



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0905053-1 A2**

(22) Data de Depósito: 28/12/2009
(43) Data da Publicação: 29/03/2011
(RPI 2099)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 218/08
C08F 218/04

(54) Título: **RESINAS AGLUTINANTES DE COPOLÍMERO DE ACETANO DE VINILA/2-ETILHEXANOATO DE VINILA**

(30) Prioridade Unionista: 29/12/2008 US 61/203,752

(73) Titular(es): Celanese Emulsions GMBH

(72) Inventor(es): Alistair John McLennan, Peter M. Zeimentz, Steve Laborda

(57) Resumo: RESINAS AGLUTINANTES DE COPOLIMERO DE ACETATO DE VINILA/2-ETILHEXANOATO DE VINILA. A presente invenção refere-se a uma composição de polímero adequada como uma resina aglutinante para substratos fibrosos tais como produtos tecidos ou não tecidos incluindo fibras têxteis, vestuário em geral, papéis, tecido para forro, panos engendrados, vidro ou outras fibras minerais, materiais para cobertura ou pavimentação é descrita. A resina aglutinante compreende um copolímero obtenível reagindo-se: (i) 5 a 95 pphwm de acetato de vinila; (ii) 95 a 5 pphwm de pelo menos um éster vinílico de ácidos graxos amonossustituídos; e (iii) 10 a 0,1 pphwm de pelo menos um monômero funcional, tal como monômero autorreticulante, e opcionalmente outros comonômeros.



PI0905053-1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "RESINAS AGLUTINANTES DE COPOLÍMERO DE ACETATO DE VINILA/2-ETILHEXANOATO DE VINILA".

Reivindicação de Prioridade

5 Este pedido é fundamentado no Pedido de Patente Provisório dos Estados Unidos Serial Nº 61/203.752 intitulado Vinyl Acetate Co-Polymers and Uses Thereof depositado em 29 de Dezembro de 2008. A prioridade do Pedido de Patente Provisório dos Estados Unidos Serial Nº 61/203.752 é por meio deste reivindicada e sua divulgação incorporada por
10 referência neste pedido.

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se, em parte, à preparação de novos polímeros compreendendo acetato de vinila, ésteres vinílicos de ácidos graxos α -monossustituídos, tais como 2-etil-hexanoato de vinila, e monômeros
15 funcionais, incluindo monômeros autorreticulantes tais como N-metilol(met)acrilamida. Os polímeros são tipicamente polímeros de emulsão e opcionalmente podem conter um ou mais comonômeros adicionais selecionados, por exemplo, de etileno e/ou (met)acrilato de alquila. Tais polímeros têm utilidade em uma variedade de aplicações incluindo como aglutinantes para o uso em produtos fibrosos.
20

Antecedentes da Invenção

O uso de acetato de vinilá contendo copolímeros aquosos como aglutinantes para ligar e revestir estruturas de fibra geralmente tais como panos tecidos, não tecidos e enchimentos de fibra têxtil ou fios têxteis é conhecido. Copolímeros de copolímeros de éster vinílico que compreendem
25 unidades de comonômero autorreticulante com funções N-metilol ou éter de N-metilol para melhorar sua força são frequentemente usados. Até 10 % em peso de N-metilol(met)acrilamida (NMA ou NMMA) são usualmente copolimerizados.

30 A Patente dos Estados Unidos Nº 5.371.137 (equivalente a patente EP 0 530 013) de *Blincow et al.* descreve a polimerização de emulsão de copolímero de alcanoato de C1 a C3 de vinila/alquilenos C2 a C4. A força

de ligação do copolímero é melhorada com a inclusão de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos primários C4 a C18 como um monômero. As emulsões de copolímero são usadas para adesivos para empacotamento, pavimentação, e aplicações automotivas tendo a seguinte composição geral: i) de cerca de 5 %
5 a cerca de 85 % alcenoato C1 a C3 de vinila, ii) de cerca de 10 % a cerca de 50 % de alqueno C2 a C4, e iii) de cerca de 5 % a cerca de 85 % de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos primários ou secundários C4 a C18.

A Patente dos Estados Unidos Nº 6.746.555 (equivalente a patente EP 1 069 169) de *Künstle et al.* descreve adesivos de baixa emissão
10 com base em um copolímero de etileno livre de colóide protetivo, aquoso. A mistura de comonômero compreende: a) de 5 a 50 % em peso de etileno, b) de 20 a 80 % em peso de um ou mais ésteres vinílicos do grupo de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos não ramificados ou ramificados tendo 1 a 9
15 átomos de carbono cujos homopolímeros têm uma temperatura de transição vítrea $T_g > 0^\circ\text{C}$, c) de 5 a 70 % em peso de um ou mais ésteres vinílicos do grupo de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos ramificados tendo 8 a 13 átomos de carbono cujos homopolímeros têm uma temperatura de transição vítrea $T_g < 0^\circ\text{C}$, d) de 0,5 a 10 % em peso de um ou mais ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos etilenicamente insaturados tendo 3 ou 4 átomos
20 de carbono, e) de 0 a 10 % em peso de um ou mais comonômeros funcionais em hidroxialquila, etilenicamente insaturados, e f) de 0 a 10 % em peso de comonômeros mono- ou polietilenicamente insaturados, adicionais, a % em peso sendo fundamentada em cada caso no peso global dos comonômeros e adicionar até 100 % em peso, e a dispersão obtida com este sendo
25 seca se desejado.

A Patente dos Estados Unidos Nº 4.997.879 (equivalente a patente EP 0 216 210) de *Weissgerber et al.* descreve uma dispersão de adesivo aquosa sensível à pressão compreendendo 40 a 65 % em peso, com base no peso da dispersão, de um copolímero derivado da polimerização de
30 emulsão de etileno, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, compostos funcionais em hidroxialquila etilenicamente insaturados. O copolímero é obtido por polimerização de: (a) 10 a 45 % em peso de etileno, (b) 0 a 25

% em peso de éster(es) acrílico(s), (c) 40 a 89 % em peso de éster(es) vinílico(s), (d) 0,5 a 4 % em peso de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados preferivelmente com 3 a 4 átomos de carbono, (e) 0,5 a 10 % em peso de compostos funcionais em hidroxialquila etilenicamente insaturados, (f) 0 a 0,3 % de (met)acrilamida, e (g) 0 a 10 % de sulfatos e sulfonatos etilenicamente insaturados ou compostos polietilenicamente insaturados na presença de 1 a 6 % em peso, referido à mistura de comonômero, de pelo menos um emulsificador.

A Patente dos Estados Unidos Nº 6.169.132 (equivalente a patente EP 0 962 510) de *Fickeisen et al.* descreve uma composição polimérica aquosa utilizada como um adesivo para coberturas de pavimento. A composição do polímero é compreendida de: de 10 a 35 % em peso de um polímero disperso em água a) tendo uma temperatura de transição vítrea T_g de abaixo de -10°C ; de 5 a 22 % em peso de uma resina b) que é líquida a 23°C e 0,1 MPa (1 bar), tem uma temperatura de transição vítrea de abaixo de -10°C e em que o ácido abiético é solúvel a 23°C e 0,1 MPa (1 bar) tal que é possível obter soluções de resina B e ácido abiético tendo um teor em peso de até 50 % em peso de ácido abiético; de 5 a 22 % em peso de resina c) que é fundamentado em ácido abiético ou em ácido abiético modificado e tem uma temperatura de transição vítrea de 0 a 90°C e de 21 a 80 % em peso de um enchedor d), as porcentagens em peso sendo fundamentadas na soma dos constituintes da composição aquosa com a exceção de água.

A Publicação do Pedido de Patente Internacional Nº 2007/020201 de *Urban et al.* descreve um adesivo aquoso para a pavimentação não cerâmica em que o adesivo é compreendido de um polímero sintético como um aglutinante e grupos silano hidrolisáveis.

A Publicação do Pedido de Patente dos Estados Unidos Nº 2002/0045692 de *Fiedler et al.* descreve uma composição de pó utilizada em composições de construção em que o pó compreende pelo menos um éster carboxílico para a hidrofobicização. Geralmente a composição da composição de pó pode ser como segue: pelo menos um polímero insolúvel em água selecionado do grupo consistindo nos homo- e/ou copolímeros de éster vini-

lico, éster vinílico-etileno, cloreto de vinila, (met)acrilato, estireno-(met)acrilato, de 0 a 35 % em peso, com base no peso total do polímero, de pelo menos um colóide protetivo, de 0 a 30 % em peso, com base no peso total do polímero, de agentes antiaglutinação, e de 0,1 a 30 % em peso, com
5 base no peso total do polímero, de pelo menos um éster carboxílico.

A Publicação do Pedido de Patente dos Estados Unidos Nº 2007/0184732 de *Lunsford et al.* descreve um aglutinante de acetato de polivinila de força alta utilizado para substratos fibrosos. A composição do aglutinante é compreendida de água e uma resina de emulsão compreendendo
10 de 50 pphwm a 100 pphwm de unidades monoméricas de acetato de vinila e de 4 a 15 pphwm de composição monomérica pós reticulação.

A Patente dos Estados Unidos Nº 6.174.568 de *Kohlhammer et al.* descreve um aglutinante têxtil resistente em solvente na forma de uma dispersão de copolímero aquosa ou um pó em que o aglutinante é obtível
15 pelos seguintes: a) um ou mais monômeros do grupo consistindo em ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos não ramificados ou ramificados tendo 1 a 12 átomos de C, ésteres de ácido acrílico e ácido metacrílico com álcoois não ramificados ou ramificados tendo 1 a 12 átomos de C, vinil aromáticos, vinil
20 haletos e alfa-olefinas e b) 0,01 a 10 % em peso, com base no peso total do copolímero, de um ou mais monômeros b1) selecionados do grupo consistindo nas N-(alcoximetil) acrilamidas e N-(alcóxi-metil)metacrilamidas com um radical alquila C1 a C6 ou um ou mais monômeros b2) do grupo N-metilolacrilamida e N-metilolmetacrilamida ou misturas de compostos de N-(alcoximetila) b1) e compostos de N-metilol b2), caracterizado em que como
25 emulsificador(es) de 0,01 a 10 % em peso, com base no peso global do copolímero, de um ou mais emulsificadores do grupo dos diésteres de ácido sulfossuccínico com álcoois lineares, não ramificados ou ramificados, ou cicloalifáticos são utilizados ou são adicionados à dispersão de copolímero aquosa depois do final da polimerização de emulsão.

