g de medio éster de sulfosuccinato tal como se describe en el ejemplo 2 en 107 g de agua DI a la cual se le añadió con una agitación vigorosa la composición de monómero descrita en el Ejemplo 5. 14.8 g de la EM fueron añadidos al recipiente de reacción y se dejó polimerizar

para formar una semilla in situ de 49 nm. Después de tres horas de la adición de EM y el iniciador seguido por una hora de cocción seguido por el enfriamiento, el látex resultante fue ajustado en el pH de 5.4 a 7.5 con 6.4 g de hidróxido de amonio diluido seguido por la adición de 0.6 g de biocida ACTICIDE® MBS. El látex fue filtrado a través de un tamiz de 100 mallas, 0.03 g de coágulos fueron recolectados en el tamiz. El reactor estaba limpio, libre de acumulación de coágulos. El tamaño de las partículas de látex promedio final fue de 189 nm.

Ejemplo 9 *Síntesis de látex utilizando el surfactante (3.0%) del Ejemplo 3*

[0068] Se siguió el mismo procedimiento general descrito en el Ejemplo 7 excepto que 4.0 g de medio éster de sulfosuccinato tal como se describe en el ejemplo 3 fueron añadidos al recipiente de reacción junto con 225 g de agua DI. La EM fue preparada mediante la disolución de 17,2 g del medio éster de sulfosuccinato tal como se describe en el ejemplo 3 en 139 g de agua DI a la cual se le añadió con una agitación vigorosa la composición de monómero descrita en el Ejemplo 5. 33.0 g de la EM fueron añadidos al recipiente de reacción de 83°C y se dejó polimerizar para formar una semilla in situ de 48 nm. Después de tres horas de la adición de EM y el iniciador seguido por una hora de cocción seguido por el enfriamiento, el látex resultante fue ajustado en el pH de 5.3 a 7.0 con 11.2 g de hidróxido de amonio diluido seguido por la adición de 0.6 g de biocida ACTICIDE® MBS. El látex fue filtrado a través de un tamiz de 100 mallas, 0.01 g de coágulos fueron recolectados en el tamiz. El reactor estaba limpio, libre de acumulación de coágulos. El tamaño de las partículas de látex promedio final fue de 120 nm.

Ejemplo 10 *Síntesis de látex de control utilizando surfactante convencional de sulfonato de dodecibenceno sódico*

[0069] Se siguió el mismo procedimiento general descrito en el Ejemplo 7. La EM fue preparada mediante la adición de 19.7 g de POLYSTEP® A-15 (Stepan Co., Northfield, Illinois), que es una sal de sodio de sulfonato de dodecibenceno lineal a 22.8% de sólidos en 135 g de agua DI a la cual se le añadió con una agitación vigorosa la composición de monómero descrita en el Ejemplo 5. 13.0 g de la EM fueron añadidos al recipiente de reacción de 83°C y se dejó polimerizar para forma una semilla *in situ*. Después de tres horas de la adición de EM y el iniciador seguido por una hora de cocción seguido por el enfriamiento, el látex resultante fue ajustado en el pH de 5.3 a 7.2 con 5.0 g de hidróxido de amonio diluido seguido por la adición de 0.6 g de biocida ACTICIDE® MBS. El látex fue filtrado a través de un tamiz de 100 mallas, 0.03 g de coágulos fueron recolectados en el tamiz. El reactor estaba limpio, libre de acumulación de coágulos. El tamaño de las partículas de látex promedio final fue de 188 nm.

Ejemplo 11 *Síntesis de látex de tamaño de partícula pequeño utilizando surfactante (3.0%) del Ejemplo 1*

