

## Tentamen Octrooigemachtigden

Tentamen “Opstellen van een octrooiaanvraag” (deel A)

*chemie*

---

**5 oktober 2015**

**13.30 – 17.30 uur**

TENTAMENOPGAVE “OPSTELLEN VAN EEN OCTROOIAANVRAGE” (A) CHEMIE 2015

Beste octrooigemachtigde:

5    Ons bedrijf DISHCLEAN houdt zich bezig met de productie en verkoop van afwasmiddelen. Een van onze producten is vaatwastabletten en de afgelopen tijd zijn we met succes bezig met het ontwikkelen van effectieve water-oplosbare films waarin de tabletten verpakt kunnen worden en waaruit het gemakkelijk is om de wasmiddelen af te geven, te dispergeren, te suspenderen of op te lossen. Wij hebben nieuwe water-oplosbare films gevonden die zeer  
10    geschikt zijn en voordelen bieden boven de reeds bekende water-oplosbare films. Hieronder geven wij een beschrijving van onze uitvinding en in de bijgevoegde annexen staat informatie over bekende producten. Wij verzoeken u een Nederlandse prioriteitsaanvraag te schrijven op grond waarvan volgend jaar een ongewijzigde Europese octrooiaanvraag kan worden ingediend die goede kans maakt om ongewijzigd te worden verleend (wij gaan ervan  
15    uit dat de octrooiraad niet meer literatuur vindt dan wij hebben bijgesloten). Om onnodige kosten te voorkomen willen we niet dat er meer dan 15 conclusies worden ingediend.

Onze uitvinding heeft betrekking op water-oplosbare polymere films en meer in het bijzonder op dergelijke films in de vorm van buidels die alkalische of boraat-bevattende reinigingsmiddelen bevatten.

20    Water-oplosbare polymere films, waaronder polyvinylalcohol zijn bekend. Veel literatuur is gericht op het probleem van verpakkingsmaterialen zoals water-oplosbare films.

De term ‘film’ betekent een continu, homogeen, vormvast polymeermateriaal met een kleine dikte ten opzichte van zijn omgeving.

25    De term "polymeer" betekent een macromolecuul bestaande uit een veelheid van chemische subeenheden (monomeren).

De term “copolymeer” wordt gebruikt voor polymeren met ten minste twee verschillende subeenheden.

30    De monomeren kunnen identiek of chemisch soortgelijk zijn, of kunnen van verschillende types zijn. Chemisch identieke monomeren geven homopolymeren, mengsels van verschillende monomeren (comonomeren) geven copolymeren.

Buidels gemaakt van water-oplosbare films kunnen worden gebruikt wanneer de inhoud daarvan toxisch of vies is, of waarbij de inhoud nauwkeurig moet worden gemeten of geïsoleerd moet worden van zijn omgeving. Oplosbare afgemeten buidels zijn handig voor de consument, met name wanneer het reinigingsmiddelen betreft.

35    Dergelijke reinigingsmiddelen kunnen bijvoorbeeld wasmiddelsamenstellingen zijn voor vaatwassers, wasmiddelen voor het wassen van kleding en wasserette additieven zoals bleekmiddelen, wasverzachters, enzymen en verwante producten.

Reinigingssamenstellingen die in een buidel worden gedaan hebben het extra probleem dat de alkalische of boraat inhoud kan reageren met polyvinyl alcohol (PVA) films, waardoor de oplosbaarheid van de films sterk vermindert.

- 5 De aanwezigheid van boraat in reinigingsmiddelen (bijvoorbeeld middelen waarin perboraat bleekmiddel zit) kan leiden tot verknoping (cross-linking) van de PVA, waardoor de oplosbaarheid in water afneemt.

10 In het verleden heeft men getracht de schadelijke effecten van boraationen te minimaliseren door boraat in de filmsamenstelling af te vangen, bijvoorbeeld door sorbitol in de film op te nemen.

15 Het gebruik van PVA films in reinigingssamenstellingen wordt extra bemoeilijkt door variaties van de oplosbaarheid bij verschillende temperaturen, terwijl de film niet mag oplossen tijdens het bewaren bij verschillende temperaturen en vochtigheidsgraden. Dit probleem wordt meestal opgelost door de hoeveelheid alkalische materiaal in de buidel aan te passen of te beperken. Dit kan echter een negatief effect hebben op de reinigende werking.

