



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0816213-1 B1



(22) Data do Depósito: 03/09/2008

(45) Data de Concessão: 24/04/2019

(54) Título: FORMULAÇÃO AQUOSA, COPOLÍMERO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS, E, USO DE COPOLÍMEROS E DE FORMULAÇÕES AQUOSAS

(51) Int.Cl.: C08F 220/18; C08F 220/06; C08F 222/02; C14C 3/22.

(30) Prioridade Unionista: 04/09/2007 EP 07115644.2; 10/12/2007 EP 07122718.5; 15/07/2008 EP 08160380.5; 27/08/2008 EP 08163075.8.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): MARKUS BRYM; AUDREY RENONCOURT; STEPHAN HÜFFER; GERHARD WOLF; ULRIKE MAHN; EDWARD BOHRES; PETRA SCHÖCKER; HUBERTUS PETER BELL; PETER DANISCH.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008061595 de 03/09/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/030697 de 12/03/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 03/03/2010

(57) Resumo: FORMULAÇÃO AQUOSA, COPOLÍMERO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS, E, USO DE COPOLÍMEROS E DE FORMULAÇÕES AQUOSAS. A invenção refere-se a um processo para a produção de couro, caracterizado pelo fato de que peles, peles decapadas ou produtos semiacabados são tratadas com pelo menos um copolímero (A), que é obtido pela copolimerização dos seguintes comonômeros: (a) pelo menos um ácido C3-C10-carboxílico etilenicamente insaturado ou pelo menos um ácido C4-C10- dicarboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido do mesmo, (b) pelo menos um (met)acrilato de um C3-C10-alcanol a-ramificado, (c) pelo menos um (met)acrilato de um C4-C20-alcanol primário.

“FORMULAÇÃO AQUOSA, COPOLÍMERO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS, E, USO DE COPOLÍMEROS E DE FORMULAÇÕES AQUOSAS.”

[1] A presente invenção refere-se a um processo para a produção de couro, em que peles, peles decapadas ou produtos semi acabados são tratados com pelo menos um copolímero (A) que pode ser obtido por copolimerização dos seguintes comonômeros:

(a) pelo menos um ácido C_3 - C_{10} -carboxílico etlenicamente insaturado ou pelo menos um ácido C_4 - C_{10} -dicarboxílico etlenicamente insaturado ou seu anidrido,

(b) pelo menos um (met)acrilato de um C_3 - C_{10} -alcanol α -ramificado,

(c) pelo menos um (met)acrilato de um C_4 - C_{20} -alcanol primário.

[2] A presente invenção refere-se ainda aos couros produzidos de acordo com a invenção e ao uso dos mesmos.

[3] A presente invenção, além disso, se refere a copolímero (A) que pode ser obtido por copolimerização dos seguintes comonômeros:

(a) pelo menos um ácido C_3 - C_{10} -carboxílico etlenicamente insaturado ou pelo menos um ácido C_4 - C_{10} -dicarboxílico etlenicamente insaturado ou anidrido do mesmo,

(b) pelo menos um metacrilato de um C_3 - C_{10} -alcanol α -ramificado,

(c) pelo menos um acrilato de um C_4 - C_{20} -alcanol primário.

A presente invenção, além disso, se refere a um processo para a preparação de copolímeros de acordo com a invenção e a outros usos dos mesmos.

[4] Para a produção de couro, podem ser usados polímeros durante

o pré curtimento, curtimento principal e recurtimento. Os polímeros podem realizar diferentes funções. Assim, eles podem ter, por exemplo, um efeito de curtimento, recurtimento, repelente à água, de engorduramento em banho ou dispersante. A escolha dos polímeros pode influenciar as propriedades do produto final do couro. São feitas várias propostas na literatura em relação à escolha dos polímeros.

[5] A EP-A 0 628 085 descreve o uso de copolímeros de anidrido maléico e opcionalmente um segundo monômero, por exemplo, estireno, isobuteno ou acetato de vinila, os copolímeros sendo reagidos com álcoois alcoxilados antes do uso para recurtimento e aplicação de cargas, aditivos.

[6] A EP 1 087 021 descreve o uso de copolímeros que são preparados partindo de um componente monômero hidrofílico, tais como, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida ou anidrido maléico e um componente monômero hidrófobo, tal como, por exemplo, acrilato de C₈-C₂₂-alquila ou metacrilato de C₈-C₂₂-alquila e que são neutralizados. Os copolímeros são usados como o componente em composições para o tratamento de couro que contêm polissiloxano. No entanto, é observado que os couros produzidos com as composições para o tratamento de couro apresentadas na EP 1 087 021 têm em alguns casos faltas de homogeneidades relacionadas à difusão na distribuição de gordura e, portanto um tingimento irregular. Além disso, alguns dos couros produzidos de acordo com a EP 1 087 021 têm uma tendência a apresentar um caráter de grão solto ou um caráter de pele dupla.

[7] Foi um objetivo fornecer um processo para a produção de couro que evita as desvantagens descritas acima. Foi, além disso, o objetivo fornecer auxiliares adequados com os quais os couros podem ser produzidos. Finalmente, foi o objetivo fornecer couros que têm uma tendência muito pequena a formar manchas de silicone ou de gordura.

[8] Consequentemente, foi descoberto o processo definido no

início, que também foi citado como o processo de acordo a invenção no contexto da presente invenção.

[9] Para realizar a produção de acordo com a invenção de couro, peles, peles decapadas ou produtos semiacabados são usualmente usados como materiais de partida.

[10] Para a realização do processo de acordo com a invenção, peles, peles decapadas ou produtos semiacabados são tratados com pelo menos um copolímero que pode ser obtido de preferência por copolimerização de radical livre de

(a) pelo menos um ácido C_3 - C_{10} -carboxílico etilenicamente insaturado ou pelo menos um ácido C_4 - C_{10} -dicarboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido do mesmo, também denominado ácido C_3 - C_{10} -carboxílico etilenicamente insaturado (a) e ácido C_4 - C_{10} -dicarboxílico etilenicamente insaturado (a) ou anidrido (a), respectivamente, em resumo no contexto da presente invenção,

(b) pelo menos um (met)acrilato de um C_3 - C_{10} -alcanol α -ramificado, também denominado comonômero (b) em resumo no contexto da presente invenção,

(c) pelo menos um (met)acrilato de um C_4 - C_{20} -alcanol primário, também denominado comonômero (c) em resumo no contexto da presente invenção.

[11] No contexto da presente invenção, o copolímero (A) mencionado acima também é denominado copolímero de acordo com a invenção.

[12] O copolímero (A) pode ser copolímeros em bloco, copolímeros de enxerto ou de preferência copolímeros aleatórios.

[13] Exemplos de ácidos C_3 - C_{10} -carboxílicos etilenicamente insaturados (a) são de preferência ácidos carboxílicos α , β -insaturados, tais como, por exemplo, ácido (E)- ou (Z)-crotônico e em particular ácido (met)

acrílico.

[14] Exemplos de ácidos C_4 - C_{10} -dicarboxílicos etilenicamente insaturados (a) são ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido metacônico, ácido metilenomalônico, de preferência, ácido itacônico, ácido fumárico e ácido maléico e muito particularmente de preferência ácido maléico.

[15] Exemplos de anidridos (a) são anidrido maléico, anidrido itacônico, anidrido citracônico, anidrido metilenomalônico, de preferência anidrido itacônico e anidrido maléico e muito particularmente de preferência anidrido maléico.

[16] Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero (A) pode compreender dois ou mais ácidos C_3 - C_{10} -carboxílicos etilenicamente insaturados diferentes (a) ou dois ou mais ácidos C_4 - C_{10} -dicarboxílicos etilenicamente insaturados diferentes (a) ou dois ou mais anidridos diferentes (a) incorporados na forma de unidades polimerizadas.

[17] Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero (A) pode compreender um ácido C_3 - C_{10} -carboxílico etilenicamente insaturado (a) e um ácido C_4 - C_{10} -dicarboxílico etilenicamente insaturado (a) ou um anidrido (a) incorporado na forma de unidades polimerizadas.

[18] No entanto, o copolímero (A) de preferência compreende apenas um ácido C_3 - C_{10} -carboxílico etilenicamente insaturado (a) ou um ácido C_4 - C_{10} -dicarboxílico etilenicamente insaturado (a) ou um anidrido (a) incorporado na forma de unidades polimerizadas.

[19] O copolímero (A) além disso compreende pelo menos um comonômero (b) incorporado na forma de unidades polimerizadas. O comonômero (b) é um (met)acrilato de um C_3 - C_{10} -alcanol α -ramificado. No contexto da presente invenção, entende-se os C_3 - C_{10} -alcanóis α -ramificados como significando alcanóis secundários que têm de 3 a 10 átomos de carbono e de preferência alcanóis terciários que têm de 4 a 10 átomos de carbono, que

podem ser cíclicos ou de preferência acíclicos. O termo alcanóis portanto inclui cicloalcanóis. Exemplos de alcanóis secundários que têm de 3 a 10 átomos de carbono são isopropanol, sec-butanol, sec-pentanol (pentan-2-ol), pentan-3-ol, ciclopentanol, ciclohexanol, sec-hexanol (hexan-2-ol), hexan-3-ol, sec-heptanol (heptan-2-ol), heptan-3-ol, sec-decanol e decan-3-ol. Exemplos preferidos são tert-butanol e álcool tert-amílico.

[20] Em uma variante da presente invenção, o copolímero (A) compreende dois ou mais comonômeros diferentes (b) incorporados na forma de unidades polimerizadas.

[21] No entanto, é preferível se o copolímero (A) compreender apenas um comonômero (b) incorporado na forma de unidades polimerizadas.

[22] Os comonômeros (b) particularmente preferidos são (met)acrilato de tert-amila, acrilato de tert-butila e em particular o metacrilato de tert-butila.

[23] O copolímero (A) além disso compreende pelo menos um comonômero (c) incorporado na forma de unidades polimerizadas. O comonômero (c) é um (met)acrilato de um C₄-C₂₀-alcanol primário, de preferência de um C₆-C₁₈-alcanol primário. No contexto da presente invenção, os C₄-C₂₀-alcanóis primários são álcoois de cadeia reta ou de preferência primários ramificados que têm um grupo primário OH. Exemplos de C₄-C₂₀-alcanóis primários são n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol e n-eicosanol. Exemplos de C₄-C₂₀-alcanóis primários ramificados são isobutanol, isopentanol, isohexanol, isooctanol, álcool isoestearílico e álcool isopalmitílico. Exemplos de C₆-C₁₈-alcanóis primários preferidos são álcool 2-etilhexílico, álcool 3-n-propilheptílico, 2-n-propilheptanol, álcool 3-isopropilheptílico, isooctanol, álcool isoestearílico e álcool isopalmitílico.

[24] Em uma modalidade da presente invenção, pelo menos um

comonômero (c) é um (met)acrilato de um C₄-C₂₀-álcool primário β- ou γ- (gama-) ramificado; álcool 2-etilhexílico, 2-n-propilaheptanol, álcool 3-n-propilheptílico e álcool 3-n-isopropilheptílico são muito particularmente preferidos.

[25] Em uma variante da presente invenção, o copolímero (A) compreende dois ou mais comonômeros (c) diferentes incorporados na forma de unidades polimerizadas.

[26] No entanto, é preferível que o copolímero (A) compreenda apenas um comonômero (c) incorporado na forma de unidades polimerizadas.

[27] Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero (A) é um copolímero que pode ser obtido pela copolimerização de

(a) no total desde 5 até 30 % em peso, de preferência desde 10 até 25 % em peso, de ácido C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente insaturado ou de ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado ou de seu anidrido,

(b) no total desde 5 até 30 % em peso, de preferência desde 10 até 20 % em peso, de um (met)acrilato de um C₃-C₁₀-alcanol α-ramificado,

(c) no total desde 40 até 90 % em peso, de preferência desde 55 até 80 % em peso, de um (met)acrilato de um C₄-C₂₀-alcanol primário.

Os dados em % em peso estão baseados na soma de comonômero (b) e comonômero (c) e de ácido C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente insaturado (a) ou de ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado (a) ou anidrido (a) incorporado na forma de unidades polimerizadas.

[28] Em uma modalidade preferida da presente invenção, pelo menos um comonômero (b) é um metacrilato de um C₄-C₁₀-alcanol terciário e pelo menos um comonômero (c) é um acrilato de um C₄-C₂₀-álcool primário β- ou γ-ramificado.

[29] Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero (A) pode compreender um ou mais outros comonômeros (d) incorporados na

forma de unidades polimerizadas. Exemplos de comonômeros (d) adequados são ésteres de vinila de ácidos C_1 - C_{10} -carboxílicos; formiato de vinila, propionato de vinila e em particular acetato de vinila são preferidos. Outros exemplos de comonômeros (d) adequados são vinilaromáticos, tais como, por exemplo, α -metilestireno, para-metilestireno e em particular, estireno. Outros exemplos de comonômeros (d) adequados são C_6 - C_{30} - α -olefinas, por exemplo, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-n- $C_{16}H_{32}$, 1-n- $C_{18}H_{36}$, 1-eicoseno e 1-n-docosanol.

[30] Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero (A) compreende no total até 50 % em peso, de preferência desde 1 até 30 % em peso, de um outro comonômero (d) incorporado na forma de unidades polimerizadas, baseado na soma de comonômero (b) e comonômero (c) e ácido C_3 - C_{10} -carboxílico etilenicamente insaturado (a) ou ácido C_4 - C_{10} -dicarboxílico etilenicamente insaturado (a) ou anidrido (a).

[31] Em uma modalidade preferida da presente invenção, o copolímero (A) compreende o comonômero (d) incorporado na forma de unidades polimerizadas.

[32] Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero (A) tem uma viscosidade dinâmica à temperatura ambiente na faixa de desde 50 até 4000 mPa·s, de preferência na faixa de desde 75 até 2500 mPa·s, determinado de acordo com DIN EN ISO 2555 (viscosímetro Brookfield DV-E, eixo N°. 3 do conjunto de eixos RV, 50 rpm).

[33] Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero (A) é usado como o ácido livre no processo de acordo com a invenção. Em uma outra modalidade em que um anidrido (a) foi escolhido como o comonômero, o comonômero de acordo com a invenção pode ser usado na forma não hidrolisada.

[34] De preferência, o ácido C_3 - C_{10} -carboxílico etilenicamente insaturado (a) incorporado na forma de unidades polimerizadas ou o ácido C_4 -

C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado (a) incorporado na forma de unidades polimerizadas está presente pelo menos na forma parcialmente hidrolisada.

[35] Em uma outra variante preferida da presente invenção, o anidrido do ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado (a) que é incorporado na forma de unidades polimerizadas está presente pelo menos na forma parcialmente hidrolisada e, se apropriado, na forma completamente hidrolisada

[36] Para a neutralização, podem de preferência ser usados, hidróxido e/ou carbonato e/ou carbonato de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, bicarbonato de sódio, bicarbonato de potássio, hidróxido de magnésio, carbonato de magnésio, bicarbonato de cálcio ou bicarbonato de magnésio.

[37] Para hidrólise e, se apropriado, pelo menos neutralização parcial de anidrido (a), de hidróxido e/ou de carbonato e/ou de bicarbonato de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso pode ser usada de preferência. "Neutralização de anidrido (a)" deve ser entendido como significando a neutralização dos grupos carboxila que se formam na hidrólise do anidrido (a) incorporado na forma de unidades polimerizadas.

[38] O processo de acordo com a invenção para a produção de couro pode ser realizado como um processo para precurtimento ou curtimento, em cujo caso ele também é denominado processo de curtimento de acordo com a invenção. O processo de curtimento de acordo com a invenção parte de peles pré tratadas por métodos convencionais, as chamadas peles, de animais tais como, por exemplo, de gado, de porco, de bode ou de veado. Não é importante para o processo de acordo com a invenção se os animais foram mortos por abato de, por exemplo, ou assassinados por caçadores ou morreram de causas naturais. Os métodos convencionais para o

pré tratamento incluem, por exemplo, tratamento com cal, eliminação da cal, maceração e tratamento com ácido e operações mecânicas, por exemplo, retirada das carnes das peles.

[39] O processo de acordo com a invenção pode ser realizado em solução aquosa. As concentrações adequadas de solução são de desde 50 até 250 %.