30 A Publicação do Pedido de Patente dos Estados Unidos Nº 2005/0009428 de *Porter et al.* descreve panos de reforço revestidos para materiais cimentícios. Um revestimento resinoso é geralmente descrito que

poderia incluir entre muitos outros polímeros, ésteres vinílicos.

Copolímeros de acetato de vinila e ésteres vinílicos de ácido neocalcanóico foram debatidos na literatura para o uso em tintas. Ver *Smith et al.*, *New Vinyl Ester Monomers for Emulsion Polymers*, Progress in Organic Coating, Vol. 22, pp. 19-25, Elsevier (1993) que debate resistência à água e desempenho de revestimento assim como *Bassett*, *Hydrophobic Coatings from Emulsion Polymers*, Journal of Coatings Technology, Vol. 73, Nº 912, pp. 43-55 (201) que debate tintas pigmentadas.

É um objetivo da presente invenção fornecer copolímeros melhorados compreendendo acetato de vinila, ésteres vinílicos de ácidos graxos α -monossustituídos, tais como 2-etil-hexanoato de vinila, monômeros funcionais, incluindo monômeros autorreticulantes tais como N-metilolacrilamida, e opcionalmente comonômeros adicionais, assim como produtos incluindo tais copolímeros, para melhorar propriedades tais como, por exemplo, resistência a solvente, resistência seca, resistência úmida, hidrofobicidade, resistência a envelhecimento alcalino e assim por diante nos artigos e composições como descrito mais completamente em seguida.

Sumário da invenção

A presente invenção é dirigida geralmente aos copolímeros de acetato de vinila e ésteres vinílicos de ácidos graxos α -monossustituídos, tais como 2-etil-hexanoato de vinila, monômeros funcionais e comonômeros opcionais. Composições preferidas para aglutinantes incluem monômeros autorreticulantes como monômeros funcionais, tais como, por exemplo, N-metilolacrilamida.

Em vários aspectos da invenção, os copolímeros da invenção são obteneveis reagindo-se a) de 5 a 95 pphwm, preferivelmente de 30 a 95 pphwm, mais preferivelmente de 35 a 75 pphwm, o mais preferivelmente de 35 a 65 pphwm de acetato de vinila, b) de 95 a 5 pphwm, preferivelmente de 60 a 8 pphwm, mais preferivelmente de 30 a 8 pphwm de pelo menos um éster vinílico de ácidos graxos α -monossustituídos, e c) de 10 a 0,1 pphwm, preferivelmente 8 a 0,5 pphwm, mais preferivelmente de 6 a 3 pphwm de pelo menos um monômero funcional, preferivelmente um monômero au-

torreticulante.

Opcionalmente, comonômeros a) a c) são reagidos na presença de outros comonômeros tais como d) pelo menos uma α -olefina; e/ou e) pelo menos um éster de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, tais como acrilato de butila; e/ou f) outros comonômeros. Faixas preferidas de α -olefina podem incluir de 35 a 5 pphwm ou de 25 a 8 pphwm. Faixas preferidas de éster de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados podem incluir de 45 a 5 pphwm ou de 35 a 5 pphwm ou de 20 a 5 pphwm. O copolímero é composto e sintetizado de modo a ser especialmente útil para um ou mais de: emulsões, em geral; tintas, incluindo tintas com volume de pigmento alto e outros revestimentos decorativos; adesivos para substratos porosos tais como madeira ou substratos não porosos tais como metais, plásticos ou vidro; aglutinantes para substratos fibrosos tais como produtos tecidos ou não tecidos incluindo fibras têxteis, vestuário em geral, papéis, tecido para forro, panos engendrados, fibras de vidro ou outras fibras minerais, materiais para cobertura ou pavimentação.

Outros detalhes e usos tornar-se-ão evidentes a partir do debate que segue assim como as reivindicações anexas.

Descrição Detalhada da Invenção

A invenção é descrita em detalhe abaixo com referência a várias formas de realização e numerosos exemplos. Tal debate é para propósitos de ilustração apenas. Modificações aos exemplos particulares dentro do espírito e escopo da presente invenção estarão prontamente evidentes a uma pessoa versada na técnica. A terminologia usada aqui é fornecida como seu significado usual compatível com as definições exemplares aqui.

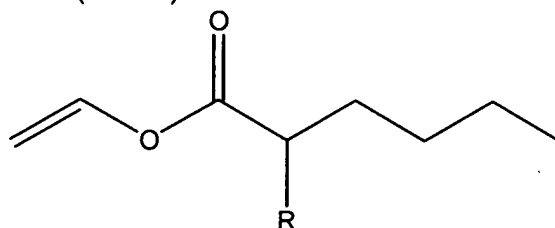
O termo "monômero funcional" inclui monômeros autorreticulantes assim como unidades monoméricas com porções funcionais, incluindo porções estabilizantes tais como grupos iônicos ou grupos hidroxila capazes de reagir com um material reticulante e assim por diante.

A abreviação "pphwm" refere-se a partes por centena em peso de monômero com base no monômero fornecido ao meio de reação a menos que de outro modo indicado.

A terminologia "(met)acrilato de alquila" refere-se a acrilatos de alquila e metacrilatos de alquila, tipicamente alquila C1-C12 tal como acrilato de butila e assim por diante.

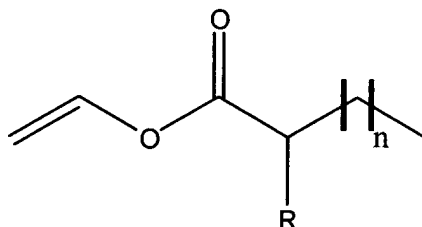
Outra terminologia e abreviações são observados abaixo.

- 5 Tipicamente, polímeros desta invenção são predominantemente compreendidos de monômero de acetato de vinila (VA) e unidades monoméricas de ésteres vinílicos de ácidos graxos α -monossustituídos tais como 2-etil-hexanoato de vinila (V2EH):



2-etil-hexanoato de vinila é onde R = etila

- 10 Mais geralmente, qualquer éster vinílico do ácido alcanóico α -monossustituído pode ser usado, por exemplo, ésteres do ácido alcanóico da fórmula:



- 15 R = grupos alquila de cadeia reta, ramificados ou cíclicos, por exemplo, ácido 2-alkuilbutanóico ($n = 1$) ou ácido 2-alkuilpropanóico é onde $n = 0$; n é adequadamente 2 a 20. Alcanoatos ácidos ramificados adequados também podem ser encontrados na Patente dos Estados Unidos Nº 5.371.137 de *Blinco et al.*, a descrição da qual é incorporada aqui por referência.

- 20 Comonômeros pós-reticulação (referidos na técnica algumas vezes como monômeros autorreticulantes) são os monômeros funcionais mais preferidos utilizados para fabricar os copolímeros da invenção. Estes monômeros incluem ácido acrilamidoglicólico (AGA), metacrilamidoglicolato de metila (MMAG), N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmethacrilamida (NMMA), alil-N-metilolcarbamato, éteres alquílicos tais como os éteres ou ésteres de isobutóxi de N-metilolacrilamida, de N-metilolmetacrilamida e de

N-metilolcarbamato de alila.

Comonômeros opcionais adicionais tais como monômeros de α -olefina e/ou ésteres vinílicos de ácido neoalcanóico também são fornecidos. Exemplos de monômeros de α -olefina adequados incluem etileno, propileno,
5 α -butileno, α -pentileno, α -hexileno, α -octileno e assim por diante.

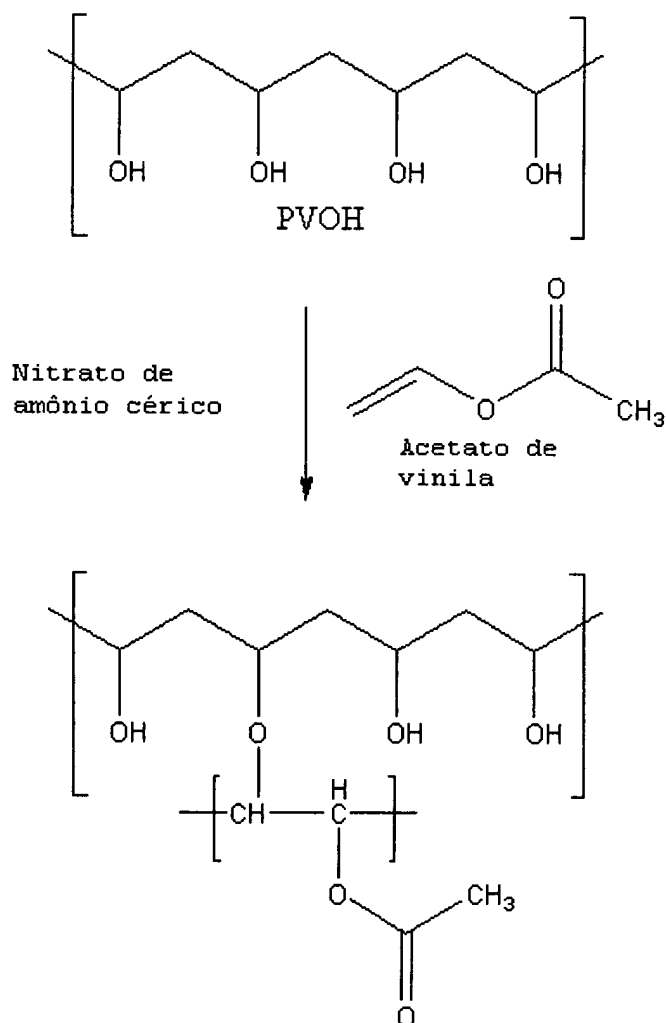
Polímeros preferidos incluem interpolímeros de emulsão como descrito aqui, entretanto a inclusão opcional de outros comonômeros é considerada. Outros comonômeros potencialmente úteis incluem 1-hepteno, butadieno, hexadieno, isopreno, estireno, metil estireno, divinil benzeno e
10 similares. Representativos de ainda outros monômeros etilenicamente insaturados incluem monômeros halogenados tais como cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, cloropreno, cloroestireno e similares.

