(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 372 623**

(51) Int. CI.:
C09D 133/08 (2006.01)
C08L 3/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07253197 .3**
(96) Fecha de presentación: **15.08.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1892273**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **27.02.2008**

(54) Título: **COMPOSICIÓN CURABLE.**

(30) Prioridad:
24.08.2006 US 839851 P
19.06.2007 US 820357

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.01.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.01.2012

(73) Titular/es:
ROHM AND HAAS COMPANY
100 INDEPENDENCE MALL WEST
PHILADELPHIA, PA 19106-2399, US

(72) Inventor/es:
Kelly, Michael D.

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 372 623 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición curable

La presente invención es una composición curable útil como ligante termoestable para una variedad de aplicaciones, particularmente para sustratos que necesitan retener al menos alguna flexibilidad.

Las composiciones curables que contienen poco o nada de formaldehído son sumamente convenientes en una variedad de productos, debido a los problemas sanitarios y ambientales asociados al formaldehído. Los actuales ligantes comerciales libres de formaldehído contienen un polímero de ácido carboxílico y un poliol que se esterifican y forman un producto termoestable cuando se curan con calor. Los ligantes comerciales típicamente se han diseñado para producir un ligante que al curarse sea sustancialmente rígido. Por ejemplo, en ligantes aislantes de fibra de vidrio, los ligantes curados deben permitir que el aislante se comprima, pero tienen una rigidez que permite que el aislante comprimido recupere sustancialmente su forma original una vez que las fuerzas de compresión se retiran. Esto permite, por ejemplo, que el aislante sea trasladado en estado comprimido y enrollado y que se desenrolle antes de la instalación para liberar la compresión, y permitir que se instale una plancha esponjosa y aislante del calor.

Sin embargo, para otras aplicaciones, los ligantes rígidos del tipo descrito más arriba son inconvenientes. Por ejemplo, en planchas delgadas de fibra de vidrio o poliéster que deben utilizarse en techos, la plancha debe sostenerse con un ligante que permita que la plancha se doble sustancialmente después de que se cura el ligante, para permitir que la plancha se continúe procesando (por ejemplo, para convertir la plancha en material para techos), y permitir que el producto final que contiene la plancha se doble bien durante el uso. Por ejemplo, en la plancha para techos, el producto de techado final puede impregnarse o colocarse en capas con materiales asfálticos, y el producto de techado resultante debe retener flexibilidad para permitir que se amolde al techo (por ejemplo, doblado en pico y en valles), y permitir que el material de techado se expanda y contraiga con las fluctuaciones de temperatura, sin que la misma plancha se fracture debido a que es demasiado quebradiza y carece de flexibilidad.

La Patente Estadounidense No. 5.895.804 divulga un ligante termoestable a base de almidón con polímeros solubles de ácidos policarboxílicos. Sin embargo, dado que los polímeros solubles tienen un contenido de monómero ácido relativamente alto, estos tipos de ligantes tienden a ser rígidos e inapropiados para sustratos flexibles.

El documento EP-A-911361 divulga polisacáridos termoestables que comprenden un polisacárido que tiene un peso molecular promedio ponderado de al menos 10.000 y un polímero policarboxilado que tiene al menos dos grupos funcionales ácido carboxílico y un peso molecular promedio ponderado de al menos 1.000.

El documento US-A-4076917 divulga una beta-hidroxi alquilamida y ciertos polímeros de la misma como agentes de curado para polímeros que contienen una o más funciones carboxilo o anhídrido.

Otras aplicaciones donde se emplean ligantes curables libres de formaldehído que son "flexibles" en este sentido incluyen papel, productos celulósicos, poliéster, plancha de vidrio y velos de vidrio. Dichos sustratos se utilizan en una variedad de aplicaciones, incluyendo recubrimientos para pisos, medios de filtración y productos para la construcción.

La presente invención en sus diversos aspectos es según se establece en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención es un ligante libre de formaldehído que retiene flexibilidad después del curado.

La presente invención es una composición ligante según se establece en las reivindicaciones adjuntas. Otros aspectos de la presente invención se tratan más abajo.

El copolímero en emulsión utilizado en el ligante de la presente invención incluye, como unidades copolimerizadas, de 5% a 45%, de 5% a 40%, preferiblemente de 10% a 30%, mucho más preferiblemente 10 a 20%, en peso en base al peso de los sólidos del copolímero en emulsión, un monómero carboxílico que tiene un grupo ácido carboxílico, grupo anhídrido, o sal de los mismos o grupo hidroxilo, tal como ácido (met)acrílico e hidroxietil(met)acrilato. Los monómeros de ácido carboxílico etilénicamente insaturado incluyen, por ejemplo, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metil maleico, ácido itacónico, ácido 2-metil itacónico, ácido a,b-metilen glutámico, monoalquil maleatos, y monoalquil fumaratos; anhídridos etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido acrílico y anhídrido metacrílico; y sales de los mismos. El ácido acrílico en el monómero caboxílico preferido.

Los comonómeros etilénicamente insaturados útiles en el copolímero en emulsión de ácido policarboxílico incluyen monómeros de ésteres acrílicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isodecilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo; (met)acrilamida o (met)acrilamidas sustituidas; estireno o estirenos sustituidos; butadieno; acetato de vinilo u otros ésteres de vinilo; acrilonitrilo o metacrilonitrilo; y similares.

Pueden utilizarse agentes de transferencia de cadena tales como mercaptanos, polimercaptanos y compuestos halogenados en la mezcla de polimerización para moderar el peso molecular de la composición copolimérica. En general, puede utilizarse de 0% a 10% en peso, en base al peso del ligante polimérico, de alquil mercaptanos C_4-C_{20}, ácido mercaptopropiónico, o ésteres del ácido mercaptopropiónico.

Pueden utilizarse bajos niveles de monómeros etilénicamente multi-insaturados para producir bajos niveles de pre-reticulación, tales como, por ejemplo, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol y similares, en un nivel de 0,01% a 5% en peso en base al peso del copolímero.

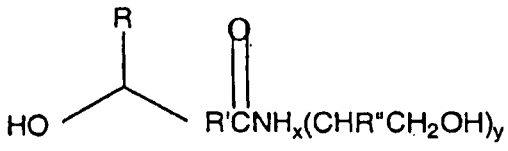
Preferiblemente, el copolímero en emulsión utilizado en la presente invención tiene una Tg de entre 0-35℃ para sustratos no tratados que tienen una elongación inherente mayor que 5%, tal como poliéster no tejido; y entre 35-70℃ para sustratos no tratados que tienen una elon gación inherente menor que 5%, tal como una plancha de vidrio, medida por calorimetría de barrido diferencial según norma ASTM 3418/82, temperatura de punto medio; con calibración de celda utilizando una referencia de indio para temperatura y entalpía.