[0070] A un matraz de fondo redondo de 2L de 4 cuellos equipado con una hoja de agitador de Teflón, un tubo de rociado de la superficie de nitrógeno, manto de calefacción y termopar conectado a un controlador de temperatura Therm-O-Watch® se añadieron 295 g de agua desionizada (DI) y 5.8 g de medio éster de sulfosuccinato tal como se describe en el ejemplo 1. El recipiente de reacción fue calentado a 83°C y una semilla de látex *in-situ* fue preparada mediante la adición de 43 g de la emulsión de monómero (EM) seguido de una solución consistente en 1.0 g de persulfato de amonio, 0.5 g de bicarbonato de sodio disueltos en 20 g de agua DI. La EM fue preparada mediante la adición de 52.3 g de medio éster de sulfosuccinato tal como se describe en el ejemplo 1 en 107 g de agua DI a la cual se le añadió con una agitación vigorosa una mezcla de monómeros de 260 g de

acrilato de butilo, 230 g de metacrilato de metilo y 10 g de ácido metacrílico y se agitó durante 10 minutos. Dentro de los tres minutos después de la adición del iniciador de la EM y el persulfato de amonio se observó una reacción exotérmica a 85°C lo que indica la polimerización de los monómeros. La dispersión de luz dinámica indicó que la distribución de tamaño promedio de partículas de las semillas *in situ* era de 48 nm. Después de 10 minutos, la EM fue añadida por medio de una bomba de medición durante un período de tres horas concurrente con la adición de una solución consistente de 2.7 g de persulfato de amonio, 1.5 g de bicarbonato de sodio disuelto en 75 g de agua DI. La temperatura de reacción se mantuvo a 83°C. Después de tres horas, se completaron las adiciones de la EM y el iniciador. La línea de adición se lavó con 50 g de agua DI en el reactor. La reacción se mantuvo a 83°C durante una hora adicional, y después se enfrió con aire soplado a temperatura ambiente. Se añadieron 0.6 g de biocida ACTICIDE® MBS. El látex fue filtrado a través de un tamiz de 100 mallas, esencialmente libre de coágulos. El tamaño de las partículas de látex promedio final fue de 115 nm.

Ejemplo 12 *Síntesis de látex utilizando cargando reducida del surfactante (1.5%) del Ejemplo 1*

[0071] A un matraz de fondo redondo de 2L de 4 cuellos equipado con una hoja de agitador de Teflón, un tubo de rociado de la superficie de nitrógeno, manto de calefacción y termopar conectado a un controlador de temperatura Therm-O-Watch® se añadieron 225 g de agua desionizada (DI). El recipiente de reacción fue calentado a 83°C y una semilla de látex *in-situ* fue preparada mediante la adición de 17.5 g de la emulsión de monómero (EM) seguido de una solución consistente en 1.0 g de persulfato de amonio, 0.5 g de bicarbonato de sodio disueltos en 20 g de agua DI. La EM fue preparada mediante la adición de 29.1 g de medio éster de sulfosuccinato en 128 g de agua DI a la cual se le añadió con

una agitación vigorosa una mezcla de monómeros de 260 g de acrilato de butilo, 230 g de metacrilato de metilo y 10 g de ácido metacrílico y se agitó durante 10 minutos. Dentro de los tres minutos después de la adición del iniciador de la EM y el persulfato de amonio se observó una reacción exotérmica a 85°C lo que indica la polimerización de los monómeros. La dispersión de luz dinámica indicó que la distribución de tamaño promedio de partículas de las semillas *in situ* era de 56 nm. Después de 10 minutos, la EM fue añadida por medio de una bomba de medición durante un período de tres horas concurrente con la adición de una solución consistente de 2.7 g de persulfato de amonio, 1.5 g de bicarbonato de sodio disuelto en 75 g de agua DI. La temperatura de reacción se mantuvo a 83°C. Después de tres horas, se completaron las adiciones de la EM y el iniciador. La línea de adición se lavó con 50 g de agua DI en el reactor. La reacción se mantuvo a 83°C durante una hora adicional, y después se enfrió con aire soplado a temperatura ambiente. Se añadieron 0.6 g de biocida ACTICIDE® MBS. El látex fue filtrado a través de un tamiz de 100 mallas, esencialmente libre de coágulos. El tamaño de las partículas de látex promedio final fue de 204 nm.