[40] Para a realização do processo de acordo com a invenção, por exemplo, podem ser adicionados 0,1 até 10 % em peso de copolímero (A), baseado no peso dividido da pele relevante, da pele tratada com ácido ou do produto semi acabado relevante.

[41] O processo de curtimento de acordo com a invenção é realizado em geral de uma maneira tal que um ou mais copolímeros (A) sejam adicionados em uma parte ou em um grande número de partes imediatamente antes ou durante a etapa de curtimento. O processo de curtimento de acordo com a invenção é de preferência realizado a um pH de desde 2,5 até 4, frequentemente sendo observado que o pH aumenta aproximadamente 0,3 até três unidades enquanto que o processo de curtimento de acordo com a invenção está sendo realizado. O pH também pode ser aumentado aproximadamente de 0,3 até três unidades por adição de agentes de basificação.

[42] O processo de curtimento de acordo com a invenção é realizado em geral a temperaturas de desde 10 até 45° C, de preferência de desde 20 até 30° C. Provou-se que era útil uma duração de desde 10 minutos até 12 horas e de uma a três horas são preferidas. O processo de curtimento de acordo com a invenção pode ser realizado em quaisquer recipientes desejados costumeiros em curtimento, por exemplo, por tratamento em barris ou em tambores giratórios.

[43] Em uma variante do processo de curtimento de acordo com a invenção, o copolímero (A) é usado juntamente com um ou mais

preferivelmente um, agentes de curtimento convencionais, por exemplo, com agentes de curtimento de cromo, agentes de curtimento minerais, syntans, agentes de curtimento polímeros ou agentes de curtimento vegetais, como descrito, por exemplo, em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, volume A15, páginas 259 a 282 e em particular na página 268 e seguintes, 5ª. edição (1990), Verlag Chemie Weinheim. A proporção em peso de copolímero (A): agente de curtimento convencional ou soma dos agentes de curtimento convencionais é convenientemente entre 0,01: 1 até 100: 1. Em uma variante vantajosa do processo de acordo com a invenção, são adicionados apenas alguns ppm dos agentes de curtimento convencionais aos copolímeros descritos acima. No entanto, é particularmente vantajoso distribuir com os agentes de curtimento convencionais em mistura.

[44] Em uma variante do processo de curtimento de acordo com a invenção, o copolímero (A) é adicionado em uma porção ou em um grande número de porções antes ou durante o pré curtimento, em uma variante em particular na própria salmoura.

[45] O processo de acordo com a invenção para a produção de couro pode de preferência ser realizado como um processo para o recurtimento de couro usando o copolímero (A), também denominado a seguir processo de recurtimento de acordo com a invenção. O processo de recurtimento de acordo com a invenção parte de produtos semiacabados curtidos convencionalmente, isto é, por exemplo, de produtos semiacabados curtidos com agentes de curtimento de cromo, agentes de curtimento minerais, agentes de curtimento de polímero, aldeídos, syntans ou agentes de curtimento de resina. Para a realização do processo de recurtimento de acordo com a invenção, o copolímero (A) é deixado agir sobre produtos semiacabados.

[46] Em uma variante, é possível partir de produtos semiacabados que foram produzidos pelo processo de curtimento de acordo com a invenção.

[47] O processo de recurtimento de acordo com a invenção pode ser realizado sob condições de outro modo costumeiros. Convenientemente, um ou mais, isto é, por exemplo, são escolhidas de 2 a 6, etapas de tratamento e a lavagem com água pode ser efetuada entre as etapas de tratamento. A temperatura durante as etapas de tratamento individuais está em cada caso na faixa de desde 5 até 60° C, de preferência de desde 20 até 45° C. Convenientemente, são empregadas outras composições habitualmente usadas durante o recurtimento, por exemplo, soluções gordurosas, agentes de recurtimento à base de resina e agentes de recurtimento vegetais, cargas, corante para couro ou emulsificantes.

[48] Um outro aspecto da presente invenção refere-se a couros produzidos pelo processo de curtimento de acordo com a invenção ou pelo processo de recurtimento de acordo com a invenção ou por uma combinação de processo de curtimento de acordo com a invenção e de processo de recurtimento de acordo com a invenção. Os couros de acordo com a invenção são distinguidos por uma qualidade geralmente vantajosa; por exemplo, eles são particularmente moles e rigidamente granulados. Os couros de acordo com a invenção compreendem o copolímero (A) e, se apropriado, corante para couro usado, distribuído particularmente sobre a seção transversal. Além disso, os couros de acordo com a invenção não tendem a formar manchas de gordura.

[49] Um outro aspecto da presente invenção é o uso dos couros de acordo com a invenção para a produção de artigos de vestuário, itens de mobiliário ou peças internas de automóveis. No contexto da presente invenção, artigos de vestuário são, por exemplo, jaquetas, calças compridas, sapatos, cintos ou suspensórios. Em relação à presente invenção, todas as itens de mobiliário que compreendem constituintes de couro podem ser mencionadas sob as itens de mobiliário. Assentos podem ser mencionados para fins de exemplo, tais como, por exemplo, poltronas, cadeiras ou sofás.

Assentos de automóveis, coberturas de volantes de automóveis e coberturas de painéis podem ser mencionados para fins de exemplo como peças internas para automóveis.

[50] Um outro aspecto da presente invenção refere-se a artigos de vestuário que compreendem os couros de acordo com a invenção ou produzidos partindo dos couros de acordo com a invenção. Um outro aspecto da presente invenção refere-se a mobília que compreende os couros de acordo com a invenção ou produzida partindo dos couros de acordo com a invenção. Um outro aspecto da presente invenção refere-se a peças internas de automóveis que compreendem os couros de acordo com a invenção ou produzidas partindo dos couros de acordo com a invenção.

[51] Um outro aspecto da presente invenção refere-se a formulações aquosas, por exemplo, soluções aquosas, dispersões ou em particular emulsões, que compreendem pelo menos um copolímero (A). No contexto da presente invenção, tais formulações aquosas também são citadas resumidamente como formulações aquosas de acordo com a invenção. As formulações aquosas de acordo com a invenção são muito particularmente adequadas para a realização do processo de acordo com a invenção.

[52] Em uma modalidade da presente invenção, as formulações aquosas de acordo com a invenção têm um teor de sólidos na faixa de desde 10 até 85 %, de preferência de desde 20 até 65 %, particularmente de preferência pelo menos 25 %, em peso.

[53] Em uma modalidade da presente invenção, as formulações aquosas de acordo com a invenção têm um pH na faixa de desde 3 até 10, de preferência na faixa de desde 4 até 8.

[54] Um outro aspecto da presente invenção refere-se a copolímeros (A), também denominados copolímeros de acordo com a invenção no contexto da presente invenção. Um copolímero de acordo com a invenção pode ser obtido por copolimerização dos seguintes comonômeros:

(a) pelo menos um ácido C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente insaturado ou pelo menos um ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido do mesmo,

(b) pelo menos um metacrilato de um C₃-C₁₀-alcanol α -ramificado,

(c) pelo menos um acrilato de um C₄-C₂₀-alcanol primário.

[55] Em uma modalidade da presente invenção, pelo menos um comonômero (b) é um metacrilato de um C₄-C₁₀-alcanol terciário.

[56] Em uma modalidade da presente invenção, pelo menos um comonômero (c) é um acrilato de um C₄-C₂₀-álcool primário β - ou γ -ramificado.

[57] Em uma modalidade da presente invenção, pelo menos um comonômero (b) é um metacrilato de um C₄-C₁₀-alcanol terciário e pelo menos um comonômero (c) é um acrilato de um C₄-C₂₀-álcool primário β - ou γ -ramificado.

[58] Em uma modalidade da presente invenção, um copolímero de acordo com a invenção pode ser obtido por copolimerização de

(a) no total desde 5 até 30 % em peso, de preferência desde 10 até 25 % em peso, de ácido C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente insaturado ou de ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado ou de anidrido do mesmo,

(b) no total desde 5 até 30 % em peso, de preferência desde 10 até 20 % em peso, de um metacrilato de um C₃-C₁₀-alcanol α -ramificado,

(c) no total desde 40 até 90 % em peso, de preferência desde 55 até 80 % em peso, de um acrilato de um C₄-C₂₀-alcanol primário.

[59] Os dados em % em peso são baseados na soma de comonômero (b) e comonômero (c) e de ácido C₃-C₁₀-carboxílico (a) etilenicamente insaturado ou de ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico (a) etilenicamente insaturado ou anidrido (a) incorporado na forma de unidades polimerizadas.

[60] Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero de acordo com a invenção pode compreender um ou mais outros comonômeros (d) incorporados na forma de unidades polimerizadas. Exemplos de comonômeros (d) adequados são ésteres de ácidos C_1 - C_{10} -carboxílico; formiato de vinila, propionato de vinila e em particular acetato de vinila são preferidos. Outros exemplos de comonômeros (d) adequados são vinilaromáticos, tais como, por exemplo, α -metilestireno, para-metilestireno e em particular estireno. Outros exemplos de comonômeros (d) adequados são C_6 - C_{30} - α -olefinas, por exemplo, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-n- $C_{16}H_{32}$, 1-n- $C_{18}H_{36}$, 1-eicoseno e 1-n-docosanol.

[61] Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero de acordo com a invenção compreende no total até 50 % em peso, de preferência desde 1 até 30 % em peso, de outro comonômero (d) incorporado na forma de unidades polimerizadas, baseado na soma de comonômero (b) e comonômero (c) e de ácido C_3 - C_{10} -carboxílico (a) etilenicamente insaturado ou ácido C_4 - C_{10} -dicarboxílico (a) etilenicamente insaturado ou anidrido (a).

[62] Em uma modalidade preferida da presente invenção, o copolímero de acordo com a invenção compreende no comonômero (d) incorporado na forma de unidades polimerizadas.

[63] Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero de acordo com a invenção tem, à temperatura ambiente, uma viscosidade dinâmica na faixa de desde 50 até 4000 mPa·s, de preferência na faixa de desde 75 até 2500 mPa·s, determinado de acordo com DIN EN ISO 2555.

[64] O copolímero de acordo com a invenção pode ser um copolímero em bloco, um copolímero de enxerto ou de preferência um copolímero aleatório.

[65] Em uma modalidade da presente invenção, o ácido C_3 - C_{10} -carboxílico (a) etilenicamente insaturado incorporado na forma de unidades polimerizadas ou o ácido C_4 - C_{10} -dicarboxílico (a) etilenicamente insaturado

incorporado na forma de unidades polimerizadas está presente pelo menos na forma parcialmente neutralizada.

[66] Em uma modalidade da presente invenção, o anidrido do ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico (a) etilenicamente insaturado que é incorporado na forma de unidades polimerizadas está presente pelo menos na forma parcialmente hidrolisada e, se apropriado, na forma parcialmente neutralizada.

[67] Outras propriedades de copolímero (A) ou de copolímero de acordo com a invenção são descritas acima.

[68] Os copolímeros de acordo com a invenção são particularmente adequados para a realização do processo de acordo com a invenção.

[69] Um outro aspecto da presente invenção refere-se a um processo para a preparação de copolímeros de acordo com a invenção, também denominado processo para a preparação de acordo com a invenção no contexto da presente invenção. Para a realização do processo para a preparação de acordo com a invenção, é possível adotar um procedimento em que os seguintes são sujeitos a polimerização de radical livre um com o outro:

(a) pelo menos um ácido etilenicamente insaturado C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente insaturado ou pelo menos um ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido do mesmo,

(b) pelo menos um metacrilato de um C₃-C₁₀-alcanol α -ramificado,

(c) pelo menos um acrilato de um C₄-C₂₀-alcanol primário.

[70] Em uma modalidade da presente invenção, é adotado um procedimento em que os seguintes são sujeitos a polimerização de radical livre um com o outro:

(a) no total desde 5 até 30 % em peso, de preferência desde 10 até 25 % em peso, de ácido C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente insaturado ou de ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado ou de seu anidrido,

(b) no total desde 5 até 30 % em peso, de preferência desde 10

até 20 % em peso, de um metacrilato de um C₃-C₁₀-alcanol α -ramificado,

(c) no total desde 40 até 90 % em peso, de preferência desde 55 até 80 % em peso, de um acrilato de um C₄-C₂₀-alcanol primário.

[71] Os dados em % em peso são baseados na soma de comonômero (b) e de comonômero (c) e de ácido C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente insaturado (a) ou de ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico (a) etilenicamente insaturado ou de anidrido (a) incorporado na forma de unidades polimerizadas.

[72] Em relação ao comonômero (d) que, se apropriado, precisa ser incorporado na forma de unidades polimerizadas, as afirmações feitas acima podem ser aplicadas.

[73] O processo para a preparação de acordo com a invenção pode ser realizado como uma polimerização em solução ou como uma polimerização em massa. No entanto, é particularmente preferível realizar o processo para a preparação de acordo com a invenção como uma polimerização em emulsão e em uma variante especial também como uma copolimerização em miniemulsão.

[74] A seguir, o termo polimerização em emulsão é usado mesmo quando for empregado um grande número de comonômeros. A seguir, o termo polimerização em emulsão portanto também compreende copolimerizações em emulsão.

[75] É possível escolher vários procedimentos de polimerização em emulsão para a preparação de copolímero de acordo com a invenção, por exemplo, um processo em batelada (descontínuo) ou semicontínuo ou processos completamente contínuos, tais como processos de alimentação.

[76] Os chamados procedimentos semente, como descrito, por exemplo, na EP 0 810 831, também são adequados. Os copolímeros de acordo com a invenção que tenham uma distribuição de diâmetro da partícula particularmente facilmente reproduzível podem ser produzidos pelo

procedimento semente.

[77] A copolimerização é habitualmente efetuada usando-se pelo menos um iniciador. Pelo menos um iniciador pode ser um peróxido. Exemplos de peróxidos adequados são peroxodissulfatos de metal alcalino tais como, por exemplo, peroxodissulfato de sódio, peroxodissulfato de amônio, peróxido de hidrogênio, peróxidos orgânicos, tais como peróxido de diacetila, peróxido de di-tert-butila, peróxido de diamila, peróxido de dioctanoíla, peróxido de didecanoíla, peróxido de dilauroíla, peróxido de dibenzoíla, peróxido de bis (o-toluíla), peróxido de succinila, peracetato de tert-butila, permaleato de tert-butila, perisobutirato de tert-butila, perpivalato de tert-butila, peroctanoato de tert-butila, perneodecanoato de tert-butila, perbenzoato de tert-butila, peróxido di-tert-butila, hidroperóxido de tert-butila, hidroperóxido de cumila, peróxi-2-etilhexanoato de tert-butila e peroxidicarbamato de diisopropila. Compostos azo, tais como, por exemplo, azobisisobutironitrila, dicloridrato de azobis (2-amidopropano) e 2, 2'-azobis (2-metilbutironitrila) também são adequados.

[78] Os iniciadores redox são similarmente adequados, por exemplo, compreendendo peróxidos e composto de enxofre oxidável. Os sistemas que compreendem bissulfito de acetona e peróxido orgânico, tal como tert-C₄H₉-OOH, Na₂S₂O₅ (sulfito de sódio) e peróxido orgânico, tal como tert-C₄H₉-OOH ou HO-CH₂SO₂Na e peróxido orgânico, tal como tert-C₄H₉-OOH, são muito particularmente preferidos. Os sistemas tais como, por exemplo, ácido ascórbico / H₂O₂ também são particularmente preferidos.

[79] Os sais peroxídicos, por exemplo, sais de metal alcalino de peroxodissulfato, em particular, K₂S₂O₈ e Na₂S₂O₈, são muito particularmente adequados.

[80] Temperaturas na faixa de desde 20 até 105° C, de preferência desde 55 até 100° C, podem ser escolhidas como a temperatura para a polimerização ou como a temperatura em que é realizado o processo para a

preparação de acordo com a invenção. A temperatura escolhida é dependente da característica de decomposição do iniciador usado ou dos iniciadores usados.

[81] As temperaturas na faixa de desde 10 até 105° C, de preferência de desde 20 até 50° C, podem ser escolhidas como a temperatura em que é realizada a neutralização subsequente.

[82] As condições de pressão em geral não são críticas e, por exemplo, pressões na faixa de desde a pressão atmosférica até 10 bar são adequadas.