El copolímero en emulsión utilizado en la presente invención tiene un peso molecular promedio ponderado de entre 5.000 y 1.000.000, preferiblemente entre 20.000 y 750.000, mucho más preferiblemente entre 30.000 y 600.000.

El polímero en emulsión preferiblemente comprende aproximadamente 20% - 80% de porcentaje en peso de los sólidos totales en el ligante, preferiblemente 30% - 50%.

Las hidroxiamidas útiles para la presente invención incluyen las descritas en la Patente Estadounidense Núm. 4.076.917 concedida a Swift y la Patente EP Núm. 0.512.732 concedida a Arkens. La bis[N,N-di(beta-hidroxietil)adipamida es un ejemplo.

Las hidroxiamidas son uno o más polioles que contienen el grupo β-hidroxiamida reactivo de la siguiente fórmula (I), que es el producto de reacción de una lactona u otro éster cíclico y una alcanolamina:



(I)

fórmula en la que R y R" independientemente representan H, o cualquier alquilo lineal o ramificado C_1 a C_{18} monovalente, alquilo que puede comprender uno o dos grupos arilo o cicloaquilo, o estar sustituido con uno o más grupos hidroxilo, amina, tiol, amida, carboxilo o alquenilo, o combinaciones de los mismos; R' representa un enlace covalente o un radical alquileno C_1 a C_5 divalente donde el radical alquileno puede tener como sustituyentes grupos alquilo; y es el número entero 1 o 2; x es 0 o 1, de manera tal que (x + y) =2.

El poliol que contiene el grupo β-hidroxiamida reactivo (iii) comprende el producto de reacción de una o más alcanolaminas con una o más lactonas o lactidas. Las alcanolaminas apropiadas pueden comprender mono- o di-etanolaminas, así como cualquier mono o dietanolamina lineal o ramificada de C1 a C18 sustituida con α-alqu(en)ilo, donde el sustituyente alqu(en)ilo puede contener los grupos arilo, cicloalquilo y alquenilo. Los ejemplos de alcanolaminas sustituidas pueden comprender mono o di-isopropanolaminas y otra mono-(1-alqu(en)il)etanolamina o di-(1-alqu(en)il)etanolamina. Las lactonas apropiadas pueden comprender lactidas, glicolidas y lactonas de cualquier ácido hidroxicarboxílico C2 a C8, así como dímeros y oligómeros de los mismos. Las lactonas preferidas incluyen cualquiera que comprenda anillos de 5 a 7 miembros, tales como ε-caprolactona, γ-butirolactona y cualquier forma α-alqu(en)il C_1 a C_{18} monosustituida de la misma, tal como α-metil-ε-caprolactona o una α-metil-γ-butirolactona.

El poliol que contiene grupo β-hidroxiamida reactivo (I) puede producirse mediante mezclado simple de los reactivos lactona y alcanolamina, y, si se necesita, calentamiento, tal como cuando se hacen reaccionar dímeros u oligómeros de lactonas. Preferiblemente, el/los poliol/es que contiene/n grupo β-hidroxiamida reactivo (I) son producidos en una mezcla "seca" o anhidra de los reactivos.

Los β-hidroxiamida polioles convenientes pueden producirse mediante la reacción de lactonas o lactidas con alcanolaminas. Ejemplos específicos, no restrictivos, de esta reacción son la reacción de caprolactona o butirolactona con dietanolamina para formar sus correspondientes productos de β-hidroxiamida. No se forma ningún subproducto orgánico altamente volátil mediante esta reacción. Los subproductos potenciales, incluyendo el ácido generado por la hidrólisis de la lactona si se utilizan condiciones no anhidras y dietanolamina sin reaccionar, pueden curarse para dar la red termoestable. En consecuencia, las composiciones curables de la presente invención resisten el exudado de sustratos tratados con las mismas.

La hidroxiamida preferiblemente comprende aproximadamente 1% - 30% como porcentaje en peso de los sólidos totales en el ligante, preferiblemente 5% - 15%.

Los polisacáridos útiles en el ligante de la presente invención incluyen los seleccionados del grupo que consiste en almidón, celulosa, gomas, alginatos, pectina, gelano y modificaciones o derivados de los mismos que son obtenidos por eterificación, esterificación, hidrólisis ácida, dextrinización, oxidación o tratamiento enzimático. Dichos polisacáridos pueden obtenerse de productos naturales, incluyendo fuentes vegetales, animales y microbianas. Los ejemplos de polisacáridos incluyen almidón, celulosa, gomas tales como guar y xantano, alginatos, pectina y gelano.

Los almidones polisacáridos incluyen almidones de maíz, maíz ceroso, maíz de alta amilosa, patata, tapioca y trigo. Otros almidones incluyen variedades de arroz, arroz ceroso, guisante, sagú, avena, cebada, centeno, amaranto, patata dulce y almidones híbridos disponibles de mejoramientos de plantas convencionales, por ejemplo, almidones hibrida de alta amilosa que tienen un contenido de amilosa de 40% o mayor, tal como almidón de maíz de alta amilosa. También en general son útiles los almidones modificados genéticamente tales como almidones de patata de alta amilosa y de patata ricos en amilopectina.

Los polisacáridos pueden modificarse o derivatizarse, tal como mediante eterificación, esterificación, hidrólisis ácida, dextrinización, oxidación o tratamiento enzimático (por ejemplo, con alfa-amilasa, beta-amilasa, pululanasa, isoamilasa o glucoamilasa), o modificarse biogenéticamente. Se prefiere el almidón de maíz hidroxietilado.

El polisacárido utilizado en la presente composición ligante inventiva puede tener un peso molecular promedio ponderado menor que 10.000. Sin embargo, preferiblemente tiene un peso molecular promedio ponderado de al menos 10.000 y preferiblemente es 100.000 o mayor (por ejemplo tan alto como 1.000.000 o aun tan alto como 10.000.000). El peso molecular promedio ponderado del polisacárido se mide utilizando cromatografía de permeación en gel con dispersión de luz láser.