Dienovereenkomstig is een doel van de onderhavige uitvinding een water-oplosbare film waarvan de oplosbaarheid in water in aanwezigheid van een alkalisch of boraat-bevattend reinigingsmiddel wordt behouden.

20 Een ander doel van onze uitvinding is om een vrijstaande film te verkrijgen die in water oplosbaar is en tevens stabiel is tijdens opslag onder uiteenlopende temperatuur- en vochtigheidsgraadcondities.

Een ander doel van onze uitvinding is het verkrijgen van een water-oplosbare film die kan worden gebruikt om een reinigingssamenstelling te verpakken zonder de effectiviteit daarvan te beïnvloeden.

25 Nog een ander doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een pakket of doos met een veelvoud van water-oplosbare filmomhulde reinigingsmiddelen die gebruik maken van alkalische of boraat-bevattende wastoevoegsels. Het is een ander doel om een afgemeten, handig verpakte dosis van een reinigingssamenstelling te verkrijgen die gemakkelijk kan worden opgeslagen, verwerkt en in een vaatwasmachine kan worden  
30 gebruikt waarbij de reinigingssamenstelling snel in de wasvloeistof oplost.

Onze onderzoeksafdeling heeft nu een film gevonden waarover wij bijzonder enthousiast zijn en die gevormd is uit een polymeer met een vinylacetaat monomeer die gepolymeriseerd is met comonomeren die gekozen zijn uit de hieronder gedefinieerde groepen.

35 Na een dergelijke copolymerisatie worden de comonomeren gekenmerkt door de aanwezigheid van een carbonzuurhalide, carboxylester, of carboxamide groep op de comonomeren, die hierna aangeduid worden als "hydrolyseerbare" comonomeren. Door een omzettingstap worden anionische groepen verkregen die afkomstig zijn uit de carbonzuurhalide, carboxylester, of carboxamide groepen. De films daarvan gemaakt moeten een dikte hebben van 0.025 tot 0.13 mm.

Dunnere films zijn te kwetsbaar en daardoor onbruikbaar en dikkere films lossen langzamer op waardoor ze alleen geschikt zijn voor langlopende wasprogramma's.

De omzettingstap omvat ten minste een base-gekatalyseerde hydrolysestap om de kenmerkende anionische groepen uit de hydrolyseerbare comonomeren te verkrijgen.

5 Geschikte basen om de hydrolysestap uit te voeren zijn alkalimetaalhydroxiden zoals natriumhydroxide en kaliumhydroxide.

Verrassenderwijs is gevonden dat door de keuze van het type en de hoeveelheid comonomeer, het molecuulgewicht van het PVA polymeer, de mate van verzeeping van het vinylacetaat, en het type base dat wordt gebruikt om het copolymeer te hydrolyseren, een  
10 film kan worden gemaakt die relatief onafhankelijk van de temperatuur oplosbaar is in water en niet onoplosbaar wordt door de aanwezigheid van alkalische of boraat-bevattende wasmiddelen.

Verder is de film voldoende sterk om te worden gevormd tot een vrijstaande zak of buidel die kan worden gebruikt om reinigingssamenstellingen, met name alkalische of boraat-  
15 bevattende reinigingsmiddelen, te verpakken.

De film is stabiel onder typische opslagcondities. De films kunnen op de gebruikelijke wijze worden vervaardigd uit een polymeeroplossing. De omzettingstap kan direct aan het polymeer in de polymeeroplossing, of na vorming van de film worden uitgevoerd.

20 Wij gaan nu over tot een gedetailleerde beschrijving van onze uitvinding op grond waarvan een octrooiaanvraag kan worden ingediend.

In een eerste uitvoeringsvorm wordt een vrijstaande film gemaakt van een vinylacetaat monomeer die gecopolymeriseerd wordt met een hierna te definiëren hydrolyseerbaar comonomeer, waarna het copolymeer wordt omgezet in een omzettingstap tot een copolymeer met niet-hydrolyseerbare comonomeer subeenheden, waarbij de anionische  
25 groepen zijn verkregen.

De omzettingstap omvat ten minste een base-gekatalyseerde hydrolysestap om de kenmerkende anionische groepen te produceren.

De hydrolyseerbare comonomeren worden gekenmerkt door de aanwezigheid van carbonzure esters, halides of amides die kunnen worden omgezet tot een anionische groep,  
30 welke groepen verantwoordelijk zijn voor de wateroplosbaarheid van het copolymeer. De verkregen buidels lossen doorgaans in minder dan vijftien minuten op, bij voorkeur in minder dan ongeveer vijf minuten.