[83] É possível usar pelo menos um emulsificante que pode ser aniônico, catiônico ou não iônico.

[84] Os emulsificantes não iônicos costumeiros são, por exemplo, mono-, di- e trialquilfenóis etoxilados (grau de etoxilação: 3 a 50, radical alquila: C₄-C₁₂) e álcoois graxos etoxilados (grau de etoxilação: 3 a 80; radical alquila: C₈-C₃₆). Exemplos são as marcas Lutensol® da BASF Aktiengesellschaft e as marcas Triton® da Union Carbide.

[85] Os emulsificantes aniônicos costumeiros são, por exemplo, sais de metal alcalino e de amônio de alquil sulfatos (radical alquila: C₈ a C₁₂), de monoésteres de ácido sulfúrico de alcanóis etoxilados (grau de etoxilação: 4 A 30, radical alquila: C₁₂-C₁₈) e de alquilfenóis etoxilados (grau de etoxilação: 3 a 50, radical alquila: C₄-C₁₂), de ácidos alcanossulfônicos (radical alquila: C₁₂-C₁₈) e de ácidos alquilarilsulfônico (radical alquila: C₉-C₁₈).

[86] Os emulsificantes catiônicos adequados são como regra sais de amônio primários, secundários, terciários ou quaternários que tenham um radical C₆-C₁₈-alquila, C₆-C₁₈-aralquila ou heterocíclico, sais de alcanolamônio, sais de piridínio, sais de imidazolínio, sais de oxazolínio, sais de morfolínio, sais de tiazolínio e sais de óxidos de amina, sais de quinolínio, sais de isoquinolínio, sais de tropílio, sais de sulfônio e sais de fosfônio.

Acetato de dodecilamônio ou o cloridrato correspondente, os cloretos ou os acetato desde vários ésteres de ácido 2-(N, N, N-trimetilamônio) etilparafínico, cloreto de N-cetilpiridínio, sulfato de N-laurilpiridínio e brometo de N-cetil-N, N, N-trimetilamônio, brometo de N-dodecil-N, N, N-trimetilamônio, cloreto de N, N-diestearil-N, N-dimetilamônio e o tensoativo Gemini tensoativo dibrometo de N, N'-(laurildimetil) etilenodiamina podem ser mencionados para fins de exemplo. Numerosos outros exemplos aparecem em H. Stache, *Tensid-Taschenbuch*, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1981, e em McCutcheon's, *Emulsifiers & Detergents*, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

[87] Evidentemente, outros aditivos que são costumeiros em polimerização em emulsão podem ser adicionados à mistura da reação, por exemplo, glicóis, polietileno glicóis, colóides protetores e reguladores de tampão / pH.

[88] Por exemplo, pode ser escolhida uma duração na faixa de desde 30 minutos até 12 horas, de preferência desde 2 até 5 horas, como a duração para a polimerização em emulsão.

[89] Depois da copolimerização real, pode ser efetuada a desodorização, por exemplo, pela adição de iniciador que é idêntico ou diferentes do iniciador usado na copolimerização real.

[90] Em uma modalidade da presente invenção, a copolimerização ocorre substancialmente completamente. A composição de copolímeros de acordo com a invenção não difere mensuravelmente da composição dos comonômeros.

[91] Em uma modalidade da presente invenção, o processo de acordo com a invenção é realizado à maneira de um processo em um único estágio. No contexto da presente invenção, deve se entender que o processo em um estágio significa, por exemplo, processos e batelada e processos de alimentação em que uma proporção dos comonômeros pode ser considerada

inicialmente e proporções dos comonômeros são adicionadas durante a copolimerização (alimentação), a composição da alimentação em relação aos comonômeros permanecendo substancialmente constante durante a copolimerização.

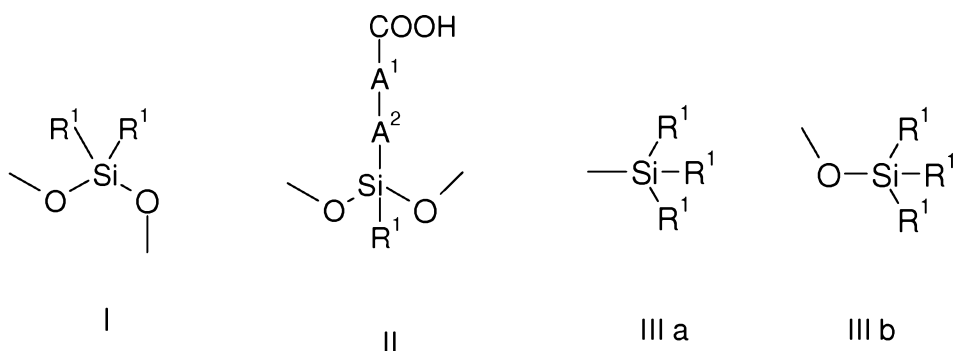
[92] Em uma outra modalidade da presente invenção, o processo de acordo com a invenção é realizado da maneira de um procedimento em etapas. No contexto da presente invenção, isto precisa ser entendido como significando processos com alimentação contínua ou em batelada em que a composição da alimentação varia durante a polimerização em emulsão.

[93] Os copolímeros de acordo com a invenção que são preparados pelo processo de acordo com a invenção são habitualmente obtidos na forma de dispersões aquosas que – como mencionado acima– são similarmente um assunto da presente invenção e do qual os copolímeros de acordo com a invenção podem ser isolados por métodos por si conhecidos, tais como, por exemplo, a remoção de água, por exemplo, por evaporação ou filtração.

[94] A presente invenção além disso refere-se a formulações aquosas que, além do copolímero de acordo com a invenção, compreendem pelo menos um composto de silicone (B).

[95] Em uma modalidade da presente invenção, o composto de silicone (B) é um polissiloxano que tem um ou mais grupos carboxila por molécula.

[96] Em uma modalidade, os polissiloxanos que têm um ou mais grupos carboxila por molécula são aqueles que têm elementos estruturais de fórmulas I e II e opcionalmente elementos estruturais III a e/ou III b.



[97] Os elementos estruturais projetados acima estão dispostos em cada caso de modo que sejam formadas cadeias Si-O-Si-O. A formação de grupos Si-Si é teoricamente possível porém representa um papel de pouca importância na maioria dos casos.

[98] Nas fórmulas I, II, III a e III b, as variáveis são definidas como a seguir:

R^1 é idêntico ou diferente e, independentemente um do outro, é hidrogênio, hidroxila, C_1 - C_4 -alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila e tert-butila; em particular metila; C_6 - C_{14} -arila, por exemplo, fenila, 1-naftila, 2-naftila, 1-antrila, 2-antrila, 9-antrila, 1-fenantrila, 2-fenantrila, 3-fenantrila, 4-fenantrila e 9-fenantrila, de preferência fenila, 1-naftila e 2-naftila, particularmente de preferência fenila;

C_1 - C_4 -alcóxi, tais como metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi, n-butóxi, isobutóxi, sec-butóxi, tert-butóxi;

amino, mono- C_1 - C_4 -alquilamino, por exemplo, $-NHCH_3$, $-NHC_2H_5$, $-NH(CH_2)_2CH_3$,

$-NH(CH_2)_3CH_3$, $-NH-CH(CH_3)_2$, $NHC(CH_3)_3$;

di- C_1 - C_4 -alquilamino, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$, $-N(CH_3)(C_2H_5)$, $-N[(CH_2)_2CH_3]_2$, $-N(CH_3)CH(CH_3)_2$,

ou A^2-A^1-COOH .

[99] Em uma modalidade preferida da presente invenção, todos os R^1 são idênticos e são em cada caso metila.

[100] Em uma outra modalidade preferida, os elementos estruturais I são em cada caso idênticos, em I em cada caso um R^1 sendo metila e o outro R^1 sendo fenila.

[101] Em uma modalidade da presente invenção os elementos estruturais de fórmula III a são selecionados dos grupos a seguir: $Si(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_2C_6H_5$, $Si(CH_3)_2OH$, $Si(CH_3)C_6H_5OH$.

[102] Em uma modalidade da presente invenção, em cada caso dois

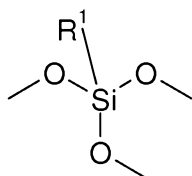
R^1 são idênticos nos elementos estruturais de fórmula III a ou III b e são selecionados entre CH_3 e C_6H_5 e o terceiro R^1 é A^2-A^1-COOH .

[103] A^1 é idêntico ou diferente e é C_5-C_{25} -alquilenos linear ou ramificado, não substituído ou substituído por um ou mais C_1-C_4 -alquila ou fenila, por exemplo, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_9-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-(CH_2)_{11}-$, $-(CH_2)_{12}-$, $-(CH_2)_{13}-$, $-(CH_2)_{14}-$, $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$; $-CH(C_6H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$; de preferência $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_9-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-(CH_2)_{11}-$, $-(CH_2)_{12}-$, sendo possível que C_5-C_{25} -alquilenos seja interrompido por 1 a 8 átomos de O não diretamente ligados entre si.

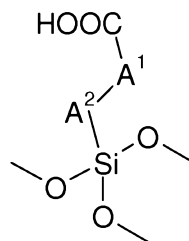
[104] A^2 é uma ligação direta,
 oxigênio,
 um grupo amino de fórmula $-NR^2-$
 um grupo carbonila,
 um grupo amido de fórmula $-NR^2-CO-$ ou $-CO-NR^2-$ ou
 um grupo éster de fórmula $CO-O$ ou $O-CO$;
 R^2 é idêntico ou diferente e, independentemente um do outro, é selecionado entre

hidrogênio, C_1-C_4 -alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila e tert-butila.

[105] Os polissiloxanos que compreendem os elementos estruturais de fórmula gerais I, II e opcionalmente III a e/ou III b podem ser lineares ou podem ter uma estrutura cíclica ou ramificada. Os polissiloxanos ramificados que compreendem os elementos estruturais I, II e opcionalmente III a e/ou III b geralmente compreendem adicionalmente os elementos estruturais, por exemplo, de fórmula IV a ou IV b



IV a



IV b

em que as variáveis são definidas como acima. Os polissiloxanos cíclicos de cadeia reta que compreendem os elementos estruturais de fórmulas gerais I, II habitualmente não compreendem elementos estruturais das fórmulas III a e III b.

[106] Os elementos estruturais I, II, opcionalmente IV a e IV b podem ser distribuídos alternadamente, em bloco e de preferência desordenadamente em moléculas de polissiloxano que contenham grupos carboxila.

[107] Em uma modalidade da presente invenção, os polissiloxanos que tenham um ou mais grupos carboxila por molécula compreendem na faixa de desde 1 até 50, de preferência desde 2 até 25, particularmente de preferência em média desde 2,5 até 15, grupos carboxila por molécula.

[108] Em uma modalidade da presente invenção, o peso molecular M_w de polissiloxanos que têm uma ou mais grupos carboxila por molécula está na faixa de desde 5000 g até 150 000 g/mol, de preferência desde 10 000 até 100 000 g/mol.

[109] A determinação do peso molecular pode ser realizada por métodos conhecidos pela pessoa perita na técnica, por exemplo, por métodos de difusão da luz ou determinações da viscosidade.

[110] Em uma modalidade da presente invenção, os ou pelo menos uma certa proporção, por exemplo, a terça parte ou a metade, dos grupos carboxila nos polissiloxanos que tenham um ou mais grupos carboxila por molécula são neutralizados. Por exemplo, os sais básicos, tais como

hidróxidos ou carbonatos de metais alcalinos, tais como, por exemplo, Na ou K, são adequados para a neutralização. Amônia, alquilaminas, tais como, por exemplo, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilenodiamina, alcanolaminas, tais como, por exemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metiletanolamina, N-metildietanolamina ou N-(n-butil)-dietanolamina, são além disso adequadas para a neutralização.

[111] Um outro tipo de compostos de silicone (B) adequados compreende polissiloxanos que não tenham grupos carboxila. Tais polissiloxanos, que também são denominados polissiloxanos livres de grupos carboxila no contexto da presente invenção, geralmente compreendem os elementos estruturais das fórmulas I, opcionalmente III a, III b e IV a designadas acima, as variáveis sendo definidas como acima. Os polissiloxanos usados de acordo com a invenção e livres de grupos carboxila são de preferência compostos dos elementos estruturais das fórmulas I, opcionalmente III a, III b e IV a designadas acima.

[112] Os polissiloxanos usados particularmente de preferência que são livres de grupos carboxila são os poli (dimetil) siloxanos e os poli (fenilmetil) siloxanos.

[113] Os polissiloxanos que são livres de grupos carboxila e que compreendem os elementos estruturais de fórmulas gerais I e opcionalmente III a, III b e IV a podem ser uma estrutura linear ou podem ter uma estrutura cíclica ou ramificada. Os polissiloxanos ramificados que são livres de grupos carboxila e que compreendem os elementos estruturais I e opcionalmente III a e/ou III b de modo geral adicionalmente compreendem os elementos estruturais, por exemplo, de fórmula IV a. Os polissiloxanos cíclicos de cadeia reta que são livres de grupos carboxila e que compreendem os elementos estruturais de fórmula geral I habitualmente não compreendem elementos estruturais de fórmulas III a e III b.

[114] Em uma modalidade preferida da presente invenção, todos os R^1 em polissiloxanos livres de grupos carboxila são idênticos e são em cada caso metila.

[115] Em uma outra modalidade preferida, os elementos estruturais I nos polissiloxanos livres de grupos carboxila são em cada caso idênticos, em I em cada caso um R^1 sendo metila e o outro R^1 sendo fenila.

[116] Em uma modalidade da presente invenção, os elementos estruturais de fórmula III a em polissiloxanos livres de grupos carboxila são selecionados dos grupos a seguir: $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

[117] Habitualmente, o peso molecular M_w dos polissiloxanos que são usados de acordo com a invenção e que são livre de grupos carboxila e têm os elementos estruturais I, II, opcionalmente III a, III b e IV a está na faixa de desde 500 g até 150 000 g/mol, de preferência até 10 000 g/mol.

[118] Em uma modalidade da presente invenção, as formulações de acordo com a invenção compreendem desde 0,1 até 30 % em peso, de preferência desde 0,5 até 15 % em peso, de composto de silicone (B), em particular de pelo menos 1 % em peso.

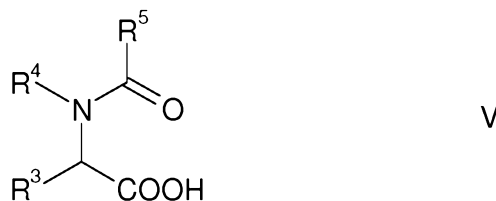
[119] Em uma modalidade especial da presente invenção, as formulações de acordo com a invenção compreendem desde 1 até 20 % em peso, de preferência desde 2 até 10 % em peso, de polissiloxano que tem um ou mais grupos carboxila por molécula.

[120] As formulações aquosas de acordo com a invenção podem compreender um ou mais emulsificantes (C), por exemplo, desde 0,5 até 25 % em peso, de preferência desde 1 até 10 % em peso, de um ou mais emulsificantes (C), baseados na formulação aquosa de acordo com a invenção.

[121] Em princípio, todos os compostos que são tensoativos em sistemas aquosos e que podem ser não iônicos, aniônicos, catiônicos ou

zwitteriônicos podem ser usados como emulsificantes.

[122] Os emulsificantes particularmente adequados são derivados de amino ácido N-acilados, por exemplo, de fórmula V



em que as variáveis são definidas como a seguir:

R^3 é hidrogênio,

C_1 - C_4 -alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila e tert-butila, em particular metila;

C_6 - C_{14} -arila, por exemplo, fenila, 1-naftila, 2-naftila, 1-antrila, 2-antrila, 9-antrila, 1-fenantrila, 2-fenantrila, 3-fenantrila, 4-fenantrila e 9-fenantrila, de preferência fenila, 1-naftila e 2-naftila, particularmente de preferência fenila;

R^4 é C_1 - C_4 -alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila e tert-butila; em particular metila.

[123] O grupo CO-R^5 é habitualmente derivado de ácidos graxos saturados e insaturados. Os ácidos graxos saturados precisam ser entendidos como significando ácidos carboxílicos que têm grupos C_9 - C_{20} -alquila, que podem ser lineares ou ramificados, substituídos ou não substituídos. R^5 pode ser, por exemplo: n-nonila, n-decila, n-dodecila, n-tetradecila, n-pentadecila, n-octadecila ou n-eicosila.