Os copolímeros inventivos podem ser fabricados por uma variedade de técnicas pelas quais polímeros de acetato de vinila são fabricados
15 incluindo no total, processos de solução, suspensão e emulsão como é descrito na Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology, 4^a Ed., Vol. 24, pp. 954-963 (Wiley 1996), a divulgação da qual é incorporada aqui por referência. A preparação das composições inventivas pode ser realizada usando processos contínuos ou descontínuos de polimerização de emulsão de radical livre. A polimerização pode ser conduzida com o auxílio de vasos de reação usuais tais como reatores do tipo circuito fechado ou agitados. Preferência é fornecida ao uso de processos descontínuos tais como processos de lote, lote/corrente de alimentação combinados, corrente de alimentação pura ou processos de corrente de alimentação sobre partículas de nucleação.
20

Nestes processos, sistemas de iniciador solúveis em água e/ou solúveis em óleo tais como peroxodissulfatos, compostos azo, peróxido de hidrogênio, hidroperóxidos orgânicos ou peróxido de dibenzoila são utilizados. Estes podem ser usados por si só ou em combinação com compostos de redução tais como sais de Fe (II), pirossulfito de sódio, hidrogeno sulfito de sódio, sulfito de sódio, ditionito de sódio, formaldeído-sulfoxilato de sódio,
30 ácido ascórbico, como um sistema de catalisador tipo redox. Os emulsificadores, e/ou onde apropriado, colóides protetivos, aditivos e/ou auxiliares po-

dem ser adicionados antes, durante ou depois da polimerização. Exemplos de emulsificadores incluem éteres de alquil aril poliglicol e éteres de alquil poliglicol todos preferivelmente tendo de 8 a 50 mol de unidades de óxido de etileno por molécula, copolímeros de bloco de óxido de etileno com óxido de propileno, alquilsulfonatos ou alquiarilsulfonatos, sulfatos de alquila, sulfatos e fosfatos de éter alquílico e arílico todos tendo preferivelmente de 8 a 18 átomos de carbono na parte lipofílica e até 50 unidades de óxido de etileno ou óxido de propileno na parte hidrofílica, e também monoésteres ou diésteres de ácido sulfossuccínico ou alquilfenóis todos tendo preferivelmente de 8 a 18 átomos de carbono no radical alquila. Um tipo de emulsificador preferido não contém unidades de alquil fenol lineares na parte lipofílica.

Opcionalmente, as composições poliméricas da invenção são enxertadas sobre um polímero de poli-hidróxi, tal como álcool polivinílico (PVOH), isto é:



Como é descrito na Patente dos Estados Unidos Nº 5.354.803 de *Dragner et al.*, a descrição do qual é incorporada aqui por referência. Qualquer técnica adequada para enxertar a composição com um polímero adequado pode ser usada. Outros compostos de poli-hidróxi adequados para enxertar podem incluir açúcares, celulose e amido.

Representativos de ésteres de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados que também podem ser usados incluem acrilatos e metacrilatos de alquila em que o grupo alquila contém 1 a 12 ou 1 a 10 átomos de carbono e ésteres de tais ácidos como butenóico, maléico, fumárico, itacônico e similares. Representativos de outros ésteres que têm uma insaturação etilênica e são preferidos incluem formiato de vinila, versatato de vinila, e similares. Os acrilatos de alquila que podem ser usados para preparar os aglutinantes de látex de éster acrílico desta invenção incluem acrilatos de alquila e metacrilatos de alquila contendo 1 a 12, preferivelmente 1 a 10 átomos de carbono no grupo alquila. O suporte principal do polímero nos látexes de éster acrílico pode ser hidrofílicos ou hidrofóbicos e ele pode compreender monômeros macios e/ou monômeros duros polimerizados. Os monômeros macios e duros são monômeros que, quando polimerizados, produzem polímeros macios ou duros, ou polímeros em meio-termo. Monômeros de éster acrílico macios preferidos são selecionados de acrilatos de alquila contendo 2 a 8 átomos de carbono no grupo alquila e incluem acrilato de etila, acrilato de propila, acrilato de n-butila, e acrilato de 2-etil-hexila. Os monômeros de éster acrílico duros são selecionados de metacrilatos de alquila contendo até 3 átomos de carbono no grupo alquila e de monômeros não acrílicos tais como estireno e estirenos substituídos, acrilonitrila, cloreto de vinila, e geralmente qualquer monômero compatível o homopolímero do qual tem uma Tg acima de 50°C. Monômeros de éster acrílico preferidos são selecionados de metacrilatos de alquila contendo 1 a 12 átomos de carbono no grupo alquila, especialmente metacrilato de metila. Ver a Patente dos Estados Unidos Nº 5.021.529 de *Garrett*.

Outros monômeros copolimerizáveis com ésteres vinílicos são monômeros iônicos, etilenicamente insaturados, por exemplo compostos que

portam pelo menos um grupo ácido carboxílico, ácido sulfônico, ácido fosfórico ou ácido fosfônico diretamente adjacente à unidade de ligação dupla, ou então são ligados a este por intermédio de um espaçador. Exemplos incluem:

- 5 ácidos monocarboxílicos C3-C8 α,β -insaturados, ácidos dicarboxílicos C5-C8 α,β -insaturados e anidridos destes, e monoésteres de ácidos dicarboxílicos C4-C8 α,β -insaturados.

Preferência é dada a ácidos monocarboxílicos insaturados, por exemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, e ácido crotônico e os anidridos destes; ácidos dicarboxílicos insaturados, por exemplo ácido maléico, ácido 10 fumárico, ácido itacônico e ácido citracônico e os monoésteres destes com alcanóis C1-C12 tais como maleato de monometila e maleato de mono-n-butila. Monômeros iônicos etilenicamente insaturados mais preferidos são ácidos sulfônicos etilenicamente insaturados, por exemplo ácido vinilsulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 2-acriloilóxi- e 2- 15 metacriloiloxietanossulfônico, ácido 3-acriloilóxi- e 3-metacriloiloxipropanossulfônico e ácido vinilbenzenossulfônico, e ácidos fosfônicos etilenicamente insaturados, por exemplo ácido vinilfosfônico.

Além disso, assim como os ácidos mencionado, também é possível usar os sais destes, preferivelmente os sais de metal alcalino destes ou 20 os sais de amônio destes e especialmente os sais de sódio destes, por exemplo os sais de sódio de ácido vinilsulfônico e de ácido 2-acrilamidopropanossulfônico.

Os ácidos livres etilenicamente insaturados mencionados estão 25 presentes em solução aquosa no pH 11 predominantemente na forma de suas bases conjugadas na forma aniônica e, como os sais mencionados, podem ser referidos como monômeros aniônicos.

Também adequados como monômeros reticulantes são comonômeros funcionais em epóxido tais como metacrilato de glicidila e acrilato 30 de glicidila. Outros exemplos são comonômeros funcionais em silício tais como acrilóxi-propiltri(alcóxi)silanos e metacriloxipropiltri(alcóxi)silanos, viniltrialcoxisilanos e vinilmetildialcoxisilanos, com grupos alcóxi que podem es-

tar presentes sendo, por exemplo, radicais metóxi, etóxi e éter de etoxipropileno glicol. Menção também pode ser feita de monômeros úteis tendo grupos hidróxi ou CO, por exemplo, metacrilatos e acrilatos de hidroxialquila tais como acrilato ou metacrilato de hidroxietila, hidroxipropila ou hidroxibutila e também compostos tais como diacetonaacrilamida e acrilato ou metacrilato de acetilacetoxietila, ver Publicação do Pedido de Patente dos Estados Unidos Nº 2007/0112117 de *Weitzel*.

Reticuladores que podem ser usados em combinação com a presente invenção também são comonômeros pré-reticulantes tais como comonômeros etilicamente insaturados múltiplos, por exemplo adipato de divinila, maleato de dialila, metacrilato de alila ou cianurato de trialila e similares.

As composições de polímero na presente invenção são úteis em combinação com emulsões em geral; tintas, incluindo tintas com volume de pigmento alto e outros revestimentos decorativos; adesivos para substratos porosos tais como madeira ou substratos não porosos tais como metais, plásticos ou vidro; aglutinantes para substratos fibrosos tais como produtos tecidos ou não tecidos incluindo fibras têxteis, vestuário em geral, papéis, tecido para forro, panos engendrados, vidro ou outras fibras minerais, materiais para cobertura ou pavimentação; composições de construção incluindo composições cimentícias, calafates e selantes; revestimentos funcionais para impermeabilização e assim por diante; pós tais como pós redispersáveis para impermeabilização, adesivos e similares. Entre as propriedades que podem ser realçadas estão: resistência à esfregação úmida; resistência alcalina; integridade dimensional/estrutural ("Verschiebefestigkeit"); resistência a solvente; tração seca; forças de ligação úmida; forças de ligação úmida em velocidade de assentamento em temperaturas elevadas; adesão a substratos não polares; resistência ao impacto; estabilidade térmica; integridade do filamento; absorção mais baixa de água; hidrofobicidade aumentada; força de tração úmida mais alta e melhores tempos de mancha de água.

Além disso, é fornecida de acordo com a presente invenção uma composição de polímero incluindo: a) 1 a 99 pphwm, preferivelmente 5 a 95

pphwm de unidades monoméricas de acetato de vinila; e b) 99 a 1 pphwm, preferivelmente 95 a 5 pphwm de unidades monoméricas de ésteres vinílicos de ácidos graxos α -monossustituídos, em que o dito polímero é composto e sintetizado de modo a ser útil para um ou mais de: emulsões, em geral; tintas, incluindo tintas com volume de pigmento alto e outros revestimentos decorativos; adesivos para substratos porosos tais como madeira ou substratos não porosos tais como metais, plásticos ou vidro; aglutinantes para substratos fibrosos tais como produtos tecidos ou não tecidos incluindo fibras têxteis, vestuário em geral, papéis, tecido para forro, panos engendrados, vidro ou outras fibras minerais, materiais para cobertura ou pavimentação; composições de construção incluindo composições cimentícias, calafates e selantes; revestimentos funcionais para impermeabilização e assim por diante; pós tais como pós redispersáveis para impermeabilização, adesivos e similares. Tipicamente, a composição de polímero inclui de 10 a 90 pphwm de unidades monoméricas de acetato de vinila e de 90 a 10, preferivelmente 50 a 20 pphwm de éster vinílico de unidades monoméricas de ácido graxo α -monossustituídas. As unidades monoméricas α -monossustituídas podem ser unidades monoméricas de 2-etil hexanoato de vinila. Os interpolímeros também podem incluir c) 40 a 1, preferivelmente 35 a 5 pphwm de unidades monoméricas de α -olefina, por exemplo, unidades de etileno se assim desejado.