Ejemplo 13 *Síntesis de látex de control de tamaño pequeño de partícula utilizando surfactante de sulfato de triestirilfenol-16 (3.0%)*

[0072] A un matraz de fondo redondo de 2L de 4 cuellos equipado con una hoja de agitador de Teflón, un tubo de rociado de la superficie de nitrógeno, manto de calefacción y termopar conectado a un controlador de temperatura Therm-O-Watch® se añadieron 295 g de agua desionizada (DI) y 6.7 g de sulfato etoxilato de triestirilfenol 16 moles (POLYSTEP® TSP-16S, Stepan Co., Northfield, Illinois) a 27.3% de sólidos. El recipiente de reacción fue calentado a 83°C y una semilla de látex *in-situ* fue preparada mediante la adición de 43 g de la emulsión de monómero (EM) seguido de una solución consistente en 1.0 g de persulfato de

amonio, 0.5 g de bicarbonato de sodio disueltos en 20 g de agua DI. La EM fue preparada mediante la adición de 48.3 g de POLYSTEP® TSP-16S en 115 g de agua DI a la cual se le añadió con una agitación vigorosa una mezcla de monómeros de 260 g de acrilato de butilo, 230 g de metacrilato de metilo y 10 g de ácido metacrílico y se agitó durante 10 minutos. Dentro de los tres minutos después de la adición del iniciador de la EM y el persulfato de amonio se observó una reacción exotérmica a 85°C lo que indica la polimerización de los monómeros. La dispersión de luz dinámica indicó que la distribución de tamaño promedio de partículas de las semillas in situ era de 46 nm. Después de 10 minutos, la EM fue añadida por medio de una bomba de medición durante un período de tres horas concurrente con la adición de una solución consistente de 2.7 g de persulfato de amonio, 1.5 g de bicarbonato de sodio disuelto en 75 g de agua DI. La temperatura de reacción se mantuvo a 83°C. Después de tres horas, se completaron las adiciones de la EM y el iniciador. La línea de adición se lavó con 50 g de agua DI en el reactor. La reacción se mantuvo a 83°C durante una hora adicional, y después se enfrió con aire soplado a temperatura ambiente. Se añadieron 0.6 g de biocida ACTICIDE® MBS. El látex fue filtrado a través de un tamiz de 100 mallas, la presencia de grandes cantidades de coágulos hizo que la filtración fuera difícil. El tamaño de las partículas de látex promedio final fue de 115 nm.

Ejemplo 14 *Síntesis de látex de control utilizando una carga reducida de surfactante de sulfato de triestirilfenol-16 (1.5%)*

[0073] A un matraz de fondo redondo de 2L de 4 cuellos equipado con una hoja de agitador de Teflón, un tubo de rociado de la superficie de nitrógeno, manto de calefacción y termopar conectado a un controlador de temperatura Therm-O-Watch® se añadieron 225 g de agua desionizada (DI) y 6.7 g de sulfato etoxilato

de triestirilfenol 16 moles (POLYSTEP® TSP-16S) a 27.3% de sólidos. El recipiente de reacción fue calentado a 83°C y una semilla de látex *in-situ* fue preparada mediante la adición de 17.5 g de la emulsión de monómero (EM) seguido de una solución consistente en 1.0 g de persulfato de amonio, 0.5 g de bicarbonato de sodio disueltos en 20 g de agua DI. La EM fue preparada mediante la adición de 48.3 g de sulfato etoxilato de triestirilfenol 16 moles (POLYSTEP® TSP-16S) a 27.3% de sólidos en 115 g de agua DI a la cual se le añadió con una agitación vigorosa una mezcla de monómeros de 260 g de acrilato de butilo, 230 g de metacrilato de metilo y 10 g de ácido metacrílico y se agitó durante 10 minutos. Dentro de los tres minutos después de la adición del iniciador de la EM y el persulfato de amonio se observó una reacción exotérmica a 85°C lo que indica la polimerización de los monómeros. La dispersión de luz dinámica indicó que la distribución de tamaño promedio de partículas de las semillas *in situ* era de 72 nm. Después de 10 minutos, la EM fue añadida por medio de una bomba de medición durante un período de tres horas concurrente con la adición de una solución consistente de 2.7 g de persulfato de amonio, 1.5 g de bicarbonato de sodio disuelto en 75 g de agua DI. La temperatura de reacción se mantuvo a 83°C. Después de tres horas, se completaron las adiciones de la EM y el iniciador. La línea de adición se lavó con 50 g de agua DI en el reactor. La reacción se mantuvo a 83°C durante una hora adicional, y después se enfrió con aire soplado a temperatura ambiente. El látex resultante se ajustó en el pH de 5.4 a 7.5 con hidróxido de amonio diluido seguido por la adición de 0.6 g de biocida ACTICIDE® MBS. El látex fue filtrado a través de un tamiz de 100 mallas, se recogió 0.15 g de coágulos. El tamaño de las partículas de látex promedio final fue de 250 nm.