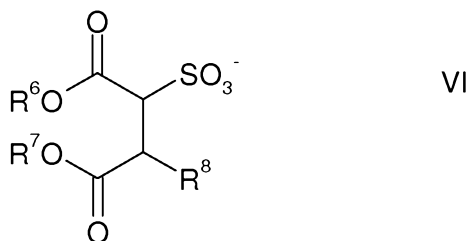
[124] CO-R^5 pode ser derivado de um ácido graxo não saturado que tem de 9 a 20 átomos de carbono e uma a 5 duplas ligações C-C, sendo possível que as duplas ligações C-C sejam, por exemplo, isoladas ou alílicas, por exemplo, o radical acila do ácido linoléico, do ácido linolênico e muito particularmente de preferência de ácido oléico.

[125] Em uma modalidade da presente invenção, todos ou pelo menos uma certa proporção, por exemplo, a terça parte ou a metade, dos

grupos carboxila nos derivados de amino ácido N-acilados usados como emulsificantes estejam neutralizados. Por exemplo, sais básicos, tais como hidróxidos ou carbonatos dos metais alcalinos, tais como, por exemplo, Na ou K, são adequados para a neutralização. Amônia, alquilaminas, tais como, por exemplo, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilenodiamina e muito particularmente alcanolaminas, tais como, por exemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metiletanolamina, N-metildietanolamina ou N-(n-butil) dietanolamina, são além disso adequadas para a neutralização.

[126] N-Oleilsarcosina, N-estearilsarcosina, N-lauroilsarcosina e N-isononanoilsarcosina e os respectivos sais de sódio, sais de etanolamônio, sais de dietanolamônio e sais de N-metildietanolamônio podem ser mencionados como exemplos representativos para os compostos de fórmula V.

[127] Outros emulsificantes particularmente (C) adequados são sulfitos orgânicos, em particular aqueles de fórmula geral VI



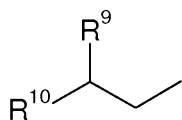
em que as variáveis são definidas como a seguir:

R^6 , R^7 são idênticos ou de preferência diferentes e são selecionados entre

hidrogênio,

C_1 - C_{30} -alquila, ramificado ou de cadeia reta, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, tert-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1, 2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, n-heptila, isoheptila, n-octila, n-nonila, n-decila, n-undecila, n-dodecila, n-tridecila, n-tetradecila, n-hexadecila, n-octadecila, n-eicosila, de preferência radicais de fórmula VI a que são ramificados na

posição β



VI a

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{-O-R}^{11}$ ou $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_x\text{-O-R}^{11}$, em que x é um número inteiro na faixa de desde 1 até 20,

$\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -arila, por exemplo, fenila, 1-naftila, 2-naftila, 1-antrila, 2-antrila, 9-antrila, 1-fenantrila, 2-fenantrila, 3-fenantrila, 4-fenantrila e 9-fenantrila, de preferência fenila, 1- naftila e 2-naftila, particularmente de preferência fenila;

R^8 é selecionado entre $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, tert-butila e em particular hidrogênio;

R^9 , R^{10} são idênticos ou de preferência diferentes e são selecionados entre $\text{C}_1\text{-C}_{27}$ -alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, tert-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1, 2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, n-heptila, isoheptila, n-octila, n-nonila, n-decila, n-undecila, n-dodecila, n-tridecila, n-tetradecila, n-hexadecila, n-octadecila, n-eicosila;

a soma dos átomos de carbono de R^9 e R^{10} não sendo mais do que 30, De preferência, R^9 tem dois átomos de carbono mais do que R^{10} ; por exemplo, as combinações

$\text{R}^9 = \text{n-undecila}$ e $\text{R}^{10} = \text{n-nonila}$,

$\text{R}^9 = \text{n-dodecila}$ e $\text{R}^{10} = \text{n-decila}$,

$\text{R}^9 = \text{n-tridecila}$ e $\text{R}^{10} = \text{n-undecila}$,

$\text{R}^9 = \text{n-tetradecila}$ e $\text{R}^{10} = \text{n-dodecila}$,

$\text{R}^9 = \text{n-pentadecila}$ e $\text{R}^{10} = \text{n-tridecila}$

são particularmente preferidos.

[128] R^{11} é selecionado entre $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, tert-butila,

fenila, orto-tolila, meta-tolila, para-tolila
e em particular hidrogênio.

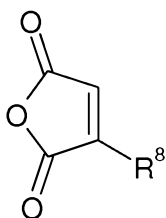
[129] Em uma modalidade preferida da presente invenção, exatamente um dos radicais R^6 e R^7 é hidrogênio e o outro radical é selecionado entre C_1 - C_{30} -alquila.

[130] Em uma modalidade particularmente preferida da presente invenção, uma mistura de um grande número de compostos de fórmula VI, que possam, por exemplo, diferir pelo fato de que R^6 é hidrogênio e R^7 é selecionado entre C_1 - C_{30} -alquila no primeiro composto de fórmula VI e R^7 é hidrogênio e R^6 é selecionado entre C_1 - C_{30} -alquila no segundo, é escolhido como emulsificante (C).

[131] Em uma modalidade da presente invenção, todos ou pelo menos uma certa proporção, por exemplo, uma terça parte ou a metade, dos grupos sulfonila nos compostos de fórmula geral VI que são usados como emulsificantes (C) são neutralizados.

[132] Por exemplo, sais básicos, tais como hidróxidos ou carbonatos dos metais alcalinos, tais como, por exemplo, Na ou K, são adequados para a neutralização. Amônia, alquilaminas, tais como, por exemplo, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilenodiamina e muito particularmente alcanolaminas, tais como, por exemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-etanolamina, N-metildietanolamina ou N-(n-butil) dietanolamina, são além disso adequadas para a neutralização.

[133] A preparação de compostos de fórmula VI é conhecida por si e estão descrita na WO 01/68584. Esta é efetuada, por exemplo, por mono- ou diesterificação de anidridos dicarboxílicos de fórmula geral VII

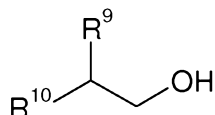


VII

com os álcoois correspondentes que podem não estar presentes na forma pura, seguido por uma reação com dissulfito.

[134] Em vez de um composto de fórmula VI puro, é possível usar misturas de diferentes compostos que contenham enxofre como emulsificante. Por exemplo, é possível usar a mistura conhecida como oxo oil 135 ou oxo thick oil 135 (WO 01/68584) para a esterificação.

[135] Em uma modalidade da presente invenção, as formulações usadas no processo de acordo com a invenção podem compreender até 40 % em peso, de preferência até 20 % em peso, baseado na formulação, de pelo menos um álcool de fórmula VIII



VIII

as variáveis R⁹ e R¹⁰ sendo definidas acima na fórmula VIII.

[136] Em uma modalidade da presente invenção, as formulações usadas no processo de acordo com a invenção podem compreender até 50 % em peso, de preferência até 30 % em peso, baseado na formulação, de pelo menos um composto de fórmula VIII.

[137] Em uma modalidade preferida da presente invenção, as formulações usadas no processo de acordo com a invenção podem compreender até 40 % em peso, particularmente de preferência até 20 % em peso, de misturas que compreendem pelo menos um álcool de fórmula geral VIII; oxo oil 135 e oxo oil 13 podem ser mencionados para fins de exemplo para tais misturas.

[138] Outros emulsificantes particularmente adequados (C) são fosfatos de alcanóis alcoxilados e em particular etoxilados (radical alquila

C_{12} - C_{30} , de preferência C_{16} - C_{20} , grau de alcoxilação, de preferência grau de etoxilação, de 2 a 10, de preferência de 3 a 5) e fosfatos de alquenóis alcoxilados e em particular etoxilados (radical alquenila C_{12} - C_{30} , de preferência C_{14} - C_{20} , que tenham uma a três duplas ligações C-C, grau de alcoxilação, de preferência grau de etoxilação, de desde 2 até 10, de preferência de 3 a 5). Os fosfatos alcoxilados e em particular etoxilados alcanóis ou alquenóis podem ser parcialmente ou completamente neutralizados, por exemplo, com um composto de metal alcalino básico, em particular com hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio.

[139] Exemplos preferidos de C_{12} - C_{30} -alquila são n- C_{12} - C_{30} -alquila, em particular laurila (n- $C_{12}H_{25}$), miristila (n- $C_{14}H_{29}$), palmitila (n- $C_{16}H_{33}$) e estearila (n- $C_{18}H_{37}$). Exemplos preferidos de C_{12} - C_{30} -alquenila são cis-octadec-9-enila, cis, cis-octadeca-9, 12-dienila e todo-cis-octadeca-9, 12, 15-trienila.

[140] Em uma modalidade da presente invenção, a formulação aquosa de acordo com a invenção compreende pelo menos um outro composto hidrófobo (D). Pelo menos um composto hidrófobo (D) é um composto à base de carbono, por exemplo, cera natural ou de preferência sintética, óleo sintético natural ou de preferência sintético ou gordura natural ou de preferência sintética.

[141] Cera de abelha, cera de cortiça, ceras montan ou cera de carnaúba podem ser mencionadas como exemplos de ceras naturais.

[142] Ceras de polietileno ou ceras de copolímero de etileno, como podem ser obtidas, por exemplo, por polimerização de radical livre de etileno ou copolimerização de radical livre de etileno, por exemplo, com ácido (met)acrílico ou por catálise de Ziegler-Natta, podem ser mencionadas como exemplos de ceras sintéticas. Além disso, podem ser mencionadas as ceras de poliisobutileno. Além disso, podem ser mencionadas misturas de parafinas; estas devem ser entendidas como significando misturas de hidrocarbonetos

que tenham 12 ou mais átomos de carbono e habitualmente têm um ponto de fusão na faixa de desde 25 até 45° C. Tais misturas de parafinas podem ocorrer, por exemplo, em refinarias ou craqueadores e são conhecidas da pessoa perita na técnica como cera solta e ceras de sasol. As ceras de éster montan são um outro exemplo de ceras sintéticas.

[143] Os triglicerídeos que são líquidos à temperatura ambiente, por exemplo, óleo de peixe, óleo de pé de boi, óleo de oliva, óleo de semente de algodão, óleo de mamona, óleo de girassol e óleo de amendoim, podem ser mencionados como exemplos de óleos naturais.

[144] Óleo branco, parafina líquida, parafinas funcionalizadas, tais como, por exemplo, parafinas cloradas ou sulfocloradas ou polialquilenoglicóis, tais como, por exemplo, polietileno glicol, podem ser mencionados como exemplos de óleos sintéticos.

[145] Os triglicerídeos naturais que são sólidos à temperatura ambiente, tais como, por exemplo, lanolina, cera shellac e misturas das mesmas, podem ser mencionados como exemplos de gorduras naturais.

[146] De acordo com a invenção, podem ser usados aproximadamente 10 a 70, de preferência desde 20 até 40, % em peso de um ou mais outro(s) composto(s) hidrófobo(s) (D), baseado na formulação.

[147] Em uma modalidade da presente invenção, a formulação aquosa de acordo com a invenção compreende

na faixa de desde 1 até 80 % em peso, de preferência desde 5 até 60 % em peso, de copolímero (A),

na faixa de desde 0,1 até 30 % em peso, de preferência desde 0,5 até 15 % em peso, de composto de silicone (B), em particular pelo menos 1 % em peso,

na faixa de desde 0,5 até 25 % em peso, de preferência desde 1 até 10 % em peso, de emulsificante (C),

na faixa de desde um total de 10 até 70, de preferência desde

20 até 40, % em peso de outro (s) composto (s) hidrófobo (s) (D),

os dados em % em peso estando baseados em cada caso na formulação aquosa total de acordo com a invenção.

[148] As formulações aquosas de acordo com a invenção são particularmente adequadas para a produção de couro. O couro produzido com a ajuda de formulações aquosas de acordo com a invenção é distinguido por características de desempenho vantajoso global, em particular uma tendência particularmente pequena de formar não homogeneidades relacionadas à difusão na distribuição da gordura. O tingimento de couros de acordo com a invenção é particularmente uniforme. Além disso, eles não apresentam tendência mensurável a um caráter de grão solto ou a um caráter de pele dupla.

[149] A presente invenção além disso se refere a um processo para a preparação das formulações aquosas de acordo com a invenção, também denominado a seguir processo para a preparação de acordo com a invenção. O processo para a preparação de acordo com a invenção pode ser realizado em geral de uma maneira tal que os componentes copolímero (A), composto de silicone (B), se apropriado, emulsificante (s) (C) e, se apropriado, outro (s) composto (s) hidrófobo (s) (D) e, se apropriado, álcool de fórmula VIII são misturados entre si. A sequência de adição dos componentes individuais de modo geral não é crítica. A misturação pode ser efetuada, por exemplo, por simples agitação dos componentes, por exemplo, usando um misturador ou um agitador Ultra-Turrax. Em alguns casos, é efetuada uma homogeneização adicional, por exemplo, usando-se um homogenizador “gap”. As formulações de acordo com a invenção que têm um prazo de validade particularmente longo são obtidas se for realizada pelo menos uma homogeneização adicional.

[150] A presente invenção além disso se refere ao uso de copolímeros de acordo com a invenção para a preparação de formulações aquosas, selecionadas entre emulsões ou dispersões, de compostos de silicone

(B). A presente invenção além disso se refere a um processo para a preparação de formulações aquosas, selecionadas entre emulsões ou dispersões, de compostos de silicone (B) com o uso de copolímeros de acordo com a invenção.

[151] As formulações de acordo com a invenção podem compreender um emulsificante. Exemplos de emulsificantes adequados são mencionados acima.

[152] Em uma variante da presente invenção, até um máximo de 2 % em peso de um outro emulsificante, baseado na emulsão aquosa ou dispersão total, são usados para a realização do processo de acordo com a invenção mencionado acima. Em uma outra variante, não é usado emulsificante.

[153] A presente invenção além disso se refere a formulações aquosas selecionadas entre emulsões e dispersões, que compreendam pelo menos um copolímero de acordo com a invenção e

(B) pelo menos um composto de silicone.

[154] O copolímero de acordo com a invenção pode portanto ser usado como um emulsificante (compatibilizador) para uma faixa muito ampla de substâncias lipofílicas, em particular para os compostos de silicone (B).

[155] O composto de silicone (B) pode conter grupos carboxila. Em uma outra variante, o composto de silicone (B) não contém grupos carboxila.

[156] Em uma modalidade da presente invenção, o composto de silicone (B) é um silicone que é líquido à temperatura ambiente.

[157] As formulações aquosas de acordo com a invenção, em particular dispersões ou emulsões, podem vantajosamente ser usados para a produção de substrato fibrosos, como agentes de liberação, como agentes de limpeza, como lubrificantes, para a usinagem ou o processamento de materiais de construção ou em preparações cosméticas. A presente invenção além disso se refere ao uso de formulações aquosas de acordo com a invenção, selecionadas entre emulsões e dispersões, para a produção de

substratos fibrosos, como agentes de liberação, como agentes de limpeza, como lubrificantes, para a usinagem ou o processamento de materiais de construção ou em preparações cosméticas.

[158] Em uma modalidade da presente invenção, os substratos fibrosos são selecionados entre couro, papel, madeira, têxteis e papelão.

[159] A presente invenção além disso se refere a um método para a redução do atrito entre as peças móveis com o uso de formulações de acordo com a invenção, selecionadas entre dispersões ou emulsões.

[160] Uma matéria em questão adicional compreende couro, preparações cosméticas ou materiais de construção, produzidos com o uso de formulações aquosas de acordo com a invenção, em particular, dispersões ou emulsões.

[161] A presente invenção além disso se refere a detergentes ou agentes de limpeza, produzido com o uso de formulações aquosas de acordo com a invenção ou com o uso de um copolímero de acordo com a invenção.