Composições de polímero preferidas incluem: a) 1 a 99 pphwm, preferivelmente 5 a 95 pphwm de unidades monoméricas de acetato de vinila; b) 99 a 1 pphwm, preferivelmente 95 a 5 pphwm de unidades monoméricas de ésteres vinílicos de ácidos graxos α -monossustituídos, tais como unidades monoméricas de 2-etil hexanoato de vinila; e c) 10 a 0,1 pphwm de unidades monoméricas funcionais e o polímero é composto e sintetizado de modo a ser útil para aglutinantes para substratos fibrosos tais como produtos tecidos ou não tecidos incluindo fibras têxteis, vestuário em geral, papéis, tecido para forro, panos engendrados, vidro ou outras fibras minerais, materiais para cobertura ou pavimentação. As unidades monoméricas funcionais são tipicamente unidades monoméricas de reticulação tais como unidades

monoméricas de autorreticulação presentes em uma quantidade de 0,5 a 8 pphwm.

Uma outra forma de realização é um interpolímero compreendendo: a) 1 a 99 pphwm, preferivelmente 5 a 95 pphwm de unidades monoméricas de acetato de vinila; b) 99 a 1 pphwm, preferivelmente 95 a 5 pphwm de unidades monoméricas de ésteres vinílicos de ácidos graxos α -monossustituídos; c) 40 a 1, preferivelmente 35 a 5 pphwm de unidades monoméricas de α -olefina; e d) 10 a 0,1 pphwm de unidades monoméricas funcionais.

Ainda um outro aspecto da invenção inclui interpolímeros de: a) 1 a 99 pphwm, preferivelmente 5 a 95 pphwm de unidades monoméricas de acetato de vinila; b) 99 a 1 pphwm, preferivelmente 95 a 5 pphwm de unidades monoméricas de ésteres vinílicos de ácidos graxos α -monossustituídos; c) 40 a 1, preferivelmente 20 a 5 pphwm de unidades monoméricas de (met)acrilato de alquila; e d) 10 a 0,1 pphwm de unidades monoméricas funcionais. As unidades monoméricas de (met) acrilato de alquila são selecionadas de unidades de (met)acrilato de alquila (C1-C12); por exemplo eles podem ser unidades de acrilato de butila.

Os polímeros antecedentes podem ser incorporados em uma variedade de artigos e composições, por exemplo, não tecidos, revestimentos e assim por diante e usados na fabricação de: emulsões, em geral; tintas, incluindo tintas com volume de pigmento alto e outros revestimentos decorativos; adesivos para substratos porosos tais como madeira ou substratos não porosos tais como metais, plásticos ou vidro; aglutinantes para substratos fibrosos tais como produtos tecidos ou não tecidos incluindo fibras têxteis, vestuário em geral, papéis, tecido para forro, panos engendrados, vidro ou outras fibras minerais, materiais para cobertura ou pavimentação; composições de construção incluindo composições cimentícias, assim como os produtos fibrosos supracitados, calafates e selantes; revestimentos funcionais para impermeabilização e assim por diante; pós tais como pós redispersáveis para impermeabilização, adesivos e similares. Assim também os copolímeros da invenção podem ser enxertados a um polímero de poli-

hidróxi para formar um copolímero de enxerto.

Exemplos

Os seguintes exemplos estão representados para ilustrar mais a presente invenção e não devem ser tomados como limitando a invenção. As partes e porcentagens indicadas nos exemplos estão em peso a menos que mencionados de outro modo.

Abreviações:

CA: Ácido crotônico

VA: Monômero de acetato de vinila; obtido de Celanese Chemicals Europe GmbH; teor do inibidor 3 a 5 ppm de hidroquinona (HQ), usado como fornecido, a menos que de outro modo indicado;

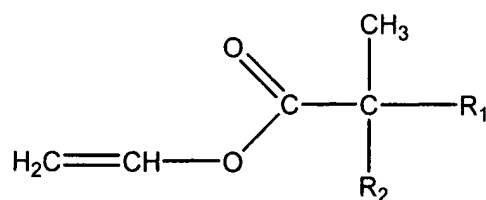
V2EH: Monômero de 2-etil hexanoato de vinila, disponível da Japan VAM e Poval Co, Ltd; destilado e pós-estabilizado com 3 a 5 ppm de MEHQ; usado como fornecido, a menos que de outro modo indicado;

E: Monômero de etileno.

BA: Acrilato de butila

NMA-LF uma combinação de N-metilolacrilamida/acrilamida (48 % de solução tipicamente aq.) comercialmente disponível da Cytec Industries.

Ésteres vinílicos de ácidos neoalcanóicos têm a seguinte estrutura geral:



onde R1 e R2 são grupos alquila que juntos podem típica e coletivamente conter de cerca de 6 a 8 átomos de carbono. Veo Va[®] ésteres vinílicos neoalcanóicos são disponíveis da Hexion Specialty Chemicals of Columbus, Ohio. Em VeoVa[®] 9, R1 e R2 juntos contêm cerca de 6 átomos de carbono. Em VeoVa[®] 10, R1 e R2 juntos contêm cerca de 7 átomos de carbono. Em VeoVa[®] 11, R1 e R2 juntos contêm cerca de 8 átomos de carbono. A inclusão de ésteres vinílicos do ácido neoalcanóico em sistemas de polímero introduz hidrofobicidade ao polímero que pode fornecer adesão de solubilida-

de em hidrocarboneto a superfícies de baixa energia e também adiciona volume estérico ao polímero fornecendo-o com maior estabilidade hidrolítica.

- HLB: Números de HLB são indicativos de um comportamento de emulsificação de tensoativo e referem-se ao equilíbrio entre as porções hidrofílicas e lipofílicas (hidrofóbicas) da molécula. Números de HLB são descritos ainda em Griffin, W. C., J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 311 (1949).

Aplicação de Adesivos/Pavimento

Preparação de melhorada Adesivo de Pavimentação Macio usando 2-etilhexanoato de vinila como comonômero:

10 Exemplo 1-1

Preparação de dispersão de polímero:

Uma solução aquosa compreendendo os seguintes constituintes foi introduzida em um reator de autoclave com um agitador, aquecimento de camisa e bombas de medição:

- 15 5900 g de água desionizada

750 g de uma solução aquosa a 70 % de intensidade de éter alquilpoliglicólico comercial com 28 mol de óxido de etileno e valor de HLB de 17

- 20 230 g de uma solução aquosa a 30 % de intensidade de um sulfato de éter alquílico comercial com 7 mol de óxido de etileno

30 g de hidroxietilcelulose (viscosidade da solução aquosa a 2 % de intensidade: 4.000 mPa•s)

- 25 130 g de uma solução aquosa de vinilsulfonato de sódio a 30 % de intensidade, 7,2 g de Bruggolite® E (sulfoxilato de formaldeído sódico, da BASF) como um agente de redução

e

40 mg de sal de Mohr

A fase aquosa foi ajustada ao pH 7 com ácido acético antes da medição no reator.

- 30 O aparelho foi purgado de oxigênio atmosférico, a primeira parte da mistura monomérica foi introduzida no aparelho, e 2330 g de etileno foram medidos no aparelho enquanto o reator foi aquecido até uma temperatu-

ra de 65°C, resultando em uma pressão final de 4500 KPa (45 bar).

Mistura monomérica na adição inicial:

8600 g de acetato de vinila

2300 g de 2-etil-hexanoato de vinila

5 A mistura monomérica residual que é medida compreende:

2300 g de 2-etil-hexanoato de vinila

130 g de ácido acrílico

130 g de metacrilato de glicidila

Solução de iniciador 1:

10 72 g de peroxidissulfato de sódio

20 g de bicarbonato de sódio

860 g de água

Solução de iniciador 2:

29 g de Bruggolite® E

15 430 g de água

Em temperatura interna de 65°C do reator, a solução de iniciador 1 foi medida no reator durante 730 min. (10 % em 185 min. 15 % em 130 min. e 75 % em 315 min.). 15 minutos depois de ter iniciado com o iniciador 1, iniciador 2 e os monômeros remanescentes foram medidos paralelo à solução de iniciador 2 durante um período de 300 minutos. A pressão de etileno foi mantida constante em aprox (45 bars) durante este período. Depois disto, a pressão lentamente diminuiu. Noventa minutos depois do final da alimentação de retardo de monômero, a temperatura interna do reator foi elevada até 75°C. Depois da conclusão da medição do iniciador 1, a mistura de reação foi esfriada até < 40°C, despressurizada e transferida a um vaso de ajuste. Monômeros residuais foram reduzidos por tratamento com uma solução aquosa a 70 % de terc-Butil-hidroperóxido e uma solução aquosa de Bruggolite® E em água a 75°C. Depois deste tratamento, a emulsão resultante foi ajustada a um valor de pH de 4 adicionando-se uma solução aquosa a 4,7 % de hidróxido de sódio.

O produto resultante teve um teor de sólidos de 66 %, uma viscosidade de Brookfield RV (fuso 3, 20 rpm, 23°C) de 2.110 mPa•s e valor de

pH de 4 e uma temperatura de transição vítrea de -8°C (ponto central), medida por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Exemplo Comparativo 1-A

Dispersão de polímero para Exemplo Comparativo:

- 5 Mowilith® LDL 1355 W da Celanese Emultions GmbH (Kronberg/Germany), uma emulsão de terpolímero com base em acetato de vinila, etileno e VeoVa® (éster vinílico de ácidos versáticos). A emulsão de acordo com a folha de dados técnicos tem uma Tg de -7°C , um teor de sólidos de 55 % e uma viscosidade de Brookfield de 2.000 mPa•s e um valor de pH de
- 10 4.

Preparação de um Adesivo para Pavimentação com base no Exemplo 1-1 e no Exemplo Comparativo 1-A.