Ejemplo 15 *Evaluaciones de látex de formulación de pintura de látex*

[0074] Las pinturas de látex se formularon utilizando dióxido de titanio pre-dispersado (TiO_2) de DuPont (Wilmington, Delaware), TI-Pure® R-746 a 76.62% de sólidos. Mientras se mezclaba con un mezclador suspendido, agua DI, propilenglicol, seguido por la adición de MAKON® TD-9 fueron añadidos al pigmento. Después de mezclar durante aproximadamente 15 minutos, la muestra se vertió en matraces pequeños en cantidades iguales. Cada alícuota recibió un látex descrito anteriormente mientras se agitaba por un mezclador suspendido. Las muestras fueron luego conservadas con ACTICIDE® MBS. El espesante ACROYSOL™ SCT-275 (un modificador de la reología de uretano no iónico para pinturas de látex, Dow Chemical, Midland, Michigan) fue luego añadido lentamente a la pintura para aumentar la viscosidad. Las pinturas se dejaron mezclar durante 10 minutos seguido por la adición de hidróxido de amonio para aumentar el pH a 8.5. El solvente de coalescencia alcohol éster TEXANOL™ (2,2,4-trimetil-1, 3-monoisobutirato pentanodiol, Eastman Chemical, Kingsport, Tennessee) fue añadido a cada una de las formulaciones de pintura. Cantidades adicionales de ACROYSOL™ SCT-275 fueron añadidas a cada pintura según se requería para aumentar la viscosidad de la pintura de forma incremental hasta que se alcanzó la viscosidad deseada, alrededor de 93 KU. La viscosidad se dejó estabilizar durante la noche. La formulación de pintura resultante produjo 48% de sólidos.

Nivelación

[0075] La nivelación fue determinada mediante el método ASTM D4062. Los revestimientos de pintura fueron reducidos a mano en Gráficos de Nivelación Blanco y Negro utilizando una hoja de nivelación. Las muestras se secaron durante 24 horas a temperatura ambiente. Las muestras reducidas fueron comparadas con los estándares para determinar las características de nivelación.

Las muestras reducidas produjeron películas lisas libres de ojos de pescado. Los resultados se clasifican visualmente, 9: Buenas características de nivelación, 1: Malas características de nivelación. Ver la **Tabla 1** a continuación.

La resistencia a la generación de ampollas

[0076] Las muestras de resistencia a la generación de ampollas fueron reducidas utilizando una pequeña temperatura mínima formadora de película (MFFT, por sus siglas en inglés) en paneles alquídicos envejecidos. Los paneles se dejaron secar a temperatura ambiente durante 14 días. Las muestras fueron cortadas en cuadrados de 1.5" x 1.5" y fueron colocados en matraces de 4 oz de agua D1 a 90°C y almacenados durante 7 días. Las muestras fueron retiradas y fotografiadas para comparar los resultados de ampollas. Los resultados son como se describen. Ver la **Tabla 1**.

Tabla 1

Látex	Surfactante	Nivelación	Generación de ampollas
Ejemplo 7	Ejemplo 1	9	No
Ejemplo 8	Ejemplo 2	9	No
Ejemplo 9	Ejemplo 3	9	No
Ejemplo 10	Control	6	Si