[162] É desejável usar formulações aquosas de acordo com a invenção, selecionadas entre emulsões e dispersões, como agentes de limpeza ou para a limpeza de superfícies, é possível partir de quaisquer superfícies desejadas, por exemplo, de couro, de plástico ou de borracha vulcanizada ou não vulcanizada. Por exemplo, é possível adotar um procedimento em que são aplicadas formulações aquosas de acordo com a invenção, selecionadas entre emulsões e dispersões, por exemplo, com meios de limpeza, tais como, por exemplo, uma estopa, uma esponja, papel toalha, retalhos ou tecidos ou por meio de uma aparelhagem com spray, por exemplo, uma lata com spray e então deixando agir, por exemplo, na faixa de desde 10 segundos até um dia e então a emulsão ou a dispersão sobrenadante de acordo com a invenção é removida, por exemplo, com um meio de limpeza, tais como, por exemplo, uma estopa, uma esponja, papel toalha, retalhos ou tecidos. São obtidas superfícies limpas, brilhantes.

[163] Se for desejável usar formulações aquosas de acordo com a invenção selecionadas entre emulsões e dispersões, para a usinagem ou o processamento de materiais de construção, a hidrofobização de gesso, pedra, clínquer e concreto é preferida. Para esta finalidade, dispersão ou a emulsão de acordo com a invenção ou é introduzida em matéria-prima de concreto ou aplicada subsequentemente ao material de construção relevante, por exemplo, por difusão, borrifação ou impregnação e então deixado secar.

[164] A presente invenção além disso se refere a materiais de construção, produzidos com o uso de pelo menos uma formulação aquosa de acordo com a invenção, selecionada entre emulsões e dispersões.

[165] Se for desejável usar uma formulação aquosa de acordo com a invenção, selecionada entre emulsões e dispersões, como ou em preparações cosméticas, pomadas, cremes, sabões, loções, xampus e composições para o penteado e preparações para lavagem chuveiro e banho são preferidos.

[166] A presente invenção além disso se refere a preparações cosméticas, preparadas com o uso de pelo menos uma formulação aquosa de acordo com a invenção, selecionada entre emulsões e dispersões. As preparações cosméticas de acordo com a invenção compreendem uma emulsão ou uma dispersão de acordo com a invenção.

[167] As preparações cosméticas de acordo com a invenção podem compreender uma fase oleosa ou gordurosa (E) além de dispersão ou emulsão em água de acordo com a invenção. A fase oleosa ou gordurosa (E) podem ser formadas, por exemplo, por um ou mais óleos, gorduras ou ceras naturais ou sintéticos.

[168] Em uma modalidade da presente invenção, a fase oleosa ou gordurosa (E) é composta de um constituinte ou de preferência de um grande número de constituintes, que são mencionados a seguir.

[169] Os constituintes da fase oleosa ou gordurosa (E) podem ser selecionados, por exemplo, do grupo que consiste das lecitinas e dos

triglicerídeos de ácido graxo, por exemplo, dos trigliceril ésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados e/ou insaturados, ramificados e/ou de cadeia reta que tenham um comprimento de cadeia de desde 8 até 24, em particular de desde 12 até 18, átomos de carbono. Os triglicerídeos de ácido graxo podem vantajosamente se selecionados, por exemplo, do grupo que consiste de óleos sintéticos, semi sintéticos e naturais, tais como, por exemplo, óleo de oliva, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de amendoim, óleo de semente de colza, óleo de amêndoas, óleo de dendê, óleo de coco, óleo de mamona, óleo de germe de trigo, óleo de semente de uva, óleo de açafrão, óleo de primavera e óleo de noz macadâmia.

[170] Outros constituintes da fase oleosa e/ou gordurosa (E) podem ser selecionados do grupo que consiste dos ésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados e/ou insaturados, ramificados e/ou de cadeia reta que tenham um comprimento de cadeia de desde 3 até 30 átomos de carbono e de álcoois saturados e/ou insaturados, ramificados e/ou de cadeia reta que tenham um comprimento de cadeia de desde 3 até 30 átomos de carbono e do grupo que consiste dos ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos e de álcoois saturados e/ou insaturados, ramificados e/ou de cadeia reta que tenham um comprimento de cadeia de desde 3 até 30 átomos de carbono. Os exemplos preferidos são miristato de isopropila, palmitato de isopropila, estearato de isopropila, oleato de isopropila, estearato de n-butila, laurato de n-hexila, oleato de n-decila, estearato de isooctila, estearato de isononila, isononoato de isononila, palmitato de 2-etilhexila, laurato de 2-etilhexila, estearato de 2-hexildecila, palmitato de 2-octildodecila, oleato de oleíla, erucato de oleíla, oleato de erucila, erucato de erucila, carbonato de dicaprilila (Cetiol CC) e cocoglicerídeos (por exemplo, Myritol 331), dicaprilato / dicaprato de butileno glicol e adipato de di-n-butila e misturas sintéticas, semi sintéticas e naturais, tais como, por exemplo, óleo de jojoba.

[171] Outros constituintes da fase oleosa ou gordurosa (E) podem ser

selecionados do grupo que consiste de hidrocarbonetos ramificados e de cadeia reata e de ceras de hidrocarboneto, os di-C₅-C₂₀-alquil éteres e do grupo que consiste dos C₁₂-C₃₀-álcoois saturados ou insaturados, ramificados ou de cadeia reta, que também pode realizar a função de um formador de espuma.

[172] Quaisquer misturas desejadas dos constituintes mencionados acima também podem ser usadas como a fase oleosa ou a fase gordurosa (E) em preparações cosméticas de acordo com a invenção.

[173] Pode ser vantajoso usar ceras, por exemplo, palmitato de cetila, como o único componente de lipídeo da fase oleosa ou gordurosa (E).

[174] Os constituintes preferidos da fase oleosa ou gordurosa (E) são selecionados do grupo que consiste de isoestearato de 2-etilhexila, octildodecanol, isonanoato de isotridecila, isoeicosano, cocoato de 2-etilhexila, benzoato de C₁₂-C₁₅-alquila, triglicerídeo de ácido caprílico / cáprico, dicaprilil éter.

[175] Exemplos de misturas de constituintes preferidos da fase oleosa ou gordurosa (E) são selecionados entre misturas de benzoato de C₁₂-C₁₅-alquila e isoestearato de 2-etilhexila, misturas de benzoato de C₁₂-C₁₅-alquila e isonanoato de isotridecila e misturas de benzoato de C₁₂-C₁₅-alquila, isoestearato de 2-etilhexila e/ou isonanoato de isotridecila.

[176] Os triglicerídeos de ácido graxo, em particular, óleo de soja e/ou óleo de amêndoas, são particularmente de preferência usados de acordo com a invenção como óleos que tenham uma polaridade de desde 5 até 50 mN/m.

[177] Do grupo que consiste dos hidrocarbonetos, é possível usar, por exemplo, parafina líquida, óleo sintético de tubarão, gordura de fígado de tubarão e em particular opcionalmente poliisobutenos hidrogenados como a fase oleosa ou gordurosa (E).

[178] Em uma modalidade da presente invenção, a fase oleosa ou

gordurosa (E) pode ser selecionada entre os álcoois de Guerbet. Os álcoois de Guerbet são conhecidos como tal e podem ser obtidos, por exemplo, por aquecimento de dois equivalentes de álcool de fórmula geral $R^{12}-CH_2-CH_2-OH$ na presença, por exemplo, de Na e/ou Cu para fornecer álcoois de fórmula $R^{12}-CH_2-CH_2-CH(R^{12})-CH_2-OH$. Neste caso, R^{12} é C_2-C_{20} -alquila, ramificado ou de preferência de cadeia reta, em particular C_3-C_{14} -alquila de cadeia reta, por exemplo, em cada caso propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila, nonila, decila, undecila, dodecila, tridecila ou tetradecilal de cadeia reta. Os álcoois de Guerbet que são particularmente de preferência adequados como a fase oleosa ou gordurosa (E) são 2-n-butiloctanol ($R^{12} = n-C_4H_9$) e 2-n-hexildecanol ($R^{12} = n-C_6H_{13}$) e misturas dos álcoois de Guerbet mencionados acima.

[179] As preparações cosméticas de acordo com a invenção podem além disso compreender uma ou mais fragrâncias ou aromas (F).

[180] As fragrâncias ou os aromas adequados (F) podem ser substâncias puras ou misturas de compostos voláteis naturais ou sintéticos que produzem um odor. As fragrâncias naturais são extratos de flores (lírio, lavanda, rosa, jasmim, óleo da flor de laranjeira, ilangue- ilangue), de caules e de folhas (de gerânio, da patchuli, de petitgrain), de frutos (semente de anis, coentro, cominho, junípero), de cascas de frutas (bergamota, limão, laranja), de raízes (noz moscada, angélica, aipo, cardamomo, gengibre, íris, calmus), de madeira (pinheiro, sândalo, guáiacó, cedro, pau-rosa), ervas e gramíneas (estragão, citronela, sálvia, tomilho), de agulhas e ramos (espruce, abeto, pinheiro, pinheiro anão), resinas e bálsamos (férula, elemieira, benjoim, mirra, olibano, opoponax). Matérias-primas de animais, tais como, por exemplo, almíscar e castor são também adequadas. Fragrâncias sintéticas típicas são produtos dos tipos éster, éter, aldeído, cetona, álcool e hidrocarboneto. Fragrâncias do tipo éster, são, por exemplo, acetato de bentila, isobutirato de fenóxi etila, acetato de 4-tert-butilciclohexila, acetato

de linalila, acetato de dimetilbenzilcarbinila, acetato de feniletila, benzoato de linalila, formiato de benzila, glicinato de etilmetilfenila, propionato de alilciclohexila, propionato de estiralila e salicilato de benzila. As fragrâncias do tipo éter incluem, por exemplo, benzil etil éter, as fragrâncias do tipo aldeído incluem, por exemplo, alcanais lineares que têm de 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldeído, ciclamenaldeído, hidroxicitronelal, lilial e bourgeonato, as fragrâncias do tipo cetona incluem, por exemplo, iononas, cc-isometilioneno e metilcedril cetona, as fragrâncias do tipo álcool incluem anetol, citronelol, eugenol, isoeugenol, geraniol, linalol, álcool benzílico, álcool feniletílico e terioneol, as fragrâncias do tipo hidrocarboneto incluem principalmente os terpenos e os bálsamos. No entanto, de preferência são usadas misturas de fragrâncias diferentes que juntas produzam uma nota de fragrância atraente. Óleos essenciais de menor volatilidade, que são de modo geral usados como componentes do aroma, também são adequados como fragrâncias, por exemplo, óleo de sálvia, óleo de camomila, óleo de cravos, óleo de melissa, óleo de menta, óleo de folha de canela, óleo de flor de tília, óleo de fruto do junípero, óleo de vetiver, óleo de olíbano, óleo de férula, óleo de labolano e óleo de lavandina. Óleo de bergamota, dihidromircenol, lilial, liral, citronelol, álcool feniletílico, α -hexilcinamaldeído, α -amilcinamaldeído, geraniol, benzilacetona, ciclamenaldeído, linalol, Boisambrene®Forte, ambroxan, indol, hediona, sandelice, óleo de citrus, óleo de tangerina, óleo de laranja, glicolato de alilamila, ciclovertal, óleo de lavandina, óleo de sálvia moscatel, β -damascona, óleo de gerânio bourbon, salicilato de ciclohexila, evernila, iraldeina gama, ácido fenil acético, acetato de geranila, acetato de benzila, romilato de óxido de rosa, irotila e floramato são de preferência usados sozinhos ou em misturas.

[181] As preparações cosméticas de acordo com a invenção podem também compreender um ou mais aditivos (G). Os aditivos (G) podem ser

selecionados entre condicionadores, antioxidantes, ésteres de ácido mono- ou di-graxo etoxilados, espessantes, formadores de espuma, agentes umidificantes e umectantes, biocidas, solventes orgânicos, tais como, por exemplo, etanol ou isopropanol, substâncias para efeito de brilho e/ou para outro efeito (por exemplo, listas coloridas) e abrasivos. As substâncias para efeito de brilho e/ou para outro efeito (por exemplo, listas coloridas) são substancialmente de importância estética.

[182] Exemplos de condicionadores são mencionados no International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook (Volume 4, Editores: R. C. Pepe, J.A. Wenninger, G. N. McEwen, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, 9ª. edição, 2002) na Seção 4 sob as palavras chave Hair Conditioning Agents, Humectants, Skin-Conditioning Agents, Skin-Conditioning Agents-Emollient, Skin-Conditioning Agents-Humectant, Skin-Conditioning Agents-Miscellaneous, Skin-Conditioning Agents-Occlusive and Skin Protectants. Outros exemplos de condicionadores são os compostos mencionados na EP-A 0 934 956 (páginas 11 a 13) sob “agente condicionador solúvel em água” e “agente condicionador solúvel em óleo”. Outros condicionadores vantajosos são, por exemplo, os compostos designados como polquaternio de acordo com INCI (em particular, polquaternio-1 até polquaternio-56). Um condicionador muito particularmente preferido é o cloreto de N, N-dimetil-N-2-propenil-2-propenamínio (polquaternio-7).

[183] Outros exemplos de condicionadores vantajosos são derivados de celulose e derivados de goma guar quaternizados, em particular cloreto de guar hidroxipropilamônio (por exemplo, Jaguar Excel®, Jaguar C 162® (Rhodia), CAS 65497-29-2, CAS 39421-75-5).

[184] Os copolímeros não iônicos de poli-N-vinilpirrolidona / poliacetato de vinila (por exemplo, Luviskol®VA 64 (BASF)), copolímeros aniônicos de acrilato (por exemplo, Luviflex®Soft (BASF)) e/ou copolímeros anfóteros de amida/acrilato/metacrilato (por exemplo, Amphomer® (National

Starch)) também podem ser usados vantajosamente de acordo com a invenção como condicionadores. Outros exemplos de condicionadores vantajosos são silicones quaternizados.

[185] Exemplos de ésteres de glicerila de ácido mono- ou di-graxo etoxilados são glicerídeos de óleo de oliva PEG-10, glicerídeos de óleo de abacate, glicerídeos de manteiga de cacau PEG-11, glicerídeos de óleo de girassol PEG-13, isoestearato de glicerila PEG-15, glicerídeos de ácido graxo de coco PEG-9, óleo de mamona hidrogenado PEG-54, óleo de mamona hidrogenado PEG-7, óleo de mamona hidrogenado PEG-60, óleo de jojoba oil etoxilado de (ácidos graxos de jojoba PEG-26, álcool de jojoba PEG-26), 5 cocoato de glycereth-, glicerídeos de ácido graxo de coco PEG-9, cocoato de glicerila PEG-7, glicerídeos de óleo de palma PEG-45, óleo de mamona PEG-35, éster de óleo de oliva PEG-7, glicerídeos de ácido caprílico / ácido cáprico PEG-6, glicerídeos de óleo de oliva PEG-10, glicerídeos de óleo de girassol PEG-13, óleo de mamona hidrogenado PEG-7, éster de glicerídeo de óleo de palma hidrogenado PEG-6, glicerídeos de óleo de milho PEG-20, oleato de cocoato de glicerila PEG-18, óleo de mamona hidrogenado PEG-40, óleo de mamona PEG-40, óleo de mamona hidrogenado PEG-60, glicerídeos de óleo de milho PEG-60, óleo de mamona hidrogenado PEG-54, glicerídeos de óleo de palma PEG-45, cocoato de glicerila PEG-80, glicerídeos de óleo de amêndoas PEG-60, glicerídeos de “primavera” PEG-60, palmato de glicerila hidrogenado PEG-200, isoestearato de glicerila PEG-90. No contexto da presente invenção, PEG é polietileno glicol e o número do PEG a seguir é o número médio das unidades de etileno glicol do polietileno glicol relevante.

[186] Ésteres de glicerila de ácido mono- ou di-graxo etoxilados preferidos são cocoato de glicerila PEG-7, cocoglicerídeos PEG-9, óleo de mamona hidrogenado PEG-40, palmato de glicerila hidrogenado PEG-200.

[187] Ésteres de glicerila de ácido mono- ou di-graxo etoxilados podem ser usados para diferentes finalidades em preparações cosméticas de

acordo com a invenção.

[188] Ésteres de glicerila de ácido mono- ou di-graxo etoxilados que tenham 3 a 12 unidades de óxido de etileno por molécula servem como agentes de reengorduramento para melhorar a sensação da pele depois da secagem e ésteres de glicerila de ácido mono- ou di-graxo etoxilados que tenham 30 a 50 unidades de óxido de etileno por molécula servem como solubilizadores para substâncias não polares, tais como fragrâncias.