También puede utilizarse proteína vegetal como extendedor en la presente invención. Un extendedor proteico particularmente preferible es la proteína de soja. El material "proteico" vegetal puede estar en forma de granos enteros molidos (incluyendo vainas, aceite, proteína, minerales, etc.), un grano molido (extraído o parcialmente extraído), una harina (es decir, un producto que contiene en general menos de aproximadamente 1,5% de aceite y aproximadamente 30-35% de carbohidrato), o un aislado (es decir, una harina de proteína sustancialmente pura que contiene menos de aproximadamente 0,5% de aceite y menos de aproximadamente 5% de carbohidrato). Según se utiliza en la presente memoria, "harina" incluye dentro de su alcance un material que se ajusta a las definiciones de harina y aislado. Preferiblemente, la proteína vegetal está en forma de harina proteica, al menos debido a que el ligante y los productos de plancha de fibra relacionados producidos a partir del ligante fabricado con una harina, en oposición a un grano molido, tiene propiedades físicas más convenientes.

Cualquier fuente de proteína de soja (tal como harina de soja o grano molido de soja) es apropiada para su uso como modificador ligante en la presente invención. Las harinas obtenidas de soja rica en proteína, tales como el aislado proteico de soja, el concentrado proteico y la harina de soja desgrasada común, que contienen en el intervalo de aproximadamente 20-95% de proteína, debe cada una ser apropiada. De estas, la harina de soja común es la más abundante y más económica. Preferiblemente, la fuente de proteína de soja debe estar esencialmente libre de ureasa funcional. Puede encontrarse información sobre proteína de soja en, por ejemplo, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Cuarta edición, Volumen 22, páginas 591- 619 (1997).

Otras proteínas similares a las vegetales útiles como extendedor en la presente invención, además de la proteína vegetal de maíz y soja incluyen, en la medida que contengan proteína, harinas fabricadas a partir de otras variedades de otros granos y semillas de leguminosas, tales como semillas de girasol y colza.

Preferiblemente, la proteína vegetal tiene un tamaño de partícula (determinado por la mayor dimensión) menor que aproximadamente 0,1 pulgada (0,25 cm), y más preferiblemente menor que aproximadamente 0,05 pulgada (0,125 cm). Si el tamaño de partícula es mucho mayor que el citado, el material proteico puede no ser suficientemente soluble o dispersable para producir un ligante apropiado para fabricar planchas de fibra con propiedades óptimas. Como consecuencia, las planchas de fibra resultantes pueden tener propiedades de tensión reducidas y menos estética visual. En aquellas realizaciones donde la proteína se mezcla con la resina antes de la aplicación a la plancha de fibra, el tiempo requerido para solubilizar el material tiende a ser indeseablemente más largo con partículas más grandes. Alternativamente, si se aplica la proteína a la plancha en húmedo separada de los componentes restantes del ligante, puede no obtenerse una plancha curada lisa y estéticamente aceptable utilizando partículas de tamaño más grande.

Por estas razones, una harina proteica es más preferible en general debido a su distribución de tamaño de partículas más pequeñas. Es decir, la proteína vegetal molida más preferible tiene el tamaño de partícula máximo de una harina, es decir, aproximadamente 0,005 pulgada (0,013 cm). No parece haber un requerimiento de tamaño de partícula mínimo para la proteína vegetal molida; sin embargo, el tamaño de partícula de la harina de soja comercial es en general menor que aproximadamente 0,003 pulgada (0,008 cm). Por ejemplo, en alguna harina de soja comercial, más de aproximadamente 92% pasa a través de un tamiz de malla 325, que corresponde a un tamaño de partícula menor que aproximadamente 0,003 pulgada (0,008 cm). De ese modo, se espera que un amplio rango de harinas de soja sea apropiado, tal como una harina que tiene al menos 90 a 95% de sus partículas más pequeñas que malla 100, más pequeñas que malla 200 o más pequeñas que malla 400.

El extendedor (ya sea polisacárido o proteína vegetal) preferiblemente comprende aproximadamente 5% - 70% de porcentaje en peso de los sólidos totales del ligante, preferiblemente 20% - 50%, mucho más preferiblemente 40% - 50%.

El ligante de la presente invención puede incluir opcionalmente un (co)polímero de adición soluble, que contiene al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales de los mismos. Pueden utilizarse ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metil maleico, ácido itacónico, ácido 2-metil itacónico; anhídridos etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido acrílico y anhídrido metacrílico, y sales de los mismos, en un nivel de al menos 70% en peso en base al peso del (co)polímero de adición. Monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden incluir monómeros de ésteres acrílicos, incluyendo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, etc.

El (co)polímero de adición soluble que contiene al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales de los mismos puede tener un peso molecular de aproximadamente 1.000 a 150.000.

El (co)polímero de adición soluble que contiene al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales de los mismos puede utilizarse en un nivel de 0% - 30% en peso en base al peso total del copolímero policarboxílico en emulsión.

En una realización de la invención, la composición además contiene al menos un ácido carboxílico polibásico de bajo peso molecular, anhídrido o sal de los mismos que tiene un peso molecular de 1000 o menor, preferiblemente 500 o menor, y mucho más preferiblemente 200 o menor. "Polibásico" significa que tiene al menos dos grupos funcionales ácido o anhídrido reactivos. Los ejemplos de ácido carboxílico polibásico de bajo peso molecular y anhídridos incluyen, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido adípico, ácido cítrico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácido itacónico, ácido trimelítico, ácido hemimelítico, ácido trimésico, ácido tricarbalítico, ácido 1,2,3,4-butantetracarboxílico, ácido piromelítico, oligómeros de ácido carboxílico, y similares. Preferiblemente, el ácido carboxílico polibásico de bajo peso molecular, anhídrido o sal del mismo se precuece, en condiciones reactivas, con el polisacárido o proteína vegetal, previo al mezclado con el copolímero policarboxílico en emulsión. Mucho más preferiblemente, se utiliza ácido cítrico como ácido polibásico, y se utiliza almidón de maíz hidroxietilado como polisacárido.

En el ligante de la presente invención, la relación entre los equivalentes de carboxilo (-COOH) totales (del polímero en emulsión y del (co)polímero soluble y del ácido carboxílico polibásico, si están presentes) y los equivalentes de hidroxi contribuidos por la hidroxiamida es preferiblemente 1/0,25 - 1/5, y más preferiblemente 1/0,50 - 1/3.