Ejemplo 16 *Prueba de sensibilidad al agua de las películas de látex*

[0077] Los látexes terminados fueron reducidos utilizando un aplicador de película húmeda de 20 micras en paneles de prueba de fregado negros con copolímero de cloruro de vinilo/acetato de (paneles de plástico Gardco Forma P121-10N). Las películas húmedas fueron almacenadas en un horno a 75°C durante 30 minutos para secarse. Las películas secas fueron sacadas del horno, cortadas en cuadrados de 1.5 pulgadas x 1.5 pulgadas y la opacidad inicial de las muestras (negro) fue determinada. Las películas fueron almacenadas en frascos de 4 oz que contenían contienen agua a 25°C y almacenadas durante 2 horas. Después de 2 horas las muestras fueron retiradas de los frascos y rápidamente secadas con KIMWIPES® para eliminar el exceso de agua. Las muestras blanqueadas por exposición al agua fueron medidas utilizando un espectrofotómetro manual Minolta CM-2600d/2500d. Los valores delta L* (antes y después de la exposición al agua) se encuentran enumerados en la **Tabla 2**. Los valores L* más altos indican un mayor blanqueamiento (mayor opacidad) y por lo tanto una mayor sensibilidad al agua.

Tabla 2

Látex	Surfactante	Delta L*
Ejemplo 14	TSP-16S	12.7
Ejemplo 12	Ejemplo 1	4.0

Ejemplo 17 *Síntesis de látex utilizando surfactante (3.0%) del Ejemplo 4*

[0078] A un matraz de fondo redondo de 2L de 4 cuellos equipado con una hoja de agitador de Teflón, un tubo de rociado de la superficie de nitrógeno, manto de calefacción y termopar conectado a un controlador de temperatura Therm-O-Watch® se añadieron 300 g de agua desionizada (DI) y 3.5 g del diéster de

sulfosuccinato tal como se describe en el ejemplo 4. El recipiente de reacción fue calentado a 83°C y una semilla de látex *in-situ* fue preparada mediante la adición de 33 g de la emulsión de monómero (EM) seguido de una solución consistente en 1.0 g de persulfato de amonio, 0.5 g de bicarbonato de sodio disueltos en 20 g de agua DI. La EM fue preparada mediante la adición de 15.2 g de diéster de sulfosuccinato tal como se describe en el ejemplo 4 en 147 g de agua DI a la cual se le añadió con una agitación vigorosa una mezcla de monómeros de 260 g de acrilato de butilo, 230 g de metacrilato de metilo y 10 g de ácido metacrílico y se agitó durante 10 minutos. Dentro de los tres minutos después de la adición del iniciador de la EM y el persulfato de amonio se observó una reacción exotérmica a 85°C lo que indica la polimerización de los monómeros. La dispersión de luz dinámica indicó que la distribución de tamaño promedio de partículas de las semillas *in situ* era de 82 nm. Después de 10 minutos, la EM fue añadida por medio de una bomba de medición durante un período de tres horas concurrente con la adición de una solución consistente de 2.7 g de persulfato de amonio, 1.5 g de bicarbonato de sodio disuelto en 75 g de agua DI. La temperatura de reacción se mantuvo a 83°C. Después de tres horas, se completaron las adiciones de la EM y el iniciador. La línea de adición se lavó con 50 g de agua DI en el reactor. La reacción se mantuvo a 83°C durante una hora adicional, y después se enfrió con aire soplado a temperatura ambiente. El látex resultante se ajustó en el pH de 5.4 a 7.5 con hidróxido de amonio diluido seguido por la adición de 0.6 g de biocida **ACTICIDE® MBS** (1:1 (en peso) de 1, 2-bencisotiazolin-3-ona y 2-metil-4 - isotiazolin-3-ona, Thor Specialties, Inc., Shelton, Connecticut). El látex fue filtrado a través de un tamiz de 100 mallas, se recogió 0.21 g de coágulos en el tamiz. El reactor estaba limpio, libre de coágulos, habiendo una ligera acumulación de coágulos en la lámina del agitador. El tamaño de las partículas de látex promedio final fue de 120 nm.