[189] Ésteres de glicerila de ácido mono- ou di-graxo etoxilados que tenham mais do que 50 unidades de óxido de etileno por molécula são usados como espessantes.

[190] Exemplos de antioxidantes adequados são todos os antioxidantes adequados ou costumeiros para aplicações cosméticas e/ou dermatológicas.

[191] Os antioxidantes são de preferência selecionados do grupo que consiste de amino ácidos (por exemplo, glicina, histidina, tirosina, triptofano), imidazóis (por exemplo, o ácido urocânico), peptídeos, tais como D, L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina e derivados das mesmas (por exemplo, anserina), carotenóides, carotenos (por exemplo, α -caroteno, β -caroteno, γ -licopeno), ácido clorogênico e derivados dos mesmos, ácido lipônico e derivados dos mesmos (por exemplo, ácido dihidrolipônico), aurotioglicose, propiltiouracila e outros tióis (por exemplo, tioredoxina, glutatíon, cisteína, cistina, cistamina e glcosila, N-acetila, metila, etila, propila, amila, butila e laurila, palmitoíla, oleila, γ -linoleila, colesterila e ésteres de glicerila dos mesmos) e sais dos mesmos, tiodipropionato de dilaurila, tiodipropionato de diestearila, ácido tiodipropiônico e derivados dos mesmos (ésteres, éteres, peptídeos, lipídeos, nucleotídeos, nucleosídeos e sais) e compostos de sulfoximina (por exemplo, butionina sulfoximinas, homocisteína sulfoximina, butionina sulfonas, penta-, hexa- e heptationina sulfoximina) em doses muito pequenas (por exemplo, pmol a μ mol/kg de mistura de acordo com a

invenção), além disso agentes de quelação (de metal) (por exemplo, ácidos α -hidróxi graxos, ácido palmítico, ácido fítico, lactoferrina), α -hidróxi ácidos (por exemplo, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido húmico, ácido biliar, extratos de bile, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA, ácidos graxos insaturados (por exemplo, ácido γ -linolênico, ácido linoléico, ácido oléico), ácido fólico, furfurilideno sorbitol, ubiquinona e ubiquinol, vitamina C e derivados (por exemplo, palmitato de ascorbila, ascorbil fosfato de magnésio, acetato de ascorbila), tocoferóis e derivados (por exemplo, acetato de vitamina E), vitamina A e derivados (palmitato de vitamina A) e benzoato de coniferila partindo da resina de benjoim, ácido rutínico e derivados dos mesmos, α -glicosilrutina, ácido feruláico, furfurilideno glucitol, carnosina, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, resina do ácido nordihidroguaiáico, ácido nordihidroguaiarético, trihidroxibuti-rofenona, ácido úrico e derivados do mesmo, manose e derivados da mesma, zinco e derivados do mesmo (por exemplo, ZnO, ZnSO₄), selênio e derivados do mesmo (por exemplo, metionina selênio), estilbenos e derivados dos mesmos (por exemplo, óxidos de estilbeno, em particular óxidos de trans-estilbeno) e derivados adequados (sais, ésteres, éteres, açúcares, nucleotídeos, nucleosídeos, peptídeos e lipídeos).

[192] Os espessantes adequados para as preparações cosméticas de acordo com a invenção são ácidos poliacrílicos reticulados e derivados dos mesmos, carragenano, xantano, polissacarídeos, tais como goma de xantano, guar guar, agar agar, alginatos ou tiloses, derivados de celulose, por exemplo, carboximetilcelulose, hidroxicarboximetilcelulose, hidroxietilpropilcelulose, hidroxibutilmetilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose, além disso mono- e diésteres de ácidos graxos de polietileno glicol de peso molecular relativamente alto, álcoois graxos, monoglicerídeos e ácidos graxos, álcool polivinílico e polivinilpirrolidona. Outros espessantes adequados são filossilicatos.

[193] Os espessantes adequados são além disso, por exemplo, géis de sílica pirogênicos, poliacrilamidas, álcool polivinílico e polivinilpirrolidona, ésteres de ácidos graxos com polióis, tais como, por exemplo, pentaeritritol ou trimetilolpropano, etoxilatos de álcool graxo que têm uma distribuição homóloga limitada ou C₁-C₂₀-alquiloligoglucoosídeos e eletrólitos, tais como cloreto de sódio e cloreto de amônio.

[194] Os biocidas adequados para preparações cosméticas de acordo com a invenção são composições que têm ação específica contra bactérias gram-positiva, por exemplo, triclosan (2, 4, 4'-triclouro-2'-hidroxidifenil éter), chlorohexidina (1, 1'-hexametilenobis[5-(4-clorofenil)-biguanida) e TTC (3, 4, 4'-triclorocarbanilida). Os biocidas muito adequados são além disso as isotioxalonas, tais como, por exemplo, a 5-cloro-2-metil-3 (2H) isotiazolona e a 2-metil-3 (2H) isotiazolona. Os compostos de amônio quaternário são em princípio também adequados e são de preferência usados para sabões desinfetantes e loções para lavagem. Numerosas fragrâncias também têm propriedades biocidas. Um grande número de óleos essenciais ou dos ingredientes característicos dos mesmos, tais como, por exemplo, óleo de cravos (eugenol), óleo de menta (mentol) ou óleo de tomilho (timol), também têm atividade antimicrobiana acentuada. Outros biocidas adequados são compostos de flúor, que são adequados, por exemplo, para prevenção de cáries, tais como, por exemplo, NaF, fluoretos de amina.

[195] Exemplos de formadores de espuma podem ser, por exemplo, tensoativos que contenham sulfo, em particular lauril sulfato de sódio.

[196] Exemplos de umectantes são sorbitol, glicerol, polietileno glicol, por exemplo, que tenham um peso molecular M_n na faixa de desde 200 até 1000 g/mol.

[197] As preparações cosméticas de acordo com a invenção podem além disso compreender colorantes, por exemplo, corantes ou pigmentos, substâncias para efeito de brilho e/ou para outro efeito (por exemplo, listas

coloridas).

[198] As preparações cosméticas de acordo com a invenção podem, por exemplo, compreender um ou mais abrasivos, por exemplo, polietileno glicol, gel de sílica ou carbonato de cálcio.

[199] As preparações cosméticas de acordo com a invenção podem ser preparadas, por exemplo, por misturação de uma dispersão ou de uma emulsão de acordo com a invenção que compreenda uma ou mais das substâncias mencionadas acima da fase oleosa ou gordurosa (E), fragrâncias e aromas (F) e aditivos (G), se apropriado, com água.

[200] Se for desejável usar dispersões ou emulsões de acordo com a invenção como agentes de liberação ou em processos para separação de artigos, isto pode ser efetuado, por exemplo, para a produção de filmes descamáveis ou adesivos ou em máquinas para moldagem por injeção para retirada simplificada do molde de peças moldadas por injeção. Por exemplo, um material semelhante a filme, por exemplo, um filme de polímero que compreende poliéster, polietileno, polipropileno ou poliuretano, pode ser posto em contato em um ou dois lados com dispersão ou emulsão de acordo com a invenção e então seco, por exemplo, no ar. De preferência, a dispersão ou a emulsão de acordo com a invenção é misturada com um outro material, por exemplo, sílica coloidal e então posto em contato com um material semelhante a filme.

[201] A presente invenção além disso se refere a misturas, em resumo também denominadas misturas de acordo com a invenção, que compreende pelo menos uma substância hidrofílica, pelo menos uma substância hidrófoba e pelo menos um copolímero de acordo com a invenção. As misturas de acordo com a invenção podem compreender água. Em uma modalidade específica da presente invenção, as misturas de acordo com a invenção não compreendem água. Exemplos de substâncias hidrofílicas são álcoois, em particular C₁-C₄-alcanóis, polióis, glicerol, álcool polivinílico e

poliacrilatos. Exemplos de substâncias hidrófobas são compostos hidrófobos (D).

[202] Em uma modalidade da presente invenção, as misturas de acordo com a invenção compreendem

na faixa de desde 0,5 até 95 % em peso de substância hidrofílica,

na faixa de desde 0,5 até 95 % em peso de substância hidrófoba,

na faixa de desde 0,4 até 40 % em peso de copolímero de acordo com a invenção.

[203] A presente invenção além disso se refere ao uso de copolímero (A) e em particular de copolímero de acordo com a invenção como um componente de revestimentos à base de água e de materiais para revestimentos e de adesivos, em usinagem e em processamento de metal, por exemplo, em corte e como um composto para flotação em extração de mineral e de minério e como um composto para flotação em processamento de mineral e de minério.

[204] A invenção é explicada por exemplos de processamento.

I. Preparação de copolímeros (A) de acordo com a invenção

I.1 Preparação de copolímero (A.1) de acordo com a invenção

[205] Foram preparadas as seguintes soluções e emulsões:

Solução I.1.1: 44 g de ácido acrílico (a.1) em 102,6 g de água destilada

Emulsão I.1.2:

[206] 42,2 g de ácido acrílico (a.1), 66,8 g de metacrilato de tert-butila (b.1), 258,6 g de acrilato de 2-etilhexila (c.1) e 12,3 g de n-dodecil mercaptano foram emulsificados com a ajuda de

15,2 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio e

30,5 g de uma solução aquosa a 32 % em peso do sal de sódio de um monoéster de ácido sulfúrico de C₁₆-etoxilatos (em média 30 moles de óxido de etileno/mol)

em 225,1 ml de água destilada.

Solução I.1.3: 8.2 g de Na₂S₂O₈ foram dissolvidos em 109.4 ml de água destilada.

[207] 195,6 ml de água destilada e 6,5 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio foram empregada inicialmente em um recipiente de 2 litros agitado que tem um grande número de alimentações, um condensador de refluxo e um tubo de entrada de gás. Depois disso, nitrogênio foi deixado borbulhar através da mistura empregada inicialmente durante 15 minutos e o aquecimento até 80° C foi efetuado com agitação.

[208] Depois disso, foi iniciada a adição de solução I.1.3 e a dita solução foi adicionada gota a gota durante 4,5 horas. Aproximadamente 3 minutos depois do início da adição da solução I.1.3, foi iniciada a adição da solução I.1.1, cuja solução foi adicionada e medida durante 60 minutos. Depois disso, Depois disso, foi iniciada a adição da emulsão I.1.2. A emulsão I.1.2 foi adicionada durante 3 horas, continuando-se a agitação. A agitação continuou durante mais 90 minutos a 80° C e a mistura foi então deixada esfriar até 50° C e 47,9 g de uma solução aquosa a 50 % em peso de hidróxido de sódio foram então adicionados durante 30 minutos. Foi então efetuado resfriamento até a temperatura ambiente. Foi obtida uma dispersão aquosa de acordo com a invenção que tem um teor de sólidos de 40 %. O copolímero (A.1) de acordo com a invenção tinha um peso molecular médio M_w de 10 400 g/mol.

I.2 Preparação de copolímero (A.2) de acordo com a invenção

[209] Foram preparadas as seguintes soluções e emulsões:

Solução I.2.1: 30,9 g de ácido acrílico (a.1) em 72,1 g de água destilada

Emulsão I.2.2:

[210] 29,7 g de ácido acrílico (a.1), 103,4 g de ciclohexila (b.2), 327,9 g de acrilato de 2-etilhexila (c.1) e 14,8 g de n-dodecil mercaptano foram emulsificados com a ajuda de 20,1 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio e 40,4 g de uma solução aquosa a 32 % em peso do sal de sódio de um monoéster de ácido sulfúrico de C₁₆-etoxilatos (em média 30 moles de óxido de etileno/mol) em 237 ml de água destilada.

Solução I.2.3: 9,8 g de Na₂S₂O₈ foram dissolvidos em 130,7 ml de água destilada.

[211] 134 ml de água destilada e 8,6 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio foram empregada inicialmente em um recipiente agitado de 2 litros que tem um grande número de alimentações, um condensador de refluxo e um tubo de entrada de gás. Depois disso, foi deixado borbulhar nitrogênio através da mistura empregada inicialmente durante 15 minutos e o aquecimento até 80° C foi efetuado com agitação.

[212] Depois disso, foi iniciada a adição da solução I.2.3 e a dita solução foi adicionada gota a gota durante 4,5 horas. Aproximadamente 3 minutos depois do início da adição da solução I.2.3, foi iniciada a adição de I.2.1, cuja solução foi medida e adicionada durante 60 minutos. Depois disso, foi iniciada a adição da emulsão I.2.2. A emulsão I.2.2 foi adicionada durante 3 horas, sendo continuada a agitação. A agitação foi efetuada durante mais 90 minutos a 80° C e então foi efetuado o resfriamento até 50° C e depois disso foram adicionados 84,1 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 20 % em peso durante 30 minutos. Foi então efetuado resfriamento até a temperatura ambiente. Foi obtida uma dispersão aquosa de acordo com a invenção que tem um teor de sólidos de 43,4 % e um pH de 5,1. O copolímero

(A.2) de acordo com a invenção tinha um peso molecular médio em peso M_w de 9200 g/mol.

I.3 Preparação de copolímero (A.3) de acordo com a invenção

[213] Foram preparadas as seguintes soluções e emulsões:

Solução I.3.1: 44 g de ácido acrílico (a.1) em 102,6 g de água destilada

Emulsão I.3.2:

[214] 42,2 g de ácido acrílico (a.1), 66,2 g de acrilato de sec-butila (acrilato 2-metilpropila) (b.3), 258,6 g de acrilato de 2-etilhexila (c.1) e 12,1 g de n-dodecil mercaptano foram emulsificados com a ajuda de 14,9 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio e

29,9 g de uma solução aquosa a 32 % em peso do sal de sódio de um monoéster de ácido sulfúrico de C_{16} -etoxilatos (em média 30 moles de óxido de etileno/mol) em 225,4 ml de água destilada.

Solução I.3.3: 8,1 g de $Na_2S_2O_8$ foram dissolvidos em 107,6 ml de água destilada.

[215] 195,6 ml de água destilada e 6,4 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio foram inicialmente empregados em um recipiente de 2 litros agitado que tem um grande número de alimentações, um condensador de refluxo e um tubo de entrada de gás. Depois disso, foi deixado borbulhar nitrogênio através da mistura inicialmente empregada durante 15 minutos e o aquecimento até 80°C foi efetuado com agitação.

[216] Depois disso, foi iniciada a adição de solução I.3.3 e a dita solução foi adicionada gota a gota durante 4,5 horas. Aproximadamente 3 minutos depois do início da adição da solução I.3.3, foi iniciada a adição da solução I.3.1, cuja solução foi adicionada e medida durante 60 minutos. Depois disso, foi iniciada a adição de emulsão I.3.2. A emulsão I.3.2 foi adicionada durante 3 horas, sendo continuada a agitação. A agitação foi

efetuada durante mais 90 minutos a 80° C e então foi efetuado resfriamento até 50° C e depois disso foram adicionados 47,9 g de uma solução aquosa a 50 % em peso de hidróxido de sódio durante 30 minutos. Foi então efetuado resfriamento até a temperatura ambiente. Foi obtida uma dispersão aquosa de acordo com a invenção que tem um teor de sólidos de 40,7 % e um pH de 4,9. O copolímero (A.3) de acordo com a invenção tinha um peso molecular médio em peso M_w de 9100 g/mol.

I.4 Preparação de copolímero (A.4)

[217] Foram preparadas as seguintes soluções e emulsões:

Solução I.4.1: 30,9 g de ácido acrílico (a.1) in 134 g de água destilada

Emulsão I.4.2:

[218] 29,7 g de ácido acrílico (a.1), 78,8 g de acrilato de tert-butila (b.4), 327,9 g de acrilato de 2-etilhexila (c.1) e 14 g de n-dodecil mercaptano foram emulsificados com a ajuda de 19 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio e 38,1 g de uma solução aquosa a 32 % em peso do sal de sódio de um monoéster de ácido sulfúrico de C_{16} -etoxilatos (em média 30 moles de óxido de etileno/mol) em 227,4 ml de água destilada.

Solução I.4.3: 9,3 g de $Na_2S_2O_8$ foram dissolvidos em 124,2 ml de água destilada.