El ligante de la presente invención puede contener, además, componentes de tratamiento convencional tales como, por ejemplo, emulsionantes; pigmentos; agentes de relleno o extendedores; auxiliares anti-migración; agentes de curado; agentes coalescentes; tensioactivos, particularmente tensioactivos no iónicos; agentes dispersantes; agentes supresores de polvo de aceite mineral; biocidas; plastificantes; organosilanos; agentes antiespumantes tales como dimeticonas, aceites de silicona y productos no iónicos etoxilados; inhibidores de corrosión, particularmente inhibidores de corrosión efectivos a pH<4 tales como tioureas, oxalatos y cromatos; colorantes; agentes antiestáticos; lubricantes; ceras; antioxidantes; agentes de acoplamiento tales como silanos, particularmente SilquestTM A-187 (fabricado por GE Silicones--OSi Specialties, ubicado en Wilton CT); polímeros que no son de la presente invención; y agentes hidrófugos tales como siliconas y polímeros en emulsión, particularmente polímeros hidrofóbicos en emulsión que contienen, como unidades copolimerizadas, más del 30% en peso, en base al peso de los sólidos del polímero en emulsión, de monómero acrílico etilénicamente insaturado que contiene un grupo alquilo C_5 o mayor.

Además, la presente invención incluye procedimientos para tratar sustratos que comprenden: formar la red húmeda, no curada de fibras, y preferiblemente transferida a una pantalla móvil que corre a través de una estación de aplicación de ligante donde el ligante acuoso de la invención se aplica a la plancha. El ligante puede aplicarse a la estructura mediante cualquier procedimiento apropiado incluyendo, por ejemplo, pulverización con aire o sin aire, relleno, saturación, recubrimiento con rodillo, recubrimiento cortina, deposición con batidor, coagulación o aplicación por inmersión y presión, y la red ligada, húmeda, saturada, resultante que yace en un alambre de soporte o pantalla se corre sobre una o más cajas de vacío para eliminar suficiente ligante como para alcanzar el contenido de ligante deseado en la plancha. El nivel de ligante en las planchas inventivas puede variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 35 por ciento en peso de la plancha seca terminada, preferiblemente aproximadamente 15 a aproximadamente 30 por ciento en peso y mucho más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 por ciento en peso, tal como aproximadamente 25+/-3 por ciento en peso. La composición ligante es curable mediante la aplicación de calor, es decir, la composición ligante es una composición termoendurecible.

Según se utiliza en la presente memoria, el término "alquilo" significa cualquier grupo alquilo alifático que tiene uno o más átomos de carbono, donde el grupo alquilo incluye grupos n-alquilo, s-alquilo, i-alquilo, t-alquilo o alifáticos cíclicos que contienen una o más estructuras anulares de 5, 6 o siete miembros.

Según se utiliza en la presente memoria, el término "acuoso" o "disolvente acuoso" incluye agua y mezclas compuestas sustancialmente de agua y disolventes miscibles en agua.

Según se utiliza en la presente memoria, la expresión "en base al peso total de los sólidos del ligante" se refiere a las cantidades en peso de cualquier ingrediente dado en comparación con la cantidad en peso total de todos los ingredientes distintos de agua en el ligante (por ejemplo, poliácidos, copolímeros en emulsión, polioles y similares). Los ligantes de la presente invención pueden ser acuosos o secos (con agua opcionalmente añadida previa a la aplicación a un sustrato).

Según se utiliza en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, el término "copolímero" incluye, independientemente, copolímeros, terpolímeros, copolímeros de bloque, copolímeros segmentados, copolímeros de injerto, y cualquier mezcla o combinación de los mismos. (Co)polímero significa homopolímero o copolímero.

Según se utiliza en la presente memoria, la expresión "polímero en emulsión" significa polímeros dispersos en un medio acuoso que se han preparado mediante polimerización en emulsión.

Según se utiliza en la presente memoria, la expresión "composición libre de formaldehído" se refiere a composiciones sustancialmente libres de formaldehído añadido, y que no liberan una cantidad sustancial de formaldehído como resultado del secado y/o curado.

Según se utiliza en la presente memoria, el término "(met)acrilato" significa acrilato, metacrilato y mezclas de los mismos y el término "(met)acrílico" utilizado en la presente memoria significa acrílico, metacrílico y mezclas de los mismos.

Según se utiliza en la presente memoria, el término "(C_3-C_{12})" o "(C_3-C_6)" y similares se refieren a compuestos orgánicos o partes estructurales de compuestos orgánicos que contienen 3 a 12 átomos de carbono y 3 a 6 átomos de carbono, respectivamente.

Según se utiliza en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, el término "peso molecular" se refiere al peso molecular promedio ponderado de un polímero medido por cromatografía de permeación en gel (GPC). La cromatografía de permeación en gel, también conocida como cromatografía de exclusión por tamaños, realmente separa los miembros de una distribución de cadenas poliméricas de acuerdo a su tamaño hidrodinámico en solución más que por su masa molar. El sistema, por lo tanto, se calibra con estándares de peso molecular y composición conocidos para correlacionar el tiempo de elución con el peso molecular. Las técnicas de GPC se tratan en detalle en Modern Size Exclusión Chromatography, W. W. Yau, J. J Kirkland, D. D. Bly; Wiley-Interscience, 1979, y en A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, J. P. Sibilia; VCH, 1988, páginas 81-84.

La información del peso molecular para una muestra de bajo peso molecular (por ejemplo, 10.000) se determina de la siguiente manera: La muestra (una emulsión acuosa que contiene partículas de bajo peso molecular) se disuelve en THF a una concentración de aproximadamente 0,1% en peso de muestra por volumen de THF, y se agita durante 6 horas seguido de filtración a través de un filtro de membrana de 0,45 µm de PTFE (politetrafluoroetileno). El análisis se lleva a cabo mediante la inyección de 100 µl de la solución anterior en 3 columnas, conectadas en secuencia y mantenidas a 40℃. Las tres columnas so n: una de PL Gel 5 100, una de PL Gel 5 1.000 y una de PL Gel 5 10.000, todas disponibles de Polymer Labs, Amherst, Mass. La fase móvil utilizada es THF que fluye a razón de 1 ml/min. La detección es a través del índice de refracción diferencial. El sistema se calibra con estándares de poliestireno cercanos. Los pesos moleculares equivalentes a PMMA para la muestra se calculan a través de corrección de Mark-Houwink utilizando K=14,1 x 10^{-3} ml/g y a=0,70 para los estándares de poliestireno y K=10,4 x 10^{-3} ml/g y a=0,697 para la muestra.