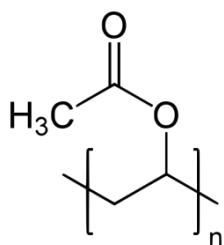
Na de copolymerisatie worden de hydrolyseerbare comonomeren in een omzettingstap omgezet door middel van hydrolyse (waarbij ook de acetaatgroepen van de vinylacetaat monomeren worden verzeept tot alcoholen). Onder deze reactiecondities vindt er geen  
35 reactie plaats tussen de alcoholgroep van de verzepte vinylacetaat en de carboxylaatgroep van het gehydrolyseerde comonomeer.

De term “verzeeping” omvat een base-gekatalyseerde hydrolyse van de acetaatgroepen in een oplosmiddel, eventueel gevolgd door neutralisatie van de overmaat base en verwijdering van het oplosmiddel. Voorkeursbasen die de verzeeping katalyseren zijn alkalimetaalhydroxiden, zoals natriumhydroxide en kaliumhydroxide.

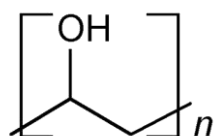
- 5 Afhankelijk van de mate van hydrolyse van de polyvinyl alcohol, het type en het gehalte van het niet-hydrolyseerbare comonomeer, en het type base dat in de verzeepingsstap wordt gebruikt kan het resulterende copolymeer een verschillende mate van oplosbaarheid in water en van stabiliteit vertonen.

10 De film zoals beschreven wordt gebruikt om buidels te vervaardigen waarin het wasmiddel kan worden gebracht.

Polyvinylalcohol (PVA) polymeer wordt veel gebruikt als een filmvormend materiaal en heeft goede sterkte en is goed water-oplosbaar. PVA wordt verkregen door verzeeping van een acetaat polymeer dat wordt gemaakt uit vinylacetaat monomeren ( $\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) en de structuur heeft:



Vinylacetaat is een verzeepbaar monomeer. Na verzeeping van de acetaatgroepen van het polymeer wordt PVA verkregen met de chemische structuur:



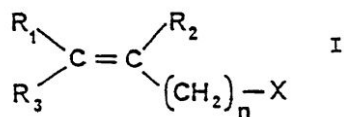
Commerciële PVA films vertonen in het algemeen ongeveer 70% tot 100% verzeeping.

- 20 Gevonden is nu dat films van de onderhavige uitvinding, waarvan zakjes kunnen worden gemaakt die opslagstabil zijn, snel oplosbaar zijn over een breed temperatuurbereik, en niet schadelijk zijn voor de reinigende werking van het wasmiddel, geproduceerd kunnen worden uit vinylacetaat dat gecopolymeriseerd is met ongeveer 2-6 mol% hydrolyseerbaar comonomeer zodat een polymeer verkregen wordt met een molecuulgewicht dat gekenmerkt is door een viscositeit tussen ongeveer 4-35 cPs, gemeten in een 4% waterige oplossing bij
- 25 25 °C. De viscositeit van het polymeer wordt gemeten na copolymerisatie, verzeeping en hydrolyse, maar voor verdere behandeling van het polymeer.

- Bij voorkeur is de viscositeit van het polymeer in het bereik tussen ongeveer 4-35 cPs. De meeste voorkeur hebben copolymeren met een mol percentage van de hydrolyseerbare comonomeer van ongeveer 3-5% en een viscositeit van ongeveer 10-20 cPs. Als andere oplosbaarheidseigenschappen gewenst zijn kan worden afgeweken van de hierboven
- 30 genoemde viscositeit.

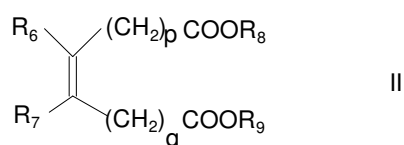
Voorbeelden van geschikte hydrolyseerbare comonomeren zijn onverzadigde verbindingen die na een omzettingstap onverzadigde zuren zoals acrylzuur, methacrylzuur,

cis-2-buteenzuur, 3-buteenzuur, kaneelzuur, malonzuur of de alkalimetaal- en ammoniumzouten daarvan geven met de volgende structuur I:



5

waarbij  $R_1$ ,  $R_2$  en  $R_3$  H, alkyl, of aryl zijn,  $n$  is 0 of 1, en  $X$  is  $COOR_4$ ,  $CONR_4R_5$  of  $COHal$ , waarin  $R_4$  en  $R_5$  een alkyl of aryl is en  $Hal$  een halogenide is gekozen uit Cl, Br en I; en/of met structuur II:



10 waarbij  $p$  en  $q$  gehele getallen 0-5 zijn,  $R_6$  en  $R_7$  H of alkyl is, en  $R_8$  en  $R_9$  alkyl of aryl is.