[219] 134,4 ml de água destilada e 8,1 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio foram inicialmente empregados em um recipiente agitado de 2 litros que tem m grande número de alimentações, um condensador de refluxo e um tubo de entrada de gás. Depois disso, foi deixado borbulhar nitrogênio através da mistura inicialmente empregada durante 15 minutos e o aquecimento até 80° C foi efetuado com agitação.

[220] Depois disso, foi iniciada a adição de solução I.4.3 e a dita solução foi adicionada gota a gota durante 4,5 horas. Aproximadamente 3 minutos depois do início da adição da solução I.4.3, foi iniciada a adição da

solução I.4.1, cuja solução foi adicionada e medida durante 60 minutos. Depois disso, foi iniciada a adição de emulsão I.4.2. A emulsão I.4.2 foi adicionada durante 3 horas, continuando-se a agitação. A agitação foi efetuada durante mais 90 minutos a 80° C e então foi efetuado resfriamento até 30° C e depois disso foram adicionados 84,1 g de uma solução aquosa a 20 % em peso de hidróxido de sódio durante 30 minutos. Foi então efetuado o resfriamento até a temperatura ambiente. Foi obtida uma dispersão aquosa de acordo com a invenção que tem um teor de sólidos de 42,8 % e um pH de 5,1. O copolímero (A.4) tinha um peso molecular médio em peso M_w de 9100 g/mol.

I.5 Preparação de copolímero (A.5) de acordo com a invenção

[221] Foram preparadas as seguintes soluções e emulsões:

Solução I.5.1: 30,9 g de ácido acrílico (a.1) em 134 g de água destilada

Emulsão I.5.2:

[222] 48,5 g de ácido acrílico (a.1), 76,8 g de metacrilato de *tert*-butila (b.1), 297,3 g de acrilato de 2-etilhexila (c.1) e 1,4 g de *tert*-dodecil mercaptano foram emulsificados com a ajuda de 17,5 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio e 35,1 g de uma solução aquosa a 32 % em peso do sal de sódio de um monoéster de ácido sulfúrico de C₁₆-etoxilatos (em média 30 moles de óxido de etileno/mol) em 258,7 ml de água destilada.

Solução I.5.3: 9,5 g de Na₂S₂O₈ foram dissolvidos em 125,7 ml de água destilada.

[223] 140,6 ml de água destilada e 7,5 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio foram inicialmente empregados em um recipiente agitado de 2 litros que tem um grande número de alimentações, um condensador de refluxo e um tubo de entrada de gás. Depois disso, foi

deixado borbulhar nitrogênio através da mistura inicialmente empregada durante 15 minutos e o aquecimento até 90° C foi efetuado com agitação.

[224] Depois disso, foi iniciada a adição de solução I.5.3 e a dita solução foi adicionada gota a gota durante 2,75 horas. Aproximadamente 3 minutos depois do início da adição da solução I.5.3, foi iniciada a adição da solução I.4.1, cuja solução foi adicionada e medida durante 30 minutos. Depois disso, foi iniciada a adição da emulsão I.4.2. A emulsão I.5.2 foi adicionada durante 2 horas, continuando-se a agitação. A agitação foi efetuada durante mais 60 minutos a 90° C e depois disso foram adicionados 110,1 g de uma solução aquosa a 25 % em peso de hidróxido de sódio durante 15 minutos.

[225] Foi então efetuado o resfriamento até a temperatura ambiente. Foi obtida uma dispersão aquosa de acordo com a invenção que tem um teor de sólidos de 42,9 % e um pH de 4,9. O copolímero (A.5) de acordo com a invenção tinha um peso molecular médio em peso M_w de 86 000 g/mol.

I.6 Preparação do copolímero comparativo (V-CP.6)

Solução I.6.1: 44 g de ácido acrílico (a.1) em 102,6 g de água destilada

Emulsão I.6.2:

[226] 42,2 g de ácido acrílico (a.1), 66,8 g de metacrilato de n-butila, 258,6 g de acrilato de 2-etilhexila (c.1) e 12,3 g de n-dodecil mercaptano foram emulsificados com a ajuda de 15,2 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio e 30,5 g de uma solução aquosa a 32 % em peso do sal de sódio de um monoéster de ácido sulfúrico de C_{16} -etoxilatos (em média 30 mol de óxido de etileno/mol) em 225,1 ml de água destilada.

Solução I.6.3: 8.2 g de $Na_2S_2O_8$ foram dissolvidos em 109,4 ml de água destilada.

[227] 195,6 ml de água destilada e 6,5 g de uma solução aquosa a 15

% em peso de lauril sulfato de sódio foram empregados inicialmente em um recipiente agitado de 2 litros que tem um grande número de alimentações, um condensador de refluxo e um tubo de entrada de gás. Depois disso, foi deixado borbulhar nitrogênio através da mistura inicialmente empregada durante 15 minutos e o aquecimento até 80°C foi efetuado com agitação.

[228] Depois disso, foi iniciada a adição de solução I.6.3 e a dita solução foi adicionada gota a gota durante 4,5 horas. 3 minutos depois do início da adição da solução I.6.3, foi iniciada a adição da solução I.6.1, cuja solução foi adicionada e medida durante 60 minutos. Depois disso, foi iniciada a adição de emulsão I.6.2. A emulsão I.6.2 foi adicionada durante 3 horas com agitação. A agitação foi efetuada durante mais 90 minutos a 80° C, então o resfriamento até 50° C foi efetuado e depois disso foram adicionados 47,9 g de uma solução aquosa a 50 % em peso de hidróxido de sódio durante 30 minutos. Foi então efetuado o resfriamento até a temperatura ambiente. Foi obtida uma dispersão aquosa que tem um teor de sólidos de 40,2 %. O copolímero (V-CP.6) tinha um peso molecular médio em peso M_w de 10.100 g/mol.

I.7 Preparação de copolímero (A.7) de acordo com a invenção

Solução I.7.1: 38 g de ácido acrílico (a.1) em 25,3 g de água destilada

Emulsão I.7.2:

[229] 36,4 g de ácido acrílico (a.1), 57,6 g de metacrilato de tert-butila (b.1), 223,0 g de acrilato de 2-etilhexila (c.1), 53,2 g de α -C₁₆H₃₂ (d.1) e 1,2 g de tert-dodecil mercaptano foram emulsificados com a ajuda de

[230] 15,6 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio e

31,3 g de uma solução aquosa a 32 % em peso do sal de sódio de um monoéster de ácido sulfúrico de C₁₆-alcanol etoxilato (em média 30 moles de óxido de etileno/mol) em 194,0 ml de água destilada.

Solução I.7.3: 8,2 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foram dissolvidos em 108,4 ml de água destilada.

[231] 105,5 ml de água destilada e 6,7 g de uma solução aquosa a 15 % em peso de lauril sulfato de sódio foram empregados inicialmente em um recipiente agitado de 2 litros que tem um grande número de alimentações, um condensador de refluxo e um tubo de entrada de gás. Depois disso, foi deixado borbulhar nitrogênio através da mistura inicialmente empregada durante 15 minutos e o aquecimento até 90°C foi efetuado com agitação.

[232] Depois disso, foi iniciada a adição de solução I.7.3 e a dita solução foi adicionada gota a gota durante 2,75 horas. Aproximadamente 3 minutos depois do início da adição da solução I.7.3, foi iniciada a adição da solução I.7.1, cuja solução foi adicionada e medida durante 30 minutos. Depois disso, foi iniciada a adição da emulsão I.7.2. A emulsão I.7.2 foi adicionada durante 2 horas, sendo efetuada agitação adicional. A agitação foi efetuada durante mais 60 minutos a 90° C e depois disso foram adicionados 82,6 g de uma solução aquosa a 25 % em peso de hidróxido de sódio durante 30 minutos. Foi então efetuado o resfriamento até a temperatura ambiente. Foi obtida uma dispersão aquosa de copolímero (A.7) de acordo com a invenção que tem um teor de sólidos de 38,4 % e um pH de 4,9. A viscosidade era de 3185 mPa.s, determinada de acordo com DIN EN ISO 2555 (viscosímetro Brookfield DV-E, eixo N°. 3 do conjunto de eixos RV, 50 rpm).

Tabela 1: Caracterização dos copolímeros de acordo com a invenção e de um copolímero comparativo

Copolímero	(a.1) [% em peso]	(b), [% em peso]	(c.1) [% em peso]	(d.1)	M _w [g/mol]	Teor de sólidos [%]	pH
(A.1)	21,0	(b.1), 16,2	62,8	-	10.400	40	5,0
(A.2)	12,3	(b.2), 21,0	66,7	-	9200	43,4	5,1
(A.3)	21,3	(b.3), 14,9	63,8	-	9100	40,7	4,9
(A.4)	12,2	(b.4), 21,7	66,1	-	9100	42,8	5,1
(A.5)	21,0	(b.1), 16,2	62,8	-	86.000	42,9	4,9
V-CP.6	21,0	x	62,8	-	10.100	40,2	5,0
(A.7)	18,2	(b.1), 14,1	54,6	13,0	n.d.	38,4	4,9

[233] Para a preparação de V-CP.6, 16,2 % em peso foi usado o metacrilato de n-butila em vez de um comonômero (b).

[234] n.d.: não determinado

II. Exemplos de uso

II.1 Produção de couro para mobília livre de cromo

[235] Os dados em % são sempre em % em peso e estão baseados na pele tratada com ácido, a não ser se for expressamente declarado de outra maneira. No caso de formulações de substâncias ativas, os valores em % estão sempre baseados no teor de sólidos ou no teor da substância ativa.

[236] Uma pele de gado da Alemanha do Sul foi convertida em um produto semi acabado correspondente (branco úmido) com agente de curtimento com 2,5 % de glutaraldeído e 3 % de sulfona da EP-B 0 459 168, Exemplo K1. Depois deste pré curtimento, o pH da solução era de 3,9. Depois de secagem parcial, os produtos semiacabados foram raspados até uma espessura de 1,0 mm e cortados em cinco tiras de 400 g aproximadamente cada uma.

[237] Em tambores separados, as tiras foram tratadas com em cada caso 100 % de água, 6 % de agente de curtimento sulfona da EP-B 0 459 168, Exemplo K1, 4 % de tara (agente de curtimento vegetal), 2,5 % de Relugan® EH-S (agente de curtimento de resina) e 1,5 % de corante de acordo com o Exemplo 4.18 da EP-B1 0 970 148 durante 60 minutos a desde 25° C até 30° C no tambor a 10 revoluções por minuto. Depois disso, foi estabelecido um pH de 3,6 com ácido fórmico e a solução foi trocada depois de mais 20 minutos. Em cada caso 5 % das dispersões dos copolímeros (A.1) a (A.5) de acordo com a invenção descritas no Exemplo I.1 a I.5 ou 5 % de uma solução aquosa a 40 % em peso de V-CP.6 é medida e introduzidos na solução nova (100 %) seguido de 4 % de solução gordurosa de acordo com a WO 03/023069, Exemplo A, 1 % de Lipamin® OK e mais 1,5 % de corante de acordo com Exemplo 4.18 da EP-B1 0 970 148. Depois de um período de

tempo de tratamento em tambor de uns 60 minutos, foi efetuada acidificação com ácido fórmico até um pH de 3,2 e foram retiradas amostras apropriadas antes de a solução ter sido descarregada. Os couros são lavados duas vezes com 100 % de água cada vez, armazenados úmidos durante toda a noite, parcialmente secos e então secos em uma armação com cavilha a 50° C. Depois do empilhamento, os couros L.1 a L.5 de acordo com a invenção e V-L.6 foram avaliados como a seguir.

[238] A classificação foi baseada em um sistema de avaliação de 1 (muito bom) até 5 (fraco). A exaustão da solução foi classificada visualmente de acordo com os critérios de corante residual (extinção) e turbidez.

Tabela 2: Propriedades de couros de acordo com a invenção e couro comparativo

Couro	Co-polímero	Volume	Maciez	Rigidez do grão	Exaustão da solução	Penetração de corante (seção)	Nivelamento do tingimento
L.1	(A.1)	1,5	1	2	2	2	1,5
L.2	(A.2)	2	2	2,5	2,5	2	2
L.3	(A.3)	2	2,5	1,5	1,5	1,5	1,5
L.4	(A.4)	2	1,5	2	2	1,5	2
L.5	(A.5)	1,5	1	2	2	2	1,5
V-L.6	V-CP.6	3	3,5	2,5	2,5	2,5	3

[239] Os resultados do teste apresentam os copolímeros de acordo com a invenção e em particular aqueles que têm grupos tert-butila para serem solução de polímero sintético excelente. O tato muito natural, sem elasticidade da borracha dos couros que é de outra maneira típica de polímeros, como é frequentemente observado no caso de simples poliacrilatos e polimetacrilatos (no sentido negativo), também foi evidente. A penetração e nivelamento de corante no couro, que foram classificados como bons ou muito bons no todo, indicam um efeito dispersante adicional dos copolímeros de acordo com a invenção.

II.2 Produção de couros superiores repelentes à água

[240] Dois Wetblue de gado comercialmente disponíveis (da Packer,

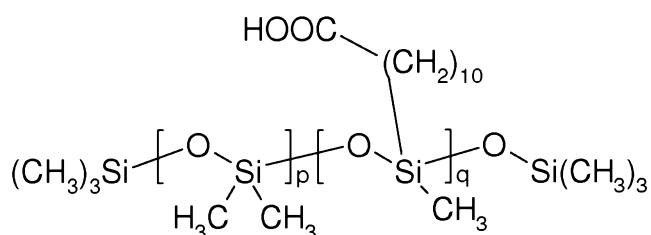
USA) foram raspados até uma espessura de 1,7 - 1,9 mm. A região no núcleo foi cortada em cinco tiras de aproximadamente 800 g cada. Depois disso, 1,5 % de formato de sódio e 0,5 % de bicarbonato de sódio e 1 % de condensado de ácido naftalenossulfônico / formaldeído, preparado de acordo com a US 5.186.846, Exemplo "Dispersante 1" são adicionados às tiras em um tambor (de 50 litros) e com um tamanho da solução de 200 % (baseado no peso raspado) a intervalos de 10 minutos. Depois de 70 minutos, a solução foi descarregada. As tiras foram então distribuídas sobre tambores separados para tratamento em tambor.

[241] Os tambores separados para tratamento em tambor foram então carregados com 100 % de água (de 25 a 35° C). Depois disso, foram adicionados 5 % de uma solução aquosa a 40 % em peso de ácido polimetacrílico (M_n 30 000 g/mol, pH 5,5). O tratamento em tambor foi efetuado durante 20 minutos e em cada caso 2 % de agente de curtimento sulfona da EP-B 0 459 168, Exemplo K1 e 4 % de agente de curtimento vegetal Mimosa foram subsequentemente medidos. Depois de 60 minutos, 2 % de uma solução aquosa a 50 % em peso (teor de sólidos) de corantes foram medidos, cujos sólidos da solução tinham a composição a seguir:

[242] 70 partes em peso de corante da EP-B 0 970 148, Exemplo 2.18,

30 partes em peso de Acid Brown 75 (complexo de ferro),
Color Index 1.7.16

[243] Enquanto isso, as soluções de copolímero mencionadas na Tabela 1 foram pré-emulsificadas com um polissiloxano de fórmula



como um condensado aleatório com $q = 3$ e $p = 145$ (valores

médios em cada caso), viscosidade cinemática 600 mm²/s a 20° C e N-oleilsarcosídeo (C.1) na proporção em peso de em cada caso 3: 2: 0,2 com a ajuda de um bastão para agitação. Foram obtidas cinco emulsões EM.1 até EM.5 de acordo com a invenção. Foi descoberto que as emulsões que podem ser assim obtidas e baseadas nas dispersões de copolímero de acordo com a invenção não tinham tendência de modo algum à separação de fase durante três dias, ao passo que a separação de fase ocorria somente depois de aproximadamente 5 horas no caso de uma emulsão que foi preparada com V-CP.6.