Los ligantes de la presente invención son útiles para unir redes no tejidas, entre otras cosas. "Red(es) no tejida(s)" se refiere a cualquier artículo o forma similar a una lámina fabricado a partir de fibras naturales y/o sintéticas donde las fibras se alinean en un orden aleatorio o semialeatorio (es decir, no ordenadas deliberadamente). Una persona con experiencia en la técnica entiende que la formación de algún orden se produce durante el proceso de formación de la red (básicamente en la dirección de la máquina); sin embargo, esto es completamente diferente del ordenamiento obtenido a partir de los procesos de tejido o trenzado tradicionales. Las fibras apropiadas para su uso en la formación de la red incluyen, sin limitación, fibra de vidrio, celulosa, celulosa modificada (acetato de celulosa), algodón, poliésteres, seda artificial, poliacrilonitrilo (PAN), ácido poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL), poliolefinas y fibra de dos componentes que comprende dos o más polímeros formadores de fibra tales como polipropileno y tereftalato de polietileno y similares. En la definición de redes no tejidas apropiadas para su uso con la presente invención se incluyen películas porosas preparadas mediante la acción de procesamiento químico o mecánico (por ejemplo, películas abiertas). También se incluyen como útiles para los fines de la presente invención el papel y productos de papel. La presente invención encontrará utilidad con cualquier peso de red no tejida y dependerá en gran parte de los requerimientos de la aplicación particular. Los procesos de fabricación para fabricar redes no tejidas son bien conocidos en la técnica. Estos incluyen, por ejemplo, húmedo, con chorro de aire (seco), no tejido, no entrelazado, soplado en fundido y perforación con aguja. Las redes particularmente apropiadas tendrán un peso base (es decir, el peso de la red antes de que se aplique cualquier recubrimiento o tratamiento) menor que aproximadamente 100 gramos por metro cuadrado (gsm). En otro aspecto las redes tendrán un peso base menor

que aproximadamente 20 gsm.

La Publicación de Patente Estadounidense 20060121099 describe un proceso comercial para cocer y aplicar almidón a productos no tejidos que pueden emplearse en la práctica de la presente invención. Específicamente, el almidón puede cocerse y secarse por aspersión y aplicarse a un sustrato no tejido, seguido por la aplicación de los otros componentes ligantes de la presente invención en forma acuosa o seca. Después de la aplicación, el ligante puede curarse calentando el producto no tejido recubierto a una temperatura suficiente en la que se cura sobre el sustrato. En lo que respecta a la cocción del almidón, pueden utilizarse procesos tales como los que se describen en Paper-making Science and Technology Book 11 Pigment Coating and Surface Sizing of Paper, publicado por Fapet Oy e impreso por Gummerus Printing (2000) páginas 338-340, u otros procedimientos para procesar almidón tales como los que se describen en las páginas 340-343 para utilizarse en la práctica de la presente invención. Preferiblemente, cuando se utiliza almidón como extendedor en la presente invención, el mismo se cuece antes de la aplicación al sustrato, y los otros ingredientes ligantes se mezclan con el almidón cocido antes o después de la aplicación del almidón al sustrato. Preferiblemente, se emplea un hornillo a chorro cuando el almidón se cuece y se seca por aspersión sobre el sustrato.

Preferiblemente, las composiciones ligantes son libres de formaldehído. Para minimizar el contenido de formaldehído de la composición acuosa, es preferible, al preparar una composición curable libre de formaldehído que contiene polímero, utilizar adyuvantes de polimerización y aditivos tales como, por ejemplo, iniciadores, agentes reductores, agentes de transferencia de cadena, agentes de curado, biocidas, tensioactivos, emulsionantes, agentes de acoplamiento, agentes antiespumantes, agentes supresores de polvo, agentes de relleno y similares, que están en sí libres de formaldehído, no generar formaldehído durante el proceso de polimerización, y no generar o emitir formaldehído durante el tratamiento de los productos no tejidos resistentes al calor.

En una realización de la presente invención, la composición ligante comprende un acelerante que contiene fósforo tal como los divulgados en la Patente Estadounidense No. 6.136.916. Preferiblemente, el acelerante se selecciona del grupo que consiste en hipofosfito de sodio, fosfito de sodio o una mezcla de los mismos. El acelerante que contiene fósforo también puede ser un oligómero que tiene grupos que contienen fósforo tal como, por ejemplo, un oligómero de ácido acrílico formado en presencia de hipofosfito de sodio mediante polimerización por adición, pero sirviendo un compuesto separado de cualquier polímero soluble como parte del ligante de la composición curable de la presente invención. El uno o más acelerantes que contienen fósforo pueden utilizarse en un nivel de 0% en peso a 40% en peso, en base al peso total de los sólidos del ligante. Los acelerantes que contienen fósforo pueden utilizarse en una cantidad de 0,1% en peso o más, en base al peso total de los sólidos del ligante, y hasta 25% en peso, o hasta 20% en peso, o, preferiblemente, hasta 15% en peso, y, más preferiblemente, hasta 12% en peso. Cuando el acelerante que contiene fósforo comprende parte de un (co)polímero o (co)oligómero de adición, el % en peso del acelerante que contiene fósforo se basa en/está determinado por el % en peso del hipofosfito, fosfinato o fosfonato cargado al reactor como fracción de los sólidos totales. Preferiblemente, se utiliza hipofosfito de sodio, y su porcentaje en peso se basa en el peso total de ácido carboxílico del polímero en emulsión y el polímero soluble (si se utiliza) es de aproximadamente 1% - 20%, preferiblemente 5% - 15%.

En una realización, las composiciones curables opcionalmente pueden contener uno o más ácidos fuertes, donde el ácido fuerte tiene un pKa≤3,0. La composición puede contener hasta 0,2 equivalentes de un ácido fuerte, respecto de los equivalentes del ácido carboxílico total del polímero en emulsión y el polímero soluble opcional, tal como de 0,01 a 0,18 equivalentes. El ácido fuerte puede ser un ácido mineral, tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico, o un ácido orgánico, tal como, por ejemplo, un ácido sulfónico. Se prefieren los ácidos minerales.