- Os adesivos para pavimento usados no teste foram formulados na seguinte receita padrão para adesivos para pavimento unilaterais livres de componentes de ebulição baixa:
- 15

35 partes de dispersão

18 partes de fusão de resina (preparação ver abaixo)

37 partes de carbonato de cálcio como enchedor

- 0,2 parte de anti-espumante, por exemplo Agitan® 305 (Muenzing Chemie)
- 20

0,4 parte de agente dispersante, por exemplo Mowiplus® XW 330 (Clariant)

1,0 parte de uma solução a 10 % de polifosfato de sódio, por exemplo Calgon® N (BK Giulini)

- 0,2 parte de preservante, por exemplo Acticide® MBS (Thor Chemie)
- 25

0,2 parte de uma pasta fluida de hidroxietilcelulose (viscosidade da solução aquosa a 2 % de intensidade: 100.000 mPa•s) em 3 partes de água

- Solução de hidróxido de sódio para ajustar o pH para 7,5
- 30

Água para ajustar a viscosidade a 35.000 mPa•s

A fusão de resina usada para a preparação dos adesivos compreendeu:

45 partes de resina de rosina

45 partes de Alresat® KE300 (Omya AG)

10 partes de Genapol® PF 20 (Clariant GmbH)

- 5 Espécimes de teste consistindo em cimento de fibra e telhas de PVC foram preparadas para determinar as forças de cisalhamento e de ligação pelicular de acordo com DIN 16860. As espécimes foram armazenadas sob condições climaticamente controladas nas temperaturas determinadas e depois foram testadas quanto a suas forças de ligação de acordo com o relatório descritivo DIN 16860. Os resultados são observados na Tabela 1.

10 Tabela 1: Resultados do teste de aplicação

Exemplo	Forças de cisalhamento (N/cm ²)			Resistências peliculares (N/cm ²)		
	Requerimento: > 30 N/cm ²			Requerimento: > 10 N/cm ²		
	23°C	50°C	70°C	23°C	50°C	70°C
Exemplo 1	45,8	54,2	52,6	15,8	24,3	23,4
Comparativo 1A	36,8	49,8	45,4	15,0	18,0	15,4

Estes resultados documentam uma melhora nas forças de ligação em um produto de estado da técnica com uma composição de polímero comparável.

- 15 Aglutinantes para Pano Engendrado, Fibra de Vidro para Produtos de Cobertura e Pavimentação e Fibras Têxteis/Não tecidos

Exemplo Comparativo 2-1

Preparação de um Polímero compreendendo VA/NMA-LF 95/5

- 20 Uma solução aquosa foi preparada pela adição de 1,33 g de uma solução aquosa a 30 % de um tensoativo aniônico de alcano sulfonato secundário, (Hostapur® SAS 30 da Clariant), 8,19 g de uma solução aquosa a 80 % de um tensoativo não iônico de etoxilato alcoólico, (Emulan® TO 2080 da BASF), a 908,5 g de água desionizada e aquecida até 50°C enquanto agitando até que os tensoativos fossem dissolvidos. A solução foi esfriada e 1,76 g de bicarbonato de sódio foi adicionado.
- 25 aquosa foi carregada a um reator de vidro de 3 litros equipado com um agitador e funis de gotejamento.

O reator foi aquecido até 65°C e 120,98 g de acetato de vinila foram adicionados.

Uma segunda solução aquosa foi preparada pela adição de 2,68 g de uma solução aquosa a 30 % de um tensoativo aniônico de alceno sulfonato secundário, (Hostapur[®] SAS 30 da Clariant), e 33,49 g de uma solução aquosa a 80 % de um tensoativo não iônico de etoxilato alcoólico, (Emulan[®] TO 2080 da BASF), a 214,94 g de água desionizada e aquecida até 50°C enquanto agitando até que os tensoativos fossem dissolvidos. Depois de esfriar a solução de tensoativo 128,42 g de uma combinação ativa a aproximadamente 48 % de N-metilacrilamida e acrilamida, (Cylink[®] NMA-LF da Cytec), 1,74 g de persulfato de sódio e 1,21 g de bicarbonato de sódio foram adicionados à solução aquosa. A segunda solução aquosa e 1050,87 g de acetato de vinila foram misturados para formar uma pré-emulsão.

Quando a temperatura do reator estabilizou a 65°C, uma solução de 2,67 g de persulfato de sódio em 20,01 g de água desionizada foi adicionada. Quando um exoterma foi observado, a temperatura foi aumentada para 75°C. A 70°C a adição da pré-emulsão foi iniciada para durar 4 horas. Depois que a adição foi completa, uma solução de 0,11 g de persulfato de sódio em 5,87 g de água desionizada foi adicionada e a temperatura foi aumentada para 80°C durante 1 hora. O reator depois foi esfriado até 50°C, e uma solução de 2,04 g de hidroperóxido de t-butila em 12,01 g de água desionizada foi adicionado durante 10 minutos. Depois uma solução de 1,54 g de metabissulfito de sódio em 12,01 g de água foi durante 10 minutos. A mistura de reação foi esfriada e filtrada através de uma malha de 180 µ.

A dispersão resultante teve um teor de sólidos de 49,7 %, viscosidade de 56 mPa.s, pH de 4,4, granulação, (medida em uma malha de 40 µ), de 0,12 % e uma T_g, (início, por DSC) de 35,6°C.

Para os exemplos 2-2 a 2-7, V2EH foi usado como fornecido por Japan VAM and Poval Co., Ltd. Para os exemplos 2-8 a 2-10 V2EH foi destilado e pós-estabilizado com 3 a 5 ppm de MEHQ.

Exemplo 2-2:

Preparação de um Polímero compreendendo VAV2EH/NMA-LF

65,3/29,8/4,9

Uma solução aquosa foi preparada pela adição de 1,34 g de uma solução aquosa a 30 % de um tensoativo aniônico de alcano sulfonato secundário, (Hostapur[®] SAS 30 da Clariant), 8,77 g de uma solução aquosa a 80 % de um tensoativo não iônico de etoxilato alcoólico, (Emulan[®] TO 2080 da BASF), a 887,98 g de água desionizada e aquecida até 50°C enquanto agitando até que os tensoativos fossem dissolvidos. A solução foi esfriada e 1,77 g de bicarbonato de sódio foi adicionado. Depois a solução aquosa foi carregada a um reator de vidro de 3 litros equipado com um agitador e funis de gotejamento.

O reator foi aquecido até 65°C. Uma primeira mistura monomérica compreendendo 85,5 g de acetato de vinila e 36,64 g de 2-etil-hexanoato de vinila foi adicionada ao reator. Uma segunda mistura monomérica compreendendo 726,5 g de acetato de vinila e 334,56 g de 2-etil-hexanoato de vinila foi preparada. Uma segunda solução aquosa foi preparada pela adição de 24,71 g de uma solução aquosa a 30 % de um tensoativo aniônico de alcano sulfonato secundário, (Hostapur[®] SAS 30 da Clariant), e 18,85 g de uma solução aquosa a 80 % de um tensoativo não iônico de etoxilato alcoólico, (Emulan[®] TO 2080 da BASF), a 216,8 g de água desionizada e aquecida até 50°C enquanto agitando até que os tensoativos fossem dissolvidos. Depois de esfriar a solução de tensoativo, 127,12 g de uma combinação ativa a aproximadamente 48 % de N-metilolacrilamida e acrilamida, (Cylink[®] NMA-LF da Cytec), 1,75 g de persulfato de sódio e 1,22 g de bicarbonato de sódio foram adicionados à solução aquosa. A segunda mistura monomérica e a segunda solução aquosa foram misturadas para formar uma pré-emulsão.

Quando a temperatura do reator estabilizou a 65°C, uma solução de 2,69 g de persulfato de sódio em 20,18 g de água desionizada foi adicionada. Quando um exoterma foi observado, a temperatura foi aumentada para 75°C. A 70°C a adição da pré-emulsão foi iniciada para durar 4 horas. Depois que a adição foi completa, uma solução de 0,11 g de persulfato de sódio em 5,92 g de água desionizada foi adicionada e a temperatura foi au-

mentada para 80°C durante 1 hora. O reator depois foi esfriado até 50°C, e uma solução de 2,05 g de hidroperóxido de t-butila em 12,18 g de água desionizada foi adicionada durante 10 minutos. Depois uma solução de 1,55 g de metabissulfito de sódio em 12,18 g de água foi adicionada durante 10 minutos. A mistura de reação foi esfriada e filtrada através de uma malha de 180 μ .

A dispersão resultante teve um teor de sólidos de 50,3 %, viscosidade de 236 mPa.s, pH de 4,3, granulação, (medida em uma malha de 40 μ), de 0,017 % e uma Tg, (início, por DSC), de 12,1°C.

10 Exemplo 2-3:

Preparação de um Polímero compreendendo VAV2EH/NMA-LF 38,6/57,9/3,5

Um procedimento similar ao exemplo 2-2 foi seguido exceto que as quantidades relativas de acetato de vinila, 2-etil-hexanoato de vinila e NMA-LF foram variadas. A dispersão resultante teve um teor de sólidos de 49,6 %, viscosidade de 290 mPa.s, pH de 4,3, granulação, (medida em uma malha de 40 μ), de 0,072 % e uma Tg, (início, por DSC), de -5,7°C.

Exemplo 2-4:

Preparação de um Polímero compreendendo VAV2EH/E/NMA-LF 70/15/10/5

Uma solução aquosa foi preparada pela adição de 125,8 g de uma solução aquosa a 10 % de hidroxietil celulose, tendo uma viscosidade de Brookfield em concentração de 5 % de 100 a 180 mPa.s a 25°C, (Natro-sol[®] 250 LR da Aqualon), 282,6 g de uma solução aquosa a 70 % de um tensoativo não iônico de etoxilato alcoólico, (Emulsogen[®] EPN 287 da Clariant), e 30,5 g de uma solução aquosa a 30 % de um tensoativo aniônico de alcano sulfonato secundário, (Hostapur[®] SAS 30 da Clariant), a 2984 g de água desionizada enquanto agitando. 38,1 g de uma solução atova a 30 % de vinilsulfonato de sódio foram adicionados, seguido por 0,19 g de sal de Mohr, depois o pH foi ajustado para pH 4,4 pelo uso de ácido fosfórico. Depois a solução aquosa foi carregada a um reator de pressão de 10 litros equipado com um agitador, bombas de dosagem e um medidor de fluxo de

massa para dosagem de etileno. O reator foi desgaseificado duas vezes por evacuação, depois pressurização com nitrogênio a (0,2 MPa) 2 bar, depois finalmente evacuação.