Bruikbare alkalische materialen voor de base-gekatalyseerde hydrolyse omvatten maar zijn niet beperkt tot alkalimetaal- en aardalkalimetaalhydroxiden, in het bijzonder natrium-, lithium- en kaliumhydroxide, en quaternaire ammoniumhydroxiden en ammoniumhydroxide.

15 Afhankelijk van het gekozen alkalische materiaal kan het karakter van de verkregen film enigszins worden veranderd. De oplosbaarheid van de film is bijvoorbeeld het grootst wanneer lithiumhydroxide wordt gebruikt, gevolgd door natrium-, kalium- en quaternaire ammoniumhydroxiden. De filmsterkte is het grootst wanneer een quaternaire ammoniumverbindingen worden gebruikt.

20 Het alkalische materiaal wordt toegevoegd in een hoeveelheid die voldoende is om het gewenste mol percentage niet-hydrolyseerbare comonomeer te verkrijgen, wat in het bereik is van ongeveer 1-6 mol procent.

25 Andere componenten zijn ook aanwezig in de films en kunnen worden toegevoegd aan het polymeer tijdens de bereiding daarvan. Voor of na de omzettingstap moet een weekmaker aan het polymeer worden toegevoegd om het copolymeer soepel te houden zodat filmvorming mogelijk is. In principe kunnen alle voor het gebruik met PVA polymeren bekende weekmakers worden gebruikt. De voorkeur hebben de makkelijk verkrijgbare alifatische polyolen, in het bijzonder ethyleenglycol, propyleenglycol, glycerol, trimethylolpropan, polyethyleenglycol en mengsels daarvan. Het totale gehalte aan weekmaker is ongeveer 1 tot 45 gewichts% op basis van het gewicht van het polymeer, bij  
30 voorkeur 15 tot 30 gew% van het polymeer.

Een oppervlakteactieve stof kan aan het polymeermengsel worden toegevoegd om te voorkomen dat bij het maken van de film schuimvorming plaats vindt en om de dispersie te verbeteren. Hiervoor kunnen geëthoxyleerde alifatische alcoholen en geëthoxyleerde alkylfenolen worden gebruikt.

Andere film toevoegsels zoals antioxidanten, oplosmiddelen, antiblokmiddelen en antischuimmiddelen zoals bekend in dit vakgebied kunnen ook worden gebruikt door ze te mengen met het polymeer.

- 5 De films van de onderhavige uitvinding behouden de gewenste oplosbaarheid, sterkte en stabiliteit ondanks de aanwezigheid van alkalische waterverzachters of boraat, die gewone PVA films onoplosbaar, instabiel of beide maken.

### Voorbeelden

De volgende voorbeelden illustreren de uitvinding.

- 10 Diverse films werden gemaakt met verbindingen met structuur I of II waarin de alkylgroepen lagere alkylgroepen zijn, in het bijzonder met 1 tot 3 koolstofatomen zoals methyl, ethyl, propyl of isopropyl, en waarin de aryl groep fenyl is. Onderstaand voorbeeld geeft een algemene bereidingswijze aan de hand van methylacrylaat ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ ) als hydrolyseerbaar comonomeer.

- 15 Een copolymeer A werd door copolymerisatie van vinylacetaat en methylacrylaat gemaakt met een viscositeit van ongeveer 6 cPs en 4,5 mol procent methylacrylaat .

Ongeveer 30 g polymeer werd toegevoegd aan ongeveer 190 g gedeïoniseerd water en geroerd om te dispergeren. Ongeveer 4 g van een weekmaker werd aan het polymeer toegevoegd en kleine hoeveelheden (minder dan ongeveer 0,5%) van een antioxidant werd toegevoegd.

- 20 Aan deze dispersie werd onder verwarmen voldoende natriumhydroxide toegevoegd om volledige omzetting van de methylester tot de anionische vorm te krijgen. Daarbij werden ook de uit de vinylacetaat afkomstige acetaatgroepen verzeept. De dispersie werd gedurende ongeveer twee uur verwarmd bij 60-70 °C om het polymeer volledig op te lossen, waarna nog eens vijf uur werd verwarmd bij 60-70 °C om de hydrolyse te voltooien. Vervolgens werd
- 25 langzaam afgekoeld tot ongeveer 23 °C en ontlucht.