En el secado (si se aplica en forma acuosa) y el curado de las composiciones curables, la duración y la temperatura de calentamiento afectarán la velocidad de secado, la facilidad de procesamiento o manipuleo y el desarrollo de las propiedades del sustrato tratado. El tratamiento térmico apropiado a 100℃ o más, y hasta 400℃, puede mantenerse durante 3 segundos a 15 minutos. Preferiblemente, las temperaturas del tratamiento térmico alcanzan los 150℃ o más; dichas temperaturas de tratamiento térmico preferidas pueden alcanzar hasta 225℃, o, más preferiblemente, hasta 200℃ o, al utilizar uno o más acelerantes que contienen fósforo, hasta 150℃. Cuando el sustrato contiene madera, se prefieren temperaturas de 100℃ a 220℃.

El secado y curado pueden realizarse en dos o más etapas diferentes, si se desea. Por ejemplo, la composición curable primero puede calentarse a temperaturas y durante tiempos suficientes para secar sustancialmente, pero no curar sustancialmente la composición, seguido de calentamiento durante un segundo lapso, a temperaturas mayores y/o durante períodos de tiempo más largos, para efectuar el curado. Dichos procedimientos, denominados "Etapa B" pueden utilizarse para proporcionar productos no tejidos tratados con ligantes, por ejemplo, en forma de rollo, que pueden curarse más tarde, con o sin la formación o moldeo en una configuración particular, en simultáneo con el proceso de curado.

Los sustratos apropiados incluyen, por ejemplo, sustratos termosensibles, tales como madera, incluyendo madera sólida, partículas de madera, fibras, virutas, harina, pulpa y astillas; papel y cartón; textiles, incluyendo algodón, lino, lana y textiles sintéticos de poliéster, seda artificial o nylon, y fibras súper-absorbentes; fibras vegetales, tales como yute, sisal, lino, algodón y fibras animales; así como sustratos resistentes al calor, tales como metal; plástico; fibras, tales como vidrio y fibras minerales, fibras de aramida, fibras cerámicas, fibras de metal, fibras de carbono, fibras de

poliimida, y telas tejidas y no tejidas fabricadas a partir de las mismas. Los productos no tejidos resistentes al calor también pueden contener fibras que no son en sí mismas resistentes al calor tales como, por ejemplo, fibras de poliéster, fibras de seda artificial, fibras de nylon, y fibras súper-absorbentes, en la medida que o en cantidades tales que no afecten materialmente en forma adversa el desempeño del sustrato.

Las telas no tejidas están compuestas por fibras que pueden consolidarse en su totalidad o en parte por medios mecánicos tales como, por ejemplo, mediante enredo causado por perforación con agujas, mediante un proceso por chorro de aire, y mediante un proceso húmedo; por medios químicos tales como, por ejemplo, tratamiento con un ligante polimérico; o mediante una combinación de medios mecánicos y químicos antes, durante, o después de la formación de la tela no tejida. Algunas telas no tejidas se utilizan a temperaturas sustancialmente mayores que la temperatura ambiente tales como, por ejemplo, telas no tejidas que contienen fibra de vidrio que se impregnan con una composición asfáltica caliente conforme a la fabricación de tejas para techos o material de techado en rollo. Cunado una tela no tejida entra en contacto con una composición asfáltica caliente a temperaturas de 150℃ a 250℃, la tela no tejida puede combarse, contraerse o de otra manera deformarse. Por ello, las telas no tejidas que incorporan una composición curable sustancialmente deben retener las propiedades aportadas por la composición acuosa curada tal como, por ejemplo, resistencia a la tracción. Además, la composición curada no debe apartarse sustancialmente de las características esenciales de las telas no tejidas, tal como sería el caso, por ejemplo, si la composición curada fuera demasiado rígida o quebradiza o se volviera pegajosa en condiciones de procesamiento.

Ejemplos

Estos ejemplos ilustran las composiciones ligantes específicas de la presente invención y algunas que se comparan con dichas composiciones

Ejemplos de Síntesis de Polímeros en Emulsión 1-7

Todas las muestras de látex se prepararon mediante el mismo procedimiento. Un balón de 3 litros equipado con un agitador de paleta, termocupla, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo se cargó con una mezcla de 780 gramos de agua desionizada, que se calienta hasta 88℃. A esa temperatura, se carga una solución de 1, 95 gramos de persulfato de amonio disuelto en 13,0 gramos de agua desionizada al balón con el agua desionizada a esa temperatura. Después de dos minutos, se cargan 91,7 gramos de una semilla de látex de 100 nm con un contenido de sólidos de 45%, seguido por reposo de dos minutos. Se preparó una emulsión monomérica de conformidad con la receta que se muestra en la Tabla A. Después de dos minutos, y manteniendo una temperatura de reacción de 88℃, la emulsión monomérica y una solución separad a de 1,95 gramos de persulfato de amonio en 102 gramos de agua desionizada se añadieron gradualmente durante 3 horas. Después de que se completó esta adición, la mezcla de reacción se mantuvo a 88℃ durante 20 minutos, d espués se enfrió hasta 70℃. Se añadió una solución de 7,8 miligramos de sulfato ferroso heptahidratado en 5,2 gramos de agua desionizada a la mezcla de reacción. Gradualmente se añadieron una solución de 3,64 gramos hidroperóxido de terbutilo acuoso (70%) diluido con 18,0 gramos de agua desionizada y una solución de 1,82 gramos de ácido isoascórbico en 19,5 gramos de agua desionizada a la mezcla de la reacción durante 15 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a 70℃ dur ante 15 minutos adicionales y después se enfrió. El látex resultante tenía un contenido de sólidos de aproximadamente 39,5%.

Tabla A. Recetas de Emulsión Monomérica para las Muestras de Látex 1-7 (pesos en gramos)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Agua desionizada	245,7	245,7	245,7	245,7	245,7	245,7	245,7
Tensioactivo de lauril éter sulfato de sodio, 30%	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Acrilato de butilo	392,3	400,1	407,9	407,9	443,0	408,2	592,8
Estireno	348,7	301,9	255,1	255,1	142,0	254,8	70,2
Ácido acrílico	39,0	78,0	117,0	117,0	117,0	117,0	117,0
Metacrilato de alilo				0,8			
Acrilonitrilo					78,0		
n-DDM						7,8	7,8

Tabla B. Pesos Moleculares Promedio Ponderado para las Muestras de Látex 1-7

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Peso molecular, x1000 (DSC)	344	373	405	245	2663	36,82	47,27

Ejemplo 8: β-hidroxiamida #1-Producto de reacción de ε-caprolactona y dietanolamina

A un matraz de 1 litro equipado con un condensador, una termocupla y un agitador mecánico se añadieron 157,5 gramos (1,5 moles) de dietanolamina (DEOA). Comenzando a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno, y sin calentamiento externo, se añadieron 171,2 gramos (1,5 moles) de ε-caprolactona al matraz de reacción con pipeta en pequeñas alícuotas durante el transcurso de 1 hora. La mezcla de reacción exhibió una leve exotermia hasta 31℃. Después de que se completó la adición de ε-caprolactona, se agitó la mezcla de reacción durante otra hora. Después de esa hora, se añadieron 82,0 gramos de agua desionizada produciendo un material activo al 80%.