[244] 7 % de uma emulsão recém-preparada foram então adicionados a 50° C a cada tambor separado, em cada caso EM.1 sendo adicionado ao couro produzido que usa o copolímero (A.1) e o tratamento em tambor foi efetuado durante 60 minutos. A acidificação até um pH de 3,5 é então efetuada de novo com ácido fórmico em um grande número de etapas e o tratamento em tambor é efetuado neste pH durante mais 20 minutos e a solução é descarregada. Na solução nova (100 % - 150 %), a fixação é efetuada a 40° C com 3 % de sulfato de cromo comercialmente disponível (Chromitan® B, 33 % básico, teor de Cr₂O₃: 27 %) durante um período de 90 minutos. Depois disso, a lavagem foi efetuada duas vezes com 150 % de água cada vez e os couros foram armazenados durante toda a noite e então preparados, secos a vácuo, condicionados e empilhados. Foram obtidos os couros L.7 a L.11 de acordo com a invenção e o couro comparativo V-L.12. A classificação foi efetuada de acordo com um sistema de marcação de 1 (muito bom) até 5 (fraco).

[245] Os resultados estão relacionados juntamente com as classificações do couro na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades dos couros L.7 a L.11 de acordo com a invenção e do couro comparativo V-L.12

Couro	Co-polímero	Volume	Maciez	Rigidez do grão	Nivelamento de tingimento e distribuição de gordura	Absorção estática de água [% de H ₂ O]	Maeser [flexes]
L.7	(A.1)	1	1,5	1	1	19	> 100.000
L.8	(A.2)	2	2	2,5	2	21	48.000
L.9	(A.3)	2	2,5	1,5	1,5	25	27.000
L.10	(A.4)	2	2	2	2	24	34.000
L.11	(A.5)	1,5	1,5	1	1	19	>100.000
V-L.12	V-CP.6	3	4	2,5	3	29	11.000

[246] Os valores de Maeser foram determinados usando um testador de Maeser de acordo com ASTM D 2099, em cada caso e determinações duplas. Para a determinação da absorção estática de água, o couro foi completamente imerso em água durante um período de 60 minutos. A absorção estática de água é baseada no couro acabado. O tingimento foi avaliado por inspeção visual por um conjunto de pessoas para testar. As classificações foram efetuadas à base de um sistema de pontos escolar: 1 (muito bom) a 6 (inadequado).

II.3 Outros exemplos para a produção de couro Half superior de um Wetblue de gado comercialmente disponível (da Packers, USA) foi raspado até uma espessura de 2,0 – 2,1 mm. A região no núcleo foi cortada em 4 tiras de aproximadamente 600 g. As tiras foram primeiro lavadas em um tambor (com 200 % de água) e então neutralizadas com 2 % em peso de formiato de sódio e 0,5 % em peso de bicarbonato de sódio em 50 % em peso de água a 35° C durante um período de 90 minutos. Depois da neutralização, os couros foram lavados com 200 % em peso de água e distribuídos em quatro tambores.

[247] 75 % em peso de água e 3 % de uma solução a 40 % em peso de ácido polimetacrílico (M_n 30 000 g/mol, pH 5,5) foram adicionados a cada um dos tambores. Depois do tratamento em tambor por um período de 20 minutos, foi adicionada uma mistura de 5 % de agente de curtimento

vegetal (Mimosa) e 2 % de agente de curtimento sulfona da EP-B 0 459 168, Exemplo K1. Depois do tratamento em tambor por um período adicional de 20 minutos, 2% de uma solução aquosa a 50 % em peso (teor de sólidos) de corantes foram medidos e introduzidos, cujos sólidos tinha a composição a seguir:

70 partes em peso de corante da EP-B 0 970 148, Exemplo 2.18,

30 partes em peso de Acid Brown 75 (complexo de ferro), Color Index 1.7.16

[248] Uns 20 minutos mais tarde, 6 % da emulsão EM.6 ou EM.7 de acordo com a invenção, preparada com uma solução de copolímero (A.1) de acordo com a invenção, de acordo com o Exemplo I.1, um óleo de silicone S.1 ou S.2 (óleo de polidimetilsiloxano), de viscosidade cinemática de 50 mm²/s ou de 350 mm²/s, respectivamente, a 25° C e o sal de sódio de N-oleilsarcosídeo na proporção em peso de 3:1:0,2 foram medidos. As emulsões EM.6 e EM.7 de acordo com a invenção são estáveis durante a armazenagem à temperatura ambiente, a 40 °C e a 60° C durante 7 dias em cada caso.

[249] O tratamento em tambor foi efetuado durante 60 minutos. Depois disso, a mais 75 % de água a uma temperatura de 60° C foram medidos e introduzidos. Finalmente, foi efetuada a acidificação com HCOOH em um grande número de etapas a um pH de aproximadamente 3,6. A solução foi descarregada e a lavagem foi efetuada com 200 % de água. Depois disso, foi efetuada a fixação em uma solução nova de 100 % com 3 % de agente de curtimento de cromo livre de álcali, basicidade 40. O tempo do tratamento em tambor foi de 90 minutos e a temperatura de 40° C. Depois disso, a lavagem foi efetuada duas vezes com 200 % de água cada vez. Os couros foram armazenados durante toda a noite, então preparados, secos sob pressão reduzida, condicionados e empilhados.

[250] Os resultados estão relacionados juntamente com as

classificações do couro na Tabela 3a.

Tabela 3a: Propriedades dos couros L.13 a L.16 de acordo com a invenção.

Couro	Óleo de silicone	Volume	Maciez	Rigidez do grão	Tingimento	Absorção estática de água	Maeser [flexes]
L.13	S.1	2	1-2	1-2	2	22	30.000
L.14	S.2	2	2	2	2-3	22	17.000

[251] Classificação: 1 (muito bom) – 5 (fraco)

[252] Absorção estática de água: apresentada em % em peso de H₂O absorvida

[253] Os valores de Maeser foram realizados usando-se um testador de Maeser de acordo com ASTM D 2099. Para determinar a absorção estática de água, o couro foi imerso completamente em água durante um período de 60 minutos. O tingimento foi avaliado visualmente.

II.4 Produção de couro para vestimentas, couro para luvas e couro para estofamento

[254] As emulsões de acordo com a invenção que tenham composições de acordo com Tabela 4 foram preparadas analogamente à preparação de EM.1. A parte que falta até 100 % era, em cada caso, água.

Tabela 4: Composição de emulsões EM.8 a EM.10 de acordo com a invenção

Número	(A.1), [% em peso]	Polissiloxano [% em peso]	(C), [% em peso]
EM.8	50	2	(C.2), 10
EM.9	50	2	(C.3), 10
EM.10	50	2	(C.4), 10
EM.11	50	2	(C.4), 10

(A) representa a quantidade de dispersão de acordo com o Exemplo I.1 de copolímeros (A) de acordo com a invenção, em g.

[255] O polissiloxano é o polissiloxano do Exemplo II.2 do presente pedido de patente, em g.

(C.2): $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2)_3\text{-O-PO}_3\text{Na}_2$

(C.3): $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2)_3\text{-O-PO}_3\text{Na}_2$

(C.4): $\text{cis-CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_8\text{-O-PO(OH)}_2$

[256] A metade de um Wetblue de gado comercialmente disponível

(da Packers, USA) foi raspada até uma espessura de 2,0 – 2,1 mm. A região do núcleo foi cortada em 3 tiras de aproximadamente 700 g. As tiras foram primeiro lavadas em um tambor (com 200 % e água) e então neutralizadas com 2 % em peso de formiato de sódio e 0,5 % em peso de bicarbonato de sódio em 50 % em peso de água a 35° C durante um período de tempo de 90 minutos. Depois da neutralização, os couros foram lavados com 300 % em peso de água e distribuídos em três tambores.

[257] 100 % em peso de água e 3% de uma solução a 40 % em peso de ácido polimetacrílico (M_n 30 000 g/mol, pH 5,5) e 6 % de um agente de curtimento vegetal Mimosa foram adicionados a cada um dos tambores. Depois de um período de tempo de tratamento em tambor de 20 minutos, foram adicionados 2 % do agente de curtimento sulfona da EP-B 0 459 168, Exemplo K1. Depois de um período de tempo de tratamento em tambor de mais uns 30 minutos, foram medidos 2 % de uma solução aquosa a 50 % em peso (teor de sólidos) de corantes, cujos sólidos tinham a seguinte composição:

70 partes em peso do corante da EP-B 0 970 148, Exemplo 2.18,

30 partes em peso de Acid Brown 75 (complexo de ferro),
Color Index 1.7.16

[258] Uns 60 minutos mais tarde, foram medidos 10 % de emulsão EM.8 ou EM.9 ou EM.10 de acordo com a invenção.

[259] O tratamento em tambor foi efetuado durante 60 minutos. Depois disso, foram medidos e introduzidos mais 100 % de água a uma temperatura de 60° C. Finalmente, foi efetuada acidificação com HCOOH em quatro etapas a um pH de aproximadamente 3,7. A solução foi descarregada e a lavagem foi efetuada com 300 % de água. Depois disso, foi efetuada a fixação em uma solução nova de 150 % com 4 % de agente de curtimento de cromo livre de álcali, basicidade 40. O período de tempo do tratamento em

tambor foi de 90 minutos e o pH era 3,4 e a temperatura, 40° C. Depois disso, a lavagem foi efetuada duas vezes, com 300 % de água (25° C) cada vez. Os couros foram armazenados durante toda a noite, então preparados, secos sob pressão reduzida, condicionados e empilhados.

[260] Os resultados estão relacionados juntamente com as avaliações do couro na Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades dos couros L.17 a L.19 de acordo com a invenção

Couro	Maciez	Volume	Maeser [flexes]	Absorção estática de água [%]
L.17	1	2	5000	21
L.18	1	2	8000	17
L.19	1,5	2	5000	23
L.20	1,5	3	5300	20

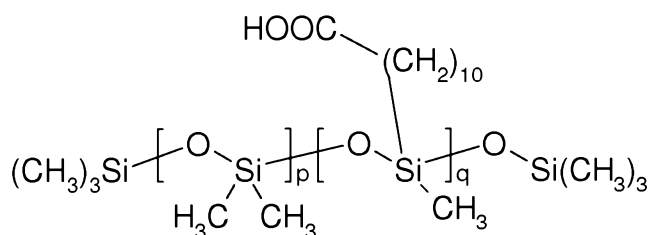
[261] Foram obtidos excelentes couros macios repelentes à água que tinham caráter de grão muito rígido e eram adequados para couros macios superiores (napa, flutuador) e além disso para peças de vestuário, em particular para luvas e para itens de mobiliário, em particular assentos e sofás.

[262] Foi descoberto que os couros de acordo com a invenção não davam a sensação de “excessivamente gorduroso”.

III. Uso de copolímeros de acordo com a invenção como emulsificantes

III.1 Preparação emulsões de silicone

[263] Os copolímeros (A.1) a (A.3) apresentados na Tabela 1 foram usados na forma de suas dispersões aquosas de acordo com os Exemplos I.1 a I.3 para emulsificar um polissiloxano de fórmula



(cocondensado aleatório com $q = 3$ e $p = 145$, em cada caso, valores médios), viscosidade cinemática 600 mm²/s a 20° C. para esta finalidade, 250 g dos copolímeros (A.1) a (A.3) de acordo com a invenção

foram empregados inicialmente como uma solução aquosa em cada caso em um becher e pré emulsificado a 40° C com 70 g do polissiloxano mencionado acima usando-se um Ultraturrax.

[264] Depois disso, em cada caso, também foram adicionados 5 g (1,6 % em peso) de N-oleilsarcosídeo e foi efetuada a homogeneização a 60° C por meio de um Ultraturrax e o pH foi ajustado até 7,5 a 8,5 com NaOH. Foram obtidas emulsões (Em.1) a (Em.3), que tinham sido sujeitas a um teste de armazenagem a 40° C. Em comparação com uma emulsão aquosa com adição de 7,5 % em peso de N- oleilsarcosídeo e 5 % em peso de n-C₁₈H₃₇-(OCH₂CH₂)₅₀OH, a estabilidade durante a armazenagem até a ocorrência de formação de cremosidade visível (separação de fase) aumentou por um fator de desde 7 até 20 até 12 meses.

III.2. Preparação de dispersões de cera

[265] 500 g de copolímero (A.2) de acordo com a invenção foram empregados inicialmente em um tanque agitado. A 60° C, no total 80 g de cera de Carnaúba fundida (80° C) foram agitados em três porções. 1 % em peso de N-oleilsarcosídeo também foi usado como um cotensoativo. Foi efetuado resfriamento até 30° C durante 30 minutos com agitação uniforme (200 rpm). Foi obtida uma emulsão estável durante o armazenamento (Em.4) de acordo com a invenção.

[266] Emulsão (Em.5) de acordo com a invenção: 500 g de copolímero (A.3) de acordo com a invenção foram empregados inicialmente em um tanque agitado. A 50° C, 90 g de óleo branco (comercialmente disponível como Tudalen® 3036) e 5 g de n-C₁₈H₃₇-(OCH₂CH₂)₅₀OH foram agitados por meio de um agitador do tipo âncora com duas lâminas (200 rpm).

[267] As emulsões (Em.4) e (Em.5) de acordo com a invenção podiam ser usadas por si mesmas e de preferência na proporção de misturação (Em.4) a (Em.5) 10/1 até 3/1 (proporção em volume) como composições para cuidado de couro e como óleo de tração.

[268] A Emulsão (Em.5) de acordo com a invenção podia servir como um componente base para formulação de fluidos para corte e resfriamento para processamento de metais. Neste caso, em particular, o efeito anticorrosivo do copolímero (A.3) de acordo com a invenção é vantajoso.

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação aquosa, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um copolímero que pode ser obtido por copolimerização dos seguintes comonômeros:

(a) pelo menos um ácido C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente insaturado ou pelo menos um ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido dos mesmos,

(b) pelo menos um (met)acrilato de um C₃-C₁₀-alcanol α -ramificado,

(c) pelo menos um (met)acrilato de um C₄-C₂₀-alcanol primário β - ou γ -ramificado.

2. Formulação aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente pelo menos um composto de silicone (B).

3. Formulação aquosa de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente pelo menos um emulsificante (C).

4. Formulação aquosa de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o emulsificante (C) é o fosfato de um alcanol alcoxilado.

5. Copolímero, caracterizado pelo fato de que pode ser obtido por copolimerização dos seguintes comonômeros:

(a) pelo menos um ácido C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente insaturado ou pelo menos um ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido dos mesmos,

(b) pelo menos um metacrilato de um C₃-C₁₀-alcanol α -ramificado,

(c) pelo menos um acrilato de um C₄-C₂₀-alcanol primário β - ou γ -ramificado.

6. Copolímero de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que pelo menos um comonômero (b) é um metacrilato de um C₄-C₁₀-alcanol terciário.

7. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 6, caracterizado pelo fato de que pode ser obtido por copolimerização de

(a) desde 5 até 30 % em peso de um ácido C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente insaturado ou pelo menos um ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido do mesmo,

(b) desde 5 até 30 % em peso de um metacrilato de um C₃-C₁₀-alcanol α -ramificado,

(c) desde 40 até 90 % em peso de um acrilato de um C₄-C₂₀-alcanol primário β - ou γ -ramificado.

8. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, caracterizado pelo fato de que é um copolímero aleatório.

9. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 8, caracterizado pelo fato de que o ácido C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente insaturado (a) incorporado na forma de unidades polimerizadas ou o ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado (a) incorporado na forma de unidades polimerizadas está presente pelo menos na forma parcialmente neutralizada.

10. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 9, caracterizado pelo fato de que o anidrido do ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado (a) que é incorporado na forma de unidades polimerizadas está presente pelo menos parcialmente hidrolisado e, se apropriado, pelo menos na forma parcialmente neutralizada.

11. Processo para a preparação de copolímeros como definidos em qualquer uma das reivindicações 5 a 10, caracterizado pelo fato de que os seguintes são sujeitos a polimerização de radical livre entre si:

(a) pelo menos um ácido C₃-C₁₀-carboxílico etilenicamente

insaturado ou pelo menos um ácido C₄-C₁₀-dicarboxílico etilenicamente insaturado ou anidrido do mesmo,

(b) pelo menos um metacrilato de um C₃-C₁₀-alcanol α -ramificado,

(c) pelo menos um acrilato de um C₄-C₂₀-alcanol primário β - ou γ -ramificado.

12. Uso de copolímeros como definidos em qualquer uma das reivindicações 5 a 10, caracterizado pelo fato de ser para a produção de couro.

13. Uso de formulações aquosas como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de ser para a produção de couro.