Ejemplo 18 *Síntesis de látex de control utilizando surfactante convencional de lauril sulfato de sodio*

[0079] A un matraz de fondo redondo de 2L de 4 cuellos equipado con una hoja de agitador de Teflón, un tubo de rociado de la superficie de nitrógeno, manto de calefacción y termopar conectado a un controlador de temperatura Therm-O-Watch® se añadieron 295 g de agua desionizada (DI) y 32.72 g de POLYSTEP® B-5 (Stepan Co., Northfield, Illinois) que es una sal sódica de lauril sulfato a 29.2% de sólidos. El recipiente de reacción fue calentado a 83°C y una semilla de látex *in-situ* fue preparada mediante la adición de 43 g de la emulsión de monómero (EM) seguido de una solución consistente en 1.0 g de persulfato de amonio, 0.5 g de bicarbonato de sodio disueltos en 20 g de agua DI. La EM fue preparada mediante la adición de 11.5 g de B-5 descrito anteriormente a 142 g de agua DI a la cual se le añadió con una agitación vigorosa una mezcla de monómeros de 260 g de acrilato de butilo, 230 g de metacrilato de metilo y 10 g de ácido metacrílico y se agitó durante 10 minutos. Dentro de los tres minutos después de la adición del iniciador de la EM y el persulfato de amonio se observó una reacción exotérmica a 85°C lo que indica la polimerización de los monómeros. La dispersión de luz dinámica indicó que la distribución de tamaño promedio de partículas de las semillas *in situ* era de 46 nm. Después de 10 minutos, la EM fue añadida por medio de una bomba de medición durante un período de tres horas concurrente con la adición de una solución consistente de 2.7 g de persulfato de amonio, 1.5 g de bicarbonato de sodio disuelto en 75 g de agua DI. La temperatura de reacción se mantuvo a 83°C. Después de tres horas, se completaron las adiciones de la EM y el iniciador. La línea de adición se lavó con 50 g de agua DI en el reactor. La reacción se mantuvo a 83°C durante una hora adicional, y después se enfrió con aire soplado a temperatura ambiente. El látex resultante se ajustó en el pH de 5.5 a 7.5 con 6.6 g de hidróxido de amonio

diluido seguido por la adición de 0.6 g de biocida **ACTICIDE® MBS** (1:1 (en peso) de 1, 2-bencisotiazolin-3-ona y 2-metil-4 -isotiazolin-3-ona, Thor Specialties, Inc., Shelton, Connecticut). El látex fue filtrado a través de un tamiz de 100 mallas, se recogió 0.6 g de coágulos en el tamiz. El reactor estaba limpio, libre de acumulación de coágulos. El tamaño de las partículas de látex promedio final fue de 116 nm.

Ejemplo 19 *Prueba de sensibilidad al agua de películas de látex sobre película de poliéster*

[0080] Los látexes acabados de los Ejemplos 17 y 18 fueron reducidos en películas de poliéster transparentes utilizando una varilla enrollada de alambre # 22, película A y la película B, respectivamente. Las películas húmedas fueron almacenadas en un horno de 100°C durante 3 minutos para secar. Las películas secas fueron retiradas del horno, almacenadas en condiciones ambiente durante 10 minutos luego cortadas en cuadrados de aproximadamente 2 pulgadas x 2 pulgadas. Las películas fueron almacenadas en frascos de 4 oz que contenían agua desionizada a temperatura ambiente (~23°C) durante aproximadamente 24 horas. Las películas fueron retiradas de los frascos, secadas, colocadas en paneles de plástico negro y fueron fotografiadas. El látex del ejemplo 17 (Película A) se convirtió en algo lechoso perdiendo un poco de claridad, mientras que la película del ejemplo 18 (Película B) se convirtió en casi un 100% opaca.

Sección PSA (Adhesivos sensibles a la presión)

Ejemplos 20 a 25 *Síntesis de Látex PSA, Procedimiento General*

[0081] A un matraz de fondo redondo de 2L de 4 cuellos equipado con una hoja de agitador de Teflón, un tubo de rociado de la superficie de nitrógeno, manto de

calefacción y termopar conectado a un controlador de temperatura Therm-O-Watch® se añadieron 301 g de agua desionizada (DI) junto con surfactante como se indica en la Tabla 3. El agua DI fue añadida o restada con el fin de mantener constante el total de agua. El recipiente de reacción fue calentado a 83°C y una semilla de látex *in-situ* fue preparada mediante la adición de 13.4 g de la emulsión de monómero (EM) seguido de una solución consistente en 1.0 g de persulfato de amonio, 0.5 g de bicarbonato de sodio disueltos en 20 g de agua DI. La EM fue preparada mediante la adición de surfactante a 153 g de agua DI (constante; ajustada con base en los sólidos) según se indica en la Tabla 3.