De oplossing werd op een roestvrijstalen plaat gegoten en met behulp van een filmapplicator werd een film gemaakt die werd gedroogd bij 61 °C, afgekoeld tot kamertemperatuur en verwijderd van de plaat. Deze procedure leverde een film op met een dikte van ongeveer 0,065 mm.

- 30 Alle oplosbaarheidsgegevens werden verkregen door de film in een testinrichting te plaatsen (een bekerglas van 600 ml met ongeveer 325 ml gedeïoniseerd water). Wasmachine-agitatie werd gesimuleerd door roeren van de testoplossing met een magnetische roerder zodat een vortex ontstaat. De filmoplosbaarheid werden visueel geëvalueerd als percentage film dat resteert na 300 seconden in de geroerde beker. Afzonderlijke studies toonden aan dat
- 35 wanneer de film na 300 seconden in de beker volledig is opgelost, geen onopgeloste film residu kan worden verwacht onder reële gebruiksomstandigheden .

De andere copolymeren B-G werden op vergelijkbare wijze gemaakt en getest. Polymeren H en I zonder comonomeer werden ter vergelijking gemaakt en op dezelfde wijze gemeten.

## Experimentele resultaten

**Table 1**

5	Film	Resin	Comonomer		Mole % Residual Acetate	Solubility (% Film residue after 300 sec. in 21°C water)			
		Viscosity cPs	Type	Total Mole %		2	4	8	24 <sup>(1)</sup>
10	A	6	Acrylate*	4.5	0	0	0	0	0
	B	10	Acrylate*	4.5	0	0	0	0	0
	C	14	Acrylate*	4.5	≤1	0	0	0	0
	D	17	Acrylate*	4.5	0	0	0	0	0
	E	30	Acrylate*	4.5	0	0	0	0	0
15	F	15	Methacry- late*	2.7	0	Trace	0	0	0
	G	17	Maleate	2.3	3-5	0	0	0	0
	H	5	None	-	12	0	50	100	-
	I	13	None	-	12	0	100	100	-

\*methy1 esters

<sup>(1)</sup> Hours in accelerated test solution

De alkalische stabiliteit van de PVA films met verschillende copolymeren werd bepaald voor de films A-I. De films werden 2, 4, 8 of 24 uur in contact gebracht met een verzadigde NaCl-oplossing waarvan de pH met natriumhydroxide op ongeveer 12 was gebracht, en daarna gemeten op hun oplosbaarheid in water. Dit is een goed model voor de stabiliteit van de film die in contact wordt gebracht met een alkalisch reinigingsmiddel. De resultaten worden gegeven als het percentage onopgeloste film na 300 seconden in een bekersglas onder de proefomstandigheden zoals eerder beschreven. In simulaties met boraat werd Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> aan water toegevoegd om een boraatconcentratie van ongeveer 1,7 x 10<sup>-3</sup> M te krijgen en de pH werd met natriumcarbonaat/natriumbicarbonaat ingesteld op 10,7. De films werden 2, 4, 8 of 24 uur in contact gebracht met deze boraatoplossing, waarna de oplosbaarheid van de films op bovengenoemde wijze werd bepaald. De resultaten waren gelijk aan de met natriumhydroxide verkregen resultaten.

Deze tabel illustreert dat films A-G, die zijn gemaakt volgens de onderhavige uitvinding, hun oplosbaarheid onder extreme alkalische en boraat-bevattende condities behouden. Films H en I zijn eerder beschreven films van polyvinylacetaat die hun oplosbaarheid al na een contacttijd tussen 2 en 4 uur met alkali of boraat verliezen.



Annex 1 (NL Octrooi 1234567, indieningsdatum 12 januari 2011)

### PVA Copolymeren

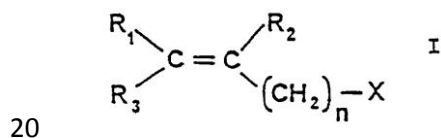
Vinylacetaat is een belangrijk industrieel tussenproduct, vooral voor polymeren.

5 Vinylacetaat polymeriseert onder invloed van licht. De productie van polyvinylacetaat langs deze weg werd in 1913 in Duitsland gepatenteerd door Fritz Klatte (Duits octrooi nr. 281687 van 4 juli 1913). Vinylacetaat ondergaat talrijke reacties die typisch zijn voor zowel alkenen als esters.