5 O reator foi aquecido até 35°C. 16,76 % de uma mistura monomérica compreendendo 3371,3 g de acetato de vinila e 722,7 g de 2-etilhexanoato de vinila foram bombeados ao reator. 480,3 g de etileno foram medidos ao reator, seguido por 10 % de uma solução compreendendo 22,9 g de metabissulfito de sódio dissolvido em 274,5 g de água desionizada.

10 Quando a temperatura do reator estabilizou a 35°C, as adições de uma solução de 30,2 g de persulfato de sódio dissolvida em 274,5 g de água desionizada e o restante da solução de metabissulfito de sódio foram iniciadas em uma taxa constante para durar 6 horas. A temperatura foi gradualmente aumentada para 65°C durante um período de aproximadamente 20 minutos, tempo este em que as adições do restante da mistura monomérica e uma solução de 500,3 g de uma combinação ativa a aproximadamente 15 48 % de N-metilolacrilamida e acrilamida, (Cylink® NMA-LF da Cytec), em 452,9 g de água desionizada foram adicionadas separadamente ao reator em uma taxa constante durante 5 horas. A temperatura do reator foi mantida a 65°C durante a duração da reação.

20 Depois que a reação foi concluída, a mistura de reação foi esfriada até 50°C e transferida a um vaso de desgaseificação. Uma solução compreendendo 3,66 g de metabissulfito de sódio e 0,09 g de sulfato ferroso heptaidratado em 45,7 g de água desionizada foi adicionada durante 5 minutos, seguido por uma solução compreendendo 4,57 g de t-butil-hidroperóxido 25 em 45,7 g de água desionizada durante 30 minutos. A mistura foi esfriada, depois 0,32 g de Agitan® 282 (da Münzing) e 14,64 g de uma solução ativa a 12,5 % de hidróxido de amônio foram adicionados, e a dispersão resultante foi filtrada através de uma malha de 180 µ.

30 A dispersão resultante teve um teor de sólidos de 51,2 %, viscosidade de 200 mPa.s, pH de 3,5, granulação, (medida em uma malha de 40 µ), de 0,015 % e uma Tg, (início, por DSC), de -0,7°C.

Exemplo 2-5:

Preparação de um Polímero compreendendo VAV2EH/E/NMA-LF 65,9/9,5/20,0/4,6

Uma solução aquosa foi preparada pela adição de 330,8 g de uma solução aquosa a 10 % of hidroxietil celulose, tendo uma viscosidade de Brookfield em concentração de 5 % de 100 a 180 mPa.s a 25°C, (Natro-sol[®] 250 LR da Aqualon), 777,5 g de uma solução aquosa a 70 % de um tensoativo não iônico de etoxilato alcoólico, (Emulsogen[®] EPN 287 da Clariant), a 7950,9 g de água desionizada enquanto agitando. 100,2 g de uma solução atova a 30 % de vinilsulfonato de sódio foram adicionados, seguido por 0,51 g de sal de Mohr, depois o pH foi ajustado para pH 4,4 pelo uso de ácido fosfórico. Depois a solução aquosa foi carregada a um reator de pressão de 30 litros equipado com um agitador, bombas de dosagem e um medidor de fluxo de massa para dosagem de etileno. O reator foi desgaseificado duas vezes por evacuação, depois pressurização com nitrogênio a (0,2 MPa) 2 bar, depois finalmente evacuação.

O reator foi aquecido até 35°C. 20,0 % de uma mistura monomérica compreendendo 8299,5 g de acetato de vinila e 1202,8 g de 2-etilhexanoato de vinila foram bombeados ao reator. 2525,9 g de etileno foram medidos ao reator, seguido por 10 % de uma solução compreendendo 50,5 g de eritorbato de sódio dissolvido em 721,7 g de água desionizada.

Quando a temperatura do reator estabilizou a 35°C, as adições de uma solução de 79,4 g de persulfato de sódio dissolvidos em 721,7 g de água desionizada e o restante da solução de eritorbato de sódio foram iniciados em uma taxa constante para durar 6 horas. A temperatura foi gradualmente aumentada para 65°C durante um período de aproximadamente 30 minutos, tempo este em que as adições do restante da mistura monomérica e uma solução de 1202,8 g de uma combinação ativa a aproximadamente 48 % de N-metilolacrilamida e acrilamida, (Cylink[®] NMA-LF da Cytec), em 1190,8 g de água desionizada foram adicionados separadamente ao reator em uma taxa constante durante 5 horas. A temperatura do reator foi mantida a 65°C durante a duração da reação.

Depois que a reação foi concluída, a mistura de reação foi esfri-

ada até 30°C e descarregada. 8,6 kg do material descarregado foram tratados com 21,2 g de uma solução ativa a 12 % de hidróxido de amônio, depois 2,3 kg foram transferidos a um reator de vidro de 3 litros equipado com um agitador e funis de gotejamento e aquecido até 60°C. Uma solução compreendendo 0,88 g de eritorbato de sódio e 0,022 g de sulfato ferroso heptahidratado em 11,0 g de água desionizada foi adicionado durante 5 minutos, seguido por uma solução compreendendo 1,10 g de t-butil-hidroperóxido em 11,0 g de água desionizada durante 30 minutos. O reator foi esfriado até abaixo de 30°C, e a dispersão resultante foi filtrada através de uma malha de 180 µ.

A dispersão resultante teve um teor de sólidos de 51,3 %, viscosidade de 100 mPa.s, pH de 4,9, granulação, (medida em uma malha de 40 µ), de 0,073 % e uma Tg, (início, por DSC), de -12,8°C.

Exemplo 2-6:

Preparação de um Polímero compreendendo VAV2EH/E/NMA-LF 60,1/19,1/16,2/4,6

Um procedimento similar ao exemplo 2-5 foi seguido exceto que as quantidades relativas de acetato de vinila, 2-etil-hexanoato de vinila e etileno foram variadas. A mistura monomérica compreendeu 7577,8 g de acetato de vinila e 2405,6 g de 2-etil-hexanoato de vinila. A quantidade de etileno medido ao reator foi 2044,8 g. A dispersão resultante teve um teor de sólidos de 51,5 %, viscosidade de 1400 mPa.s, pH de 4,9, granulação, (medida em uma malha de 40 µ), de 0,035 % e uma Tg, (início, por DSC), de -11,9°C.

Exemplo 2-7:

Preparação de um Polímero compreendendo VAV2EH/E/NMA-LF/CA 62,7/14,2/18,0/4,6/0,5

Um procedimento similar ao exemplo 2-5 foi seguido exceto que as quantidades relativas de acetato de vinila, 2-etil-hexanoato de vinila e etileno foram variadas, e 0,5 % de ácido crotônico foi incluído. A quantidade de água desionizada usada para a solução aquosa inicial foi reduzida para 7928,3 g. A mistura monomérica compreendeu 7938,6 g de acetato de vinila

e 1804,2 g de 2-etil-hexanoato de vinila. 65,0 g de ácido crotonico e 34,9 g de solução de hidróxido de amônio ativa a 25 % foram adicionados à solução de NMA-LF. A quantidade de etileno medida ao reator foi 2285,4 g. A dispersão resultante teve um teor de sólidos de 50,0 %, viscosidade de 162 mPa.s, pH de 4,5, granulação, (medida em uma malha de 40 µ), de 0,021 % e uma Tg, (início, por DSC), de -12,2°C.

Exemplo 2-8:

Preparação de um Polímero compreendendo VAV2EH/BA/NMA-LF 65/20/10/5

10 Uma solução aquosa foi preparada pela adição de 1,33 g de uma solução aquosa a 30 % de um tensoativo aniônico de alcano sulfonato secundário, (Hostapur[®] SAS 30 da Clariant), e 9,36 g de uma solução aquosa a 70 % de um tensoativo não iônico de etoxilato alcoólico, (Emulsogen[®] EPN 287 da Clariant) a 902,75 g de água desionizada e aquecida até 50°C enquanto agitando até que os tensoativos fossem dissolvidos. A solução foi esfriada e 1,76 g de bicarbonato de sódio foi adicionado. Depois a solução aquosa foi carregada a um reator de vidro de 3 litros equipado com um agitador e funis de gotejamento.

20 O reator foi aquecido até 65°C. Uma primeira mistura monomérica compreendendo 81,25 g de acetato de vinila, 25,0 g de 2-etil-hexanoato de vinila e 12,5 g de acrilato de butila foi adicionada ao reator.

25 Uma segunda mistura monomérica compreendendo 731,25 g de acetato de vinila, 225,0 g de 2-etil-hexanoato de vinila e 112,5 g de acrilato de butila foi preparada. Uma segunda solução aquosa foi preparada pela adição de 2,68 g de uma solução aquosa a 30 % de um tensoativo aniônico de alcano sulfonato secundário, (Hostapur[®] SAS 30 da Clariant), e 38,28 g de uma solução aquosa a 70 % de um tensoativo não iônico de etoxilato alcoólico, (Emulsogen[®] EPN 287 da Clariant), a 162,0 g de água desionizada e aquecida até 50°C enquanto agitando até que os tensoativos fossem dissolvidos. Depois de esfriar a solução de tensoativo 130,21 g de uma combinação ativa a aproximadamente 48 % de N-metilolacrilamida e acrilamida, (Cylink[®] NMA-LF da Cytec), foram adicionados à solução aquosa. A segun-

30

da mistura monomérica e a segunda solução aquosa foram misturadas para formar uma pré-emulsão.

Quando a temperatura do reator estabilizou a 65°C, uma solução de 2,67 g de persulfato de sódio em 20,0 g de água desionizada foi adicionada. Quando um exoterma foi observado, a temperatura foi aumentada para 75°C. A 70°C as adições da pré-emulsão e uma solução de 1,74 g de persulfato de sódio e 1,21 g de bicarbonato de sódio em 53,0 g de água desionizada foram iniciados para durar 4 horas. Depois que as adições foram concluídas, uma solução de 0,11 g de persulfato de sódio em 5,87 g de água desionizada foi adicionada e a temperatura foi aumentada para 80°C durante 1 hora. O reator depois foi esfriado até 50°C, e uma solução de 2,04 g de hidroperóxido de t-butila em 12,08 g de água desionizada foi adicionada durante 10 minutos. Depois uma solução de 1,54 g de metabissulfito de sódio em 12,08 g de água foi adicionada durante 10 minutos. A mistura de reação foi esfriada e filtrada através de uma malha de 180 µ.