[0082] A la solución de surfactante, se añadió una mezcla de monómeros de 370 g de acrilato de 2-etilhexilo, 75 g de metacrilato de metilo, 50 g de acrilato de butilo, y 5 g de ácido metacrílico con agitación vigorosa y se agitó durante 10 minutos. Dentro de los dos minutos después de la adición del iniciador de la EM y el persulfato de amonio se observó una reacción exotérmica a 84.1°C lo que indica la polimerización de los monómeros. La dispersión de luz dinámica indicó que la distribución de tamaño promedio de partículas de las semillas *in situ* de los ejemplos 20 a 25 era; 38, 36, 38, 45, 33, 45 nm respectivamente. Después de 10 minutos, la EM fue añadida por medio de una bomba de medición durante un período de tres horas concurrente con la adición de una solución consistente de 2.7 g de persulfato de amonio, 1.5 g de bicarbonato de sodio disuelto en 75 g de agua DI. La temperatura de reacción se mantuvo a 83°C. Después de tres horas, se completaron las adiciones de la EM y el iniciador. La línea de adición se lavó con 50 g de agua DI en el reactor. La reacción se mantuvo a 83°C durante una hora adicional, y después se enfrió con aire soplado a temperatura ambiente. El látex resultante se ajustó en el pH de 5.2 a 7.5 con hidróxido de amonio diluido seguido por la adición de 0.7 g de biocida ACTICIDE® GA (1:1 (mezcla de isotiazolinonas cloradas y no cloradas y 2-bromo-2-nitro-1, 3 propanodiol, Thor

Specialties, Inc., Shelton, Connecticut). El látex fue filtrado a través de un tamiz de 100 mallas. La acumulación total de coágulos en el reactor para los ejemplos 20 a 25 fue de: 2.7, 0.3, 0.4, 1.0, 0.8, 1.0 gramos, respectivamente. El tamaño promedio final de partículas de látex para los ejemplos 20 a 25 fue de: 121, 114, 128, 137, 130, 129 nm, respectivamente.

Tabla 3

Ejemplo	Surfactante	Sólidos, %	Surfactante semilla in situ, gramos	Surfactante emulsión de monómero, gramos
20	POLYSTEP TSP-16	27.3	5.9	29.4
21	Ejemplo #1	24.6	6.8	34.1
22	Ejemplo #5	25.3	5.0	25.1
23	Ejemplo #3	35.3	2.9	14.6
24	Ejemplo #4	80.3	2.7	13.6
25	Ejemplo #6	44.4	4.2	21.1

Ejemplo 26 *Capacidad de humectación sobre película de poliéster*

[0083] Los ejemplos de látex 20 (45.8% de sólidos), 21 (45.8% de sólidos), 22 (45.5% de sólidos), 23 (45.6% de sólidos), 24 (46% de sólidos), y 25 (45.8% de sólidos) se fueron aplicados a películas de poliéster tratadas en corona y se observaron las propiedades de humectación de la superficie. Todos los látexes requirieron de un agente humectante adicional para crear una película de polímero continua y uniforme. Se añadieron 15.0 gramos de látex a un vial de

centelleo junto con sulfosuccinato de dioctilo (Aerosol OT-75, 75% de sólidos, Cytec Industries, Nueva Jersey), seguido por el mezclado utilizando un mezclador de vórtice. Se tomó nota del nivel para lograr la humectación completa de la superficie. Los resultados aparecen en las tablas 4 a 9.