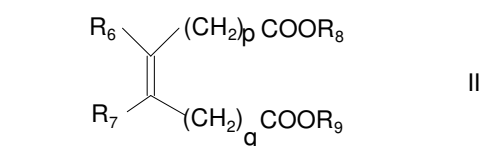
10 Vinylacetaat wordt in de eerste plaats gebruikt als monomeer voor polyvinylacetaat en polyvinylalcohol; daarnaast ook samen met andere monomeren voor copolymeren zoals ethyleen-vinylacetaat (EVA), ethyleen-vinylalcohol en polyvinylbutyral (PVB).

15 EVA is een slijtvaste kunststof, die in geschuimde vorm wel wordt toegepast in massieve banden voor onder andere kindwagens, speelgoed en tasje. Ook in asfalt, om het bitumen sterker te maken. Het staat dan bekend als EVA(tane). PVB wordt vooral verwerkt tot transparante, klevende films die tussen de lagen worden geplaatst van gelaagd glas of veiligheidsglas, onder meer ook in ramen van auto's. PVB helpt de energie te absorberen van een impact op het glas en de scherven blijven aan de PVB-laag vastgekleefd.

De onderhavige uitvinding betreft een PVA copolymeer dat zowel slijtvast is als energie absorberend. Daartoe wordt vinylacetaat gecopolymeriseerd met 2 tot 6 mol% van een olefinische verbinding met structuur I:



waarbij  $R_1$ ,  $R_2$  en  $R_3$  H, alkyl, of aryl zijn,  $n$  is 0 of 1, en  $X$  is  $COOR_4$ ,  $CONR_4R_5$  of  $COHal$ , waarin  $R_4$  en  $R_5$  een alkyl of aryl is en  $Hal$  een halogenide gekozen uit Cl, Br en I is; of met 2 tot 6 mol% van een onverzadigd diester en zijn stereoisomeren met de volgende structuur II:



waarbij  $p$  en  $q$  gehele getallen 0-5 zijn,  $R_6$  en  $R_7$  H of alkyl is, en  $R_8$  en  $R_9$  alkyl of aryl is.

Mengsels van I en II kunnen ook worden gebruikt.

30 De copolymerisatie wordt op de gebruikelijke wijze uitgevoerd en daarna kan het polymeer worden gevormd door spuitgieten of worden verwerkt tot dunne folies. Wanneer folies worden gemaakt is het nodig om ongeveer 20% van een weekmaker en eventueel 2-10% van een oppervlakteactieve stof toe te voegen aan het monomeer mengsel. De folies zijn geschikt om er verpakkingsmateriaal van te maken, zoals buidels en zakken voor poeders en tabletten, voor het geval dat het van belang is dat de verpakking zowel slijtvast is als bestand is tegen scheuren wanneer de verpakking in contact komt met scherpe voorwerpen.

ANNEX 2 (Deel van een publicatie uit Polymers, november 1998)

#### New developments in water-soluble polymeric films

5 A great deal of art relates to water-soluble polymeric films including polyvinyl alcohol. Much  
of the art has been addressed to the problem of packaging materials in such water-soluble  
films. Soluble pre-measured pouches aid convenience of consumer use in a variety of  
applications, particularly those involving cleaning compositions. Such cleaning compositions  
may include, for example, detergent formulations for ware-washing applications, detergent  
10 compositions for washing of clothes, and laundry additives such as peroxygen bleaches,  
fabric softeners, enzymes and related products. Pouching cleaning compositions presents  
the added problem of highly-alkaline contents which can interact with polyvinyl alcohol (PVA)  
films, which surprisingly severely reduces their solubility, strength, or both. The presence of  
borate in cleaning compositions (e.g. those containing perborate bleaches) can cause cross-  
15 linking of the PVA, reducing its solubility in water. To minimize the deleterious effects of  
borate ions a borate scavenger such as sorbitol can be included in the film formulation.

United States patent 3,892,905 discloses a cold-water soluble film which may be useful when  
packaging detergent. This, however, does not solve the problem of insolubilization due to  
alkaline or borate-containing compounds.

20 US 3,689,469 describes a hot-water soluble copolymer of about 100% hydrolyzed vinyl  
acetate and about 2 to 6 weight percent methyl methacrylate, which is made by a method to  
avoid the presence of acid groups and has utility as a textile yarn warp-sizing agent.