A dispersão resultante teve um teor de sólidos de 49,4 %, viscosidade de 285 mPa.s, pH de 4,5, granulação, (medida em uma malha de 40 µ), de 0,008 % e uma Tg, (início, por DSC), de 11,3°C.

Exemplo 2-9:

Preparação de um Polímero compreendendo VAV2EH/BA/NMA-LF 65/20/10/5 com 0,5 % de monômero de silano

Um procedimento similar ao exemplo 2-8 foi seguido exceto que 0,5 % de vinil trimetoxisilano, (Silquest® A171 da Momentive), foi incluído. Portanto 6,25 g de Silquest® A171 foram adicionados à segunda mistura monomérica. A dispersão resultante teve um teor de sólidos de 50,2 %, viscosidade de 470 mPa.s, pH de 4,5, granulação, (medida em uma malha de 40 µ), de 0,006 % e uma Tg, (início, por DSC), de 11,5°C.

Exemplo 2-10:

Preparação de um Polímero compreendendo VAV2EH/BA/NMA-LF 65/20/10/5 com 0,5 % de monômero de fosfato

Um procedimento similar ao exemplo 2-8 foi seguido exceto que 0,5 % de um monômero de fosfato funcional patenteado, (Sipomer® PAM

300 da Rhodia), foi incluído. Portanto 6,25 g de Sipomer® PAM 300 foram adicionados à segunda mistura monomérica. A dispersão resultante teve um teor de sólidos de 49,5 %, viscosidade de 306 mPa.s, pH de 3,8, granulação, (medida em uma malha de 40 μ), de 0,015 % e uma Tg, (início, por DSC), de 11,4°C.

Procedimentos do Teste de Aplicação

Preparação geral da amostra

O procedimento para preparar as espécimes de teste segue: Um substrato foi saturado com imersão-aperto com a dispersão de polímero e depois termicamente seco. Folhas de papel de filtro #1 Whatman, comercialmente disponíveis da Whatman, Inc., foram usadas como substrato e armazenadas sob condições de temperatura (23°C) e umidade (50 %) controladas antes do uso. O papel de filtro foi cortado em folhas de aproximadamente 265 x 220 mm e pesados.

A dispersão de polímero (incl. 1 % de mono fosfato de amônio) foi diluída ao nível de sólidos para obter um complemento de cerca de 20 %. O papel de filtro Whatman foi saturado com imersão-aperto passando-se o substrato através do banho de dispersão e depois passando-se as folhas saturadas através dos rolos de aperto pressurizados de um saturador de rolo duplo (Werner Mathis VFM ou um saturador similar) para extrair por compressão a dispersão de polímero em excesso. A folha saturada depois foi colocada em uma estufa (Mathis) e seca a 130°C durante 10 min. A folha seca, saturada foi recondicionada em condições de temperatura e umidade controladas durante um mínimo de 12 horas. A folha foi repesada e depois calculada para % de complemento.

Teste da Mancha de Água

Para testar a hidrofobicidade, com uma micropipeta, uma gota de água desmineralizada foi colocada na folha e o tempo foi medido até que a água fosse completamente absorvida.

Teste de Cobb

Teste de Cobb foi aplicado de acordo com DIN EN 20 535 (n.a. na tabela significa teste não aplicável devido a um polímero muito hidrofílico).

5 Força de tração

A força de tração foi medida de acordo com WSP 110,4 (05) WD. Portanto uma tira de papel de 5 cm de largura foi clampeada em uma máquina de teste de tração (Lloyd LR100K) e uma força aplicada à amostra até quebrar. Espécimes a serem testados na condição úmida foram imersos em água na temperatura ambiente durante 1 hora e testados quando ainda úmidos. A força de tração foi a média de pelo menos quatro medições.

A resistência úmida relativa foi calculada como a razão de força de tração úmida para a força de tração seca.

Formaldeído

15 Formaldeído foi determinado por intermédio de HPLC da emulsão diretamente e da folha depois da absorção de HCHO em água (modificação leve de AS[®] D5910/JIS L 1096-979).

Os resultados aparecem na Tabela 2:

Tabela 2: Resultados do teste de aplicação

	Exemplo Nº	2-1 Comparativo	2-2	2-3
Formaldeído do látex	(ppm)	83	99	60
Formaldeído da folha	(ppm)	21	22	10
Mancha de água	(min)	7	> 60	> 60
Cobb	(g/m ²)	n.a.	17	11
Trações				
Seca	(N/5 cm)	294	267	163
Úmida	(N/5 cm)	73	103	72
Resistência úmida relativa	(%)	25	39	44

Tabela 2: Resultados do teste de aplicação (continuação)

	Exemplo Nº	2-4	2-5	2-6
Formaldeído do látex	(ppm)	194	69	74
Formaldeído da folha	(ppm)	25	13	13
Mancha de água	(min)	120	120	120
Cobb	(g/m ²)	16	18	14
Trações				
Seca	(N/5 cm)	227	210	198
Úmida	(N/5 cm)	81	94	84
Resistência úmida relativa	(%)	36	45	42

Tabela 2: Resultados do teste de aplicação (continuação)

	Exemplo Nº	2-7	2-8	2-9	2-10
Formaldeído do látex	(ppm)	77	122	127	123
Formaldeído da folha	(ppm)	16	29	21	27
Mancha de água	(min)	120	120	120	120
Cobb	(g/m ²)	18	14	15	13
Trações					
Seca	(N/5 cm)	208	257	261	271
Úmida	(N/5 cm)	90	82	91	137
Resistência úmida relativa	(%)	43	32	35	51

Estes resultados mostram que uma melhora na hidrofobicidade, a força de tração úmida e retenção da força de tração depois do encharcamento com água foram obtidas.

Aglutinante de Tecido para forro (VA/V2EH/E/NMA-LF)

Exemplo 3-1

Preparação da dispersão de polímero:

O polímero do Exemplo 2-4 acima foi testado como um aglutinante de tecido para forro pelo procedimento descrito abaixo.

O método de teste usado para determinar a força de tração e alongamento do reforço tais como liberados e depois do envelhecimento foi aquele de European Technical Approval Guidelines (ETAG 04) para produtos de construção. A força de tração e alongamento do reforço foram medidos na direção da trama e urdidura em 10 amostras respectivamente no estado tal como liberado e depois da imersão em solução alcalina (envelhecimento) de tecidos para forro. As amostras mediram 50 mm em pelo menos 300 mm. Elas continham no mínimo 5 fios dentro da largura.

O comprimento livre da amostra entre clampes foi 200 mm. A força de tração foi aumentada com um velocidade de cruzeta constante de (100 +/- 5) mm/min até que falha ocorresse. A força em N na falha e o alongamento foi registrado. Os valores médios da força de tração e alongamento foram calculados a partir destes valores individuais. O valor residual calculado do valor médio da força de tração depois do envelhecimento foi comparado ao valor médio da força de tração no estado tal como liberado.

O teste sobre o estado tal como liberado foi conduzido depois de condicionar as amostras a (23+/- 2)°C e (50 +/- 5) % RH durante pelo menos 24 horas.

A amostra foi imersa durante 28 dias em solução alcalina a (23+/-2)°C. Cerca de 20 amostras (10 na direção da trama e 10 na direção da urdidura) foram armazenadas em 4 litros de solução alcalina. A solução foi composta como segue: 1 g de NaOH, 4 g de KOH, 0,5 g de Ca(OH)₂ a 1 litro de água destilada.

A amostra foi enxaguada por imersão durante 5 minutos em solução ácida (5 ml de HCl (35 % diluída) a 4 litros de água) e depois colocada sucessivamente em 3 banhos de água (4 litros cada). As amostras foram deixadas durante 5 minutos em cada banho. Elas foram subsequentemente secas a (23+/-2)°C e (50+/- 5) % RH durante 48 horas.

Depois do envelhecimento a força residual deve ser pelo menos 50 % da força do estado tal como liberado e 20 N/mm de modo a satisfazer as especificações. Os tecidos para forro testados tiveram uma largura de 50 mm e portanto a força de tração depois do envelhecimento deve ser pelo

menos 1000 N/50 mm. Os resultados aparecem na Tabela 3. Estes resultados mostram que a composição de copolímero da invenção é adequada para produzir tecidos para forro que cumprem a norma de ETAG 04.

Tabela 3: Resultados do envelhecimento alcalino

Força de tração na falha	Exemplo 3-1	Requerimento	
Tal como liberado (N/10 cm)	2213	> 2000	Completo
Depois do tratamento alcalino (N/10 cm)	1381	> 1000	Completo
Razão alcalino/tal como liberado (%)	62	> 50	completo

5 Tintas

Os exemplos que seguem servem para ilustrar outros aspectos da invenção. As partes e porcentagens indicadas nos exemplos são em peso a menos que observado de outro modo.

Preparação de copolímeros de acetato de vinila com resistência à esfregação úmida melhorada em tintas para interior de PVC superiores

Preparação de dispersão de polímero para o Exemplo 4-1 inventivo

Uma solução aquosa compreendendo os seguintes constituintes foi introduzida em um reator com um agitador, aquecimento de camisa e bombas de medição:

15 540 g de água desionizada

3,5 g de uma solução aquosa a 70 % de intensidade de éter de alquilpoliglicol comercial com 28 mol de óxido de etileno e um valor de HLB de 17

6 g de um sulfato de éter alquílico comercial com 2EO

20 13 g de uma solução aquosa de vinilsulfonato de sódio a 30 % de intensidade

e

2,5 g de acetato de sódio

2,5 g de metabissulfito de sódio (SMBS)

25 O monômero foi adicionado na forma de uma pré-emulsão con-

sistindo em:

535 g de água desionizada

18 g de uma solução aquosa a 70 % de intensidade de éter de alquilpoliglicol comercial com 28 mols de óxido de etileno e valor de HLB de 17

34 g de um sulfato de éter alquílico comercial com 2EO

14 g de uma solução aquosa de vinilsulfonato de sódio a 30 % de intensidade

1,8 g de bicarbonato de sódio

10 3 g de persulfato de sódio

996 g de acetato de vinila

204 g de 2-etil-hexanoato de vinila

15 g de metacrilato de glicidila

O aparelho foi purgado de oxigênio atmosférico e a fase aquosa foi aquecida até uma temperatura de 65°C. Depois 5 % da emulsão monomérica foi introduzida no aparelho e polimerização foi iniciada usando 6 g de uma solução aquosa a 3 % de persulfato de sódio (NaPS). Depois do início da polimerização a temperatura foi tomada até 70°C e a mistura monomérica remanescente foi adicionada durante 240 min. Depois do final da adição do monômero, mais 25 g de 1,5 %, solução aquosa de NaPS assim como 25 g de uma solução de SMBS a 1,5 % foram adicionados e a emulsão foi aquecida até 75°C e mantida nesta temperatura durante 1 hora. Depois do período pós-aquecimento o reator foi esfriado e a emulsão fria foi ajustada ao pH 6 usando amônia.