Tabla 4 (Ejemplo 20)

Muestra #	OT-75, gramos	Humectación de la superficie (S/N)	% OT-75 en látex activo
1	0	N	0
2	0.1	N	1.1
3	0.2	N	2.2
4	0.3	N	3.3
5	0.4	S	4.4

Tabla 5 (Ejemplo 21)

Muestra #	OT-75, gramos	Humectación de la superficie (S/N)	% OT-75 en látex activo
1	0	N	0
2	0.1	S	1.1

Tabla 6 (Ejemplo 22)

Muestra #	OT-75, gramos	Humectación de	% OT-75 en látex
------------------	----------------------	-----------------------	-------------------------

		la superficie (S/N)	activo
1	0	N	0
2	0.1	N	1.2
3	0.2	S	2.2

Tabla 7 (Ejemplo 23)

Muestra #	OT-75, gramos	Humectación de la superficie (S/N)	% OT-75 en látex activo
1	0	N	0
2	0.1	S	1.1

Tabla 8 (Ejemplo 24)

Muestra #	OT-75, gramos	Humectación de la superficie (S/N)	% OT-75 en látex activo
1	0	N	0
2	0.1	N	1.1
3	0.2	N	2.3
4	0.3	N	3.3
5	0.4	S	4.4

Tabla 9 (Ejemplo 25)

Muestra #	OT-75, gramos	Humectación de la superficie (S/N)	% OT-75 en látex activo
1	0	N	0
2	0.1	N	1.1
3	0.2	S	2.2

Los Ejemplos 21 a 25 requieren 3.3, 2.2, 3.3, 0,0, y 2.2% menos de surfactante, respectivamente para humectar la superficie de poliéster y producir una película uniforme continua en comparación con el Ejemplo 20.

Ejemplo 27 *Prueba de sensibilidad al agua de películas de látex PSA sobre película de poliéster*

[0084] Los látexes terminados de los ejemplos 20 a 25 con adición posterior de dioctilsulfosuccinato (los niveles que se exponen en las tablas 4 a 9 para lograr la humectación completa) fueron reducidos en películas de poliéster transparente utilizando una varilla enrollada de alambre #22. Las películas húmedas fueron almacenadas en un horno a 90°C durante 5 minutos para secar. Las películas secas fueron removidas del horno, almacenadas bajo condiciones ambiente durante 10 minutos luego contadas en cuadrados de 2 pulgadas x 2 pulgadas. Las películas fueron colocadas en distintos frascos de 4 oz que contenían agua a 60°C durante 10 minutos. La opacidad de la película fue medida contra paneles de plástico en blanco y negro utilizando un medidor de opacidad/sombra Novo-Duo Shade 45/0. La prueba se realizó por triplicado junto con una película no expuesta en blanco. Los resultados se expresaron en un formato por ciento (negro/blanco) X 100 y aparecen en la Tabla 10.

Tabla 10 (Opacidad)

Serie	Surfactante/Látex	Opacidad, 10 min. a 60°C
1	POLYSTEP TSP- 16S/Ejemplo 20	7.87
2	Ejemplo #1/Ejemplo # 21	1.95
3	Ejemplo #5/Ejemplo # 22	1.24
4	Ejemplo #3/Ejemplo # 23	0.92
5	Ejemplo #4/Ejemplo # 24	4.23
6	Ejemplo #6/Ejemplo # 25	0.88

[0085] Las películas de látex hechas de emulsiones de látex que comprenden surfactantes de acuerdo con la presente tecnología tuvieron menos opacidad (mejor claridad óptica) que la película de látex hecha de una emulsión de látex que comprende un surfactante de la técnica anterior.

[0086] La tecnología actualmente descrita y la manera y el proceso de hacerla y de utilizarla, han ya sido descritos en términos tan completos, claros, concisos y exactos como para permitirle a una persona ordinariamente versada en la materia a la que pertenece la presente tecnología, hacer y utilizar de la misma. Se debe entender que lo anterior describe algunas incorporaciones y ventajas de la invención y que se pueden hacer modificaciones a la misma sin apartarse del espíritu y el alcance de la tecnología descrita en el presente tal como se indica en las reivindicaciones. Además, la invención se ha sido descrita con referencia a las incorporaciones preferidas y alternativas. Las modificaciones y alteraciones se les ocurrirán a otros después de la lectura y la comprensión de la memoria descriptiva. Se pretende incluir todas estas modificaciones y alteraciones en la

medida en que estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas o equivalentes de las mismas. Para señalar particularmente y reivindicar claramente la materia de que se trata considerada como la invención, las siguientes reivindicaciones concluyen esta memoria descriptiva.