Ejemplo 9: Beta-hidroxiamida #2- Producto de reacción de γ-butirolactona y dietanolamina

A un matraz de 1 litro equipado con un condensador, una termocupla y un agitador mecánico se añadieron 157,5 gramos (1,5 moles) de DEOA. Comenzando a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno, y sin calentamiento externo, se añadieron 127,9 gramos (1,5 moles) de γ-butirolactona al matraz de reacción con pipeta en pequeñas alícuotas durante el transcurso de 1,5 horas. La mezcla de reacción exhibió una leve exotermia hasta 27℃. Después de que se completó la adición de γ-butirolactona, se agitó la mezcla de reacción durante otra hora. Después de esa hora, se añadieron 69,8 gramos de agua desionizada produciendo un material activo al 80%.

Ejemplo 10-Preparación de almidón

Paras las muestras de ligante 1-13 que siguen, se procesó el almidón de la siguiente manera. En un envase de acero inoxidable de un cuarto de galón, se pesan 490 gramos de agua y el recipiente se sujeta en un baño de agua que se ha precalentado y se mantiene a 85℃. El niv el de agua en el baño de agua se mantiene más alto que el nivel de agua en el recipiente. Una pala de agitación unida a un agitador de mesada se coloca dentro del agua de manera tal que no golpee los costados o el fondo del recipiente. El agitador se lleva a una velocidad suficiente para proporcionar un fuerte vórtice. Se pesan 210 gramos de almidón (Penford Gum 290) en una taza de papel, después se añaden lentamente al agua de agitación. Una vez que está a la temperatura, se comienza a cronometrar, y la mezcla se cuece durante 25 minutos a 85℃. Después de transcurrido un tiempo de cocción de 25 minutos, la mezcla se retira del baño de agua. Antes de ser añadido a la formulación ligante, la mezcla de almidón se diluye con agua a temperatura ambiente hasta aproximadamente 10 - 15% de sólidos, y se agita hasta consistencia constante.

Preparación de las Muestras de Ligante 1 - 13'

Muestra	g. de Emulsión	g de Poliol	g de Polisacárido	g de Acelerante	g de H_2O
1	100 Ej. 1	4,88 de hidroxiamida	94,67 de almidón	0,39 SHP	509,81
2	100 Ej. 4	15,12 de hidroxiamida	116,33 de almidón	1,19 SHP	640,68
3	100 Ej. 1	4,88 de hidroxiamida	94,67 de dextrina	0,39 SHP	509,81
4	100 Ej. 4	15,12 de hidroxiamida	116,33 de dextrina	1,19 SHP	640,68
5	100 Ej. 1	0	86,00 de dextrina	0,39 SHP	458,35
6	100 Ej. 4	0	89,67 de almidón	1,19 SHP	481,51
7	100 Ej. 1	4,88 de hidroxiamida	0	0,39 SHP	320,47
8	100 Ej. 4	15,12 de hidroxiamida	0	1,19 SHP	408,82
9	100 Ej. 5	10,88 de hidroxiamida	128,77 de almidón	1,19 SHP	617,63
10	100 Ej. 2	7,86 de hidroxiamida	128,33 de almidón	0,86 SHP	618,44

(Cont.)

11	100 Ej. 3	5,00 hidroxiamida	148,93 de almidón	0,44 SHP	639,20
12	100 Ej. 6	15,09 hidroxiamida	123,13 de almidón	1,32 SHP	683,90
13	100 Ej. 7	11,99 hidroxiamida	141,87 de almidón	1,31 SHP	690,61

Resultados de la Prueba de Tracción a Temperatura Elevada y Ambiente: Muestras 1 - 10, 12-13

Muestra	Resistencia a la Tracción en Caliente	Ancho en Caliente	Resistencia a la Tracción a Temperatura Ambiente	Elongación a temperatura ambiente
1	56	66	421	44
2	108	82	413	44
3	73	70	400	50
4	96	82	401	43
5	33	57	437	45
6	68	64	440	47
7	74	83	427	46
8	96	80	423	46
9	99	84	390	48
10	71	84	406	47
12	55	76	391	52
13	46	73	323	57
Comp. A	81	89	416	55
Comp. B	151	83	329	22

1 La hidroxiamida es la del Ejemplo 6. El almidón es almidón hidroxietilado Penford® Gum 290; 30% en peso en agua, cocido a 85℃ durante 25 minutos previo a la adición a la formulación. "SHP" es hipofosfito de sodio, añadido como solución al 45% en peso en agua. La dextrina es maltodextrina, un almidón de bajo peso molecular y fácilmente soluble (equivalente de dextrosa = 10), específicamente STAR-DRI® 100 de A.E. Stanley Mfg. Co.; añadido como solución 30% en peso en agua.

Comparativo A es una mezcla de emulsión acrílica y resina de urea-formaldehído en una relación en peso 90/10. Comparativo B es un ligante compuesto por un polímero soluble de ácido acrílico al 100% reticulado con trietanolamina.

La solución de dextrina se preparó por solubilización en agua con agitación al 30% en peso de sólidos.

Las muestras 7-9 que comprenden almidón o dextrina incorporan hidroxiamida como componente poliol, imparten un nivel creciente de Resistencia a la tracción en Caliente y Retención de Ancho en Caliente a medida que aumenta el nivel de ácido en la emulsión.