25 O produto resultante teve um teor de sólidos de 50 %, uma viscosidade de Brookfield RV (fuso 1, 20 rpm, 23°C) de 70 mPa.s e valor de pH de 6 e uma temperatura de transição vítrea de 30°C (ponto central), medida por Calorimetria Diferencial de Varredura.

Preparação de dispersão de polímero para o Exemplo 4-2 inventivo

30 Uma solução aquosa compreendendo os seguintes constituintes foi introduzida em um reator com um agitador, aquecimento de camisa e bombas de medição:

1100 g de água desionizada

35 g de uma solução aquosa a 70 % de intensidade de éter de alquilpoliglicol comercial com 28 mols de óxido de etileno e um valor de HLB de 17

5 13 g de um sulfato de éter alquílico comercial

20 g de uma solução aquosa de vinilsulfonato de sódio a 30 % de intensidade

e

3 g de acetato de sódio

10 A seguinte mistura monomérica foi usada:

1050 g de Acetato de vinila

215 g de 2-etil-hexanoato de vinila

19 g de Metacrilato de glicidila

O aparelho foi purgado de oxigênio atmosférico e a fase aquosa
15 foi aquecida até uma temperatura de 60°C. Depois 5 % da mistura monomérica foram introduzidos no aparelho e a polimerização foi iniciada usando 35 g de uma solução aquosa a 8 % de persulfato de sódio (NaPS) juntamente com 17 g de uma solução aquosa a 6 % de SMBS. 15 minutos depois do início da polimerização a mistura monomérica remanescente foi adicionada
20 durante 240 min. Para terminar a conversão depois do final da adição do monômero a emulsão foi aquecida até 85°C e mantida nesta temperatura durante 1 hora. Adicionalmente, depois do final da adição do monômero, 30 g de solução aquosa de NaPS a 4 % foram adicionados. Depois do período pós-aquecimento o reator foi esfriado. Como pós adições de 250 g de uma
25 solução aquosa contendo: 8 % de um sal de sódio de um anidrido maléico de estireno, 16 % de um polímero de bloco de óxido de etileno-óxido de propileno com 10 % de EO (HLB2), e 2,5 % de um sulfato de éter alquílico comercial com 7 mols de óxido de etileno foram fornecidos.

O produto resultante teve um teor de sólidos de 52 %, uma viscosidade de Brookfield RV (fuso 3, 20 rpm, 23°C) de 110 mPa•s e valor de pH de 6 e uma temperatura de transição vítrea de 23°C (ponto central), medida por Calorimetria Diferencial de Varredura.

30

Dispersão de polímeros para os Exemplos Comparativos 4-A, 4-B:

Acronal® 290 D, uma emulsão de copolímero acrílico de estireno; a emulsão de acordo com a folha de dados técnicos tem uma Tg de 22°C, um teor de sólidos de 50 % e uma viscosidade de Brookfield de 1100 mPa•s e um pH de 8.

Mowilith® LDM 2383, uma emulsão de copolímero com base em acetato de vinila e @Veova (éster vinílico de ácidos versáticos). A emulsão de acordo com a folha de dados técnicos tem uma Tg de 29°C, um teor de sólidos de 53 % e uma viscosidade de Brookfield de 1.500 mPa•s e um pH de 4,5.

Teste da Resistência à esfregação úmida

A resistência à esfregação úmida foi testada de acordo com DIN 53778 na seguinte formulação de tinta para uma tinta para interior de acabamento fosco contendo 10 % de aglutinante.

15 Tabela 4: Composições da tinta

Água	304 g
Metil-hidroxietilcelulose 30.000 mPa•s (5 % de sólidos)	4 g
polifosfato de Na	5 g
poliacrilato de K	4 g
Anti-espumante (Óleo mineral, sílica hidrofóbica)	2 g
Biocida	2 g
NaOH	2 g
Dióxido de titânio (Rutil R3, 82 % de TiO ₂ ; Al, revestimento de Si)	83 g
Caulim 2,5 µm	36 g
Carbonato de cálcio 2 µm	243 g
Carbonato de cálcio 5 µm	212 g
Emulsão (50 % de sólidos)	100 g
Coalescente (monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol)	2,5 g

Os resultados são resumidos na tabela abaixo.

Tabela 5: Resultados do teste de aplicação

	Ciclos de esfregação (DIN 53778)
Acronal® 290 D 4A	672
Mowilith® LDM 2383 4B	875
Exemplo 4-1	1249
Exemplo 4-2	2132

Estes resultados documentam uma melhora na resistência à esfregação úmida dos exemplos inventivos sobre as comparações comerciais.

- Embora a invenção fosse descrita em detalhe, modificações dentro do espírito e escopo da invenção estarão prontamente evidentes àqueles versados na técnica. Em virtude do debate antecedente, conhecimento relevante na técnica e referências debatidas acima em combinação com os antecedentes e Descrição detalhada, as descrições dos quais são todas incorporadas aqui por referência, outra descrição é julgada desnecessária.
- Além disso, deve ser entendido que aspectos da invenção e porções de várias formas de realização podem ser combinados ou alternados inteiro ou em partes. Além disso, aqueles versados comum na técnica avaliarão que a descrição antecedente é por via de ilustração apenas, e não é intencionada a limitar a invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero adequada como uma resina aglutinante para substratos fibrosos tais como produtos tecidos ou não tecidos incluindo fibras têxteis, vestuário em geral, papéis, tecido para forro, panos engendrados, vidro ou outras fibras minerais, materiais para cobertura ou pavimentação, a dita composição de polímero compreendendo um copolímero obtenível reagindo-se:
- 5
- a) 5 a 95 pphwm de acetato de vinila; e
 - b) 95 a 5 pphwm de pelo menos um éster vinílico de ácidos graxos α -monossustituídos; e
 - 10 c) 10 a 0,1 pphwm de pelo menos um monômero funcional; e opcionalmente
 - d) 35 a 5 pphwm de pelo menos uma α -olefina; e/ou
 - e) 45 a 5 pphwm de pelo menos um éster de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados; e/ou
 - 15 f) outros comonômeros.
2. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 1, compreendendo um copolímero obtenível reagindo-se de 30 a 95 pphwm acetato de vinila.
- 20
3. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 1, compreendendo um copolímero obtenível reagindo-se de 60 a 8 pphwm de pelo menos um éster vinílico de ácidos graxos α -monossustituídos.
4. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 1, em que o éster vinílico de ácido graxo α -monossustituído é 2-etil hexanoato de vinila.
- 25
5. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 1, em que o dito pelo menos um monômero funcional é um monômero reticulante.
6. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 5, em que o dito monômero reticulante é um monômero autorreticulante.
- 30
7. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 6, em que o copolímero é obtenível reagindo-se de 8 a 0,5 pphwm de monômero autorreticulante.

8. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 7, em que o dito monômero autorreticulante é N-metilolacrilamida.

9. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 1, em que o dito pelo menos uma α -olefina é etileno.

5 10. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 1, em que o dito pelo menos um éster de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados é um (met) acrilato de alquila.

10 11. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 10, em que o dito (met) acrilato de alquila é selecionado de (met)acrilatos de alquila C1-C12.

12. Composição de polímero de acordo com a reivindicação 11, em que o dito (met)acrilato de alquila é acrilato de butila.

13. Produto fibroso compreendendo:

15 a) um substrato fibroso selecionado de produtos tecidos ou não tecidos incluindo fibras têxteis, vestuário em geral, papéis, tecido para forro, panos engendrados, vidro ou outras fibras minerais, materiais para cobertura ou pavimentação; e

20 b) uma resina aglutinante compreendendo um copolímero obtível reagindo-se (i) 5 a 95 pphwm de acetato de vinila; (ii) 95 a 5 pphwm de pelo menos um éster vinílico de ácidos graxos α -monossustituídos e (iii) 10 a 0,1 pphwm de pelo menos um monômero funcional e (iv) opcionalmente 35 a 5 pphwm de pelo menos uma α -olefina e/ou 20 a 5 pphwm de pelo menos um éster de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados.

25 14. Produto fibroso de acordo com a reivindicação 13, em que o éster vinílico de ácido graxo α -monossustituído é 2-etil hexanoato de vinila.

15. Produto fibroso de acordo com a reivindicação 13, em que o dito monômero funcional é um monômero reticulante.

16. Produto fibroso de acordo com a reivindicação 15, em que o dito monômero reticulante é um monômero autorreticulante.

30 17. Produto fibroso de acordo com a reivindicação 16, em que o dito monômero autorreticulante é N-metilolacrilamida.

18. Produto fibroso de acordo com a reivindicação 13, em que o

dito pelo menos um éster de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados é um (met) acrilato de alquila.

19. Produto fibroso de acordo com a reivindicação 18, em que o dito (met)acrilato de alquila é acrilato de butila.

RESUMO

Patente de Invenção: "RESINAS AGLUTINANTES DE COPOLÍMERO DE ACETATO DE VINILA/2-ETILHEXANOATO DE VINILA".

5 A presente invenção refere-se a uma composição de polímero adequada como uma resina aglutinante para substratos fibrosos tais como produtos tecidos ou não tecidos incluindo fibras têxteis, vestuário em geral, papéis, tecido para forro, panos engendrados, vidro ou outras fibras mine-
 10 rais, materiais para cobertura ou pavimentação é descrita. A resina aglutinante compreende um copolímero obtenível reagindo-se: (i) 5 a 95 pphwm de acetato de vinila; (ii) 95 a 5 pphwm de pelo menos um éster vinílico de ácidos graxos α -monossubstituídos; e (iii) 10 a 0,1 pphwm de pelo menos um monômero funcional, tal como monômero autorreticulante, e opcional-
 mente outros comonômeros.