Resultados de la Prueba de Captación de Agua

	Muestra 9	Muestra 10	Comp. A
Altura Vertical, mm	3	1	43

Ejemplo 11-Preparación de Almidón/Ácido polibásico (Cítrico)

Para las muestras del ligante 14-15 que sigue, se procesa el almidón de manera similar al Ejemplo 10 anterior, pero se utiliza un almidón de peso molecular menor, y se cuece junto con ácido cítrico para proporcionar los sitios reactivos para la funcionalidad hidroxilo del almidón. En un recipiente de acero inoxidable de un cuarto de galón, se pesan 558,86 gramos de agua y el envase se sujeta en un baño de agua que se ha precalentado y se mantiene a 85℃. El nivel de agua en el baño de agua se mantiene más alto que el nivel de agua en el recipiente. Una pala de agitación unida a un agitador de mesada se coloca dentro del agua de manera tal que no golpee los costados ni el fondo del recipiente. El agitador se lleva a una velocidad suficiente para proporcionar un fuerte vórtice. Se pesan 270 gramos de almidón (Penford Gum 290) en una taza de papel, se pesan 30 gramos de ácido cítrico anhidro en la misma taza con el almidón. Esta mezcla seca después se añade al agua de agitación, se sujeta en el baño de agua caliente. Una vez que está a temperatura, comienza el cronometrado y la mezcla se cuece durante 25 minutos a 85℃. Después de transcurrido un tiempo de cocción de 25 minutos, la mezcla se retira del baño de agua. Antes de ser añadida a la formulación ligante, la mezcla de almidón/ácido cítrico se diluye con agua a temperatura ambiente hasta aproximadamente 10 - 15% de sólidos, y se agita hasta consistencia constante

Preparación de las muestras de ligante 14 – 15[2]

Muestra	g de Emulsión	g de Poliol	g de Polisacárido	g de Acelerante	g de H_2O
14	100 Ej. 6	7,02 de hidroxiamida	153,18 de almidón	0,92 de SHP	409,04
15	100 Ej. 6	7,02 de hidroxiamida	153,18 de almidón/ácido cítrico	0,92 de SHP	409,04

Resultados de la Prueba de Tracción a Temperatura Elevada y Ambiente: Muestras 14 - 16

Muestra	Resistencia a la Tracción en Caliente	Ancho en Caliente	Resistencia a la Tracción a Temperatura Ambiente	Elongación a Temperatura Ambiente
14	72	71	419	48
15	51	66	438	52

[2] La hidroxiamida es la del Ejemplo 6. El almidón es almidón hidroxietilado Penford® Gum 295; 35% en peso en agua, cocido a 85℃ durante 25 minutos previo a la adición a la formulación. "SHP" es hipofosfito de sodio, añadido como solución al 45% en peso en agua.

Métodos de ensayo:

Preparación de la plancha:

La plancha no tejida de poliéster comercial (no tratada) se corta en láminas de 15" x 12". Las láminas se recubren por inmersión en formulación de ligante de prueba con 11% de sólidos de baño (en peso). Las láminas empapadas se rellenan a 40 psi y después se curan inmediatamente a 200℃ durante 3 minutos. El agregado de ligante es de aproximadamente 20% en peso.

Se utilizó un probador de tracción Instron 4201 equipado con una celda de carga de 1 kN y una cámara de horno que aloja mordazas con capacidad de intervalo de temperatura de -100 a 400℉ (-73℃ a 204℃) para resistencia a la tracción y elongación a temperatura ambiente (RT), y para resistencia a la tracción y retención del ancho a alta temperatura (caliente).

Para la resistencia a la tracción a temperatura ambiente y elongación a temperatura ambiente, se cortó una lámina curada en tiras de 3,81 cm x 25,4 cm. Se ensayaron las tiras colocándolas en mordazas del probador de tracción y se separaron a una velocidad de cruce de 20,32 cm/minuto con una brecha de 15,24 cm. Se mide la resistencia a la tracción máxima a temperatura ambiente y se expresa en Newtons. La elongación (deformación) se mide en máxima resistencia a la tracción a temperatura ambiente, y se expresa como %.

Resistencia a la Tracción en Caliente y Retención del Ancho en Caliente

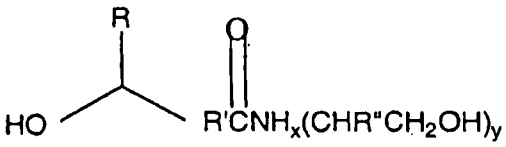
Se corta una lámina curada en tiras de 5,08 cm x 30,48 cm. La cámara del horno del probador de tracción se precalienta hasta 375℉ (190℃) previo al ensayo. Una vez precalentadas, las tiras se colocan en las mordazas y la cámara de horno se cierra y se equilibra de nuevo a 190℃. Las muestras después se separan a una velocidad cruzada de 20,32 cm/ minuto con una brecha de 20,32 cm. Se mide la resistencia a la tracción a temperatura ambiente con una elongación del 20% (deformación), y se expresa en Newtons. Se calcula la retención de ancho en caliente mediante la medición del ancho de la tira de ensayo en un punto estrecho y dividiendo este por el ancho inicial, expresado como porcentaje. La retención de ancho en caliente es una medida de la estabilidad dimensional térmica del sustrato.

Captación de agua

Se añade una mezcla de colorante soluble en agua en agua a una jarra de vidrio de 1,136 litros hasta una altura de 20 mm desde el fondo. Se coloca una tira de 5,08 cm por 25,4 cm de la lámina curada a lo largo en la jarra. Todas las muestras de láminas curadas se colocan con el mismo ángulo en la jarra de vidrio. Se registra la altura vertical que el agua migra hacia arriba por la lámina curada después de 48 horas de inmersión en la solución de colorante soluble en agua.

REIVINDICACIONES

1. Una composición ligante que comprende: a. al menos un copolímero policarboxílico en emulsión que tiene como unidades copolimerizadas 5-45% en peso de un monómero de ácido carboxílico en el copolímero; b. al menos un reticulante de hidroxiamida que tiene al menos dos grupos hidroxi de la siguiente fórmula (I), que es el producto de reacción de una lactona u otro éster cíclico y una alcanolamina:



(I)

fórmula en la que R y R" independientemente representan H, o cualquier alquilo lineal o ramificado C_1 a C_{18} monovalente, alquilo que puede comprender uno o dos grupos arilo o cicloalquilo, o puede estar sustituido con uno o más grupos hidroxilo, amina, tiol, amida, carboxilo o alquenilo, o combinaciones de los mismos; R' representa un enlace covalente o un radical alquileno C_1 a C_5 divalente donde el radical alquileno puede tener grupos alquilo sustituyentes; y es el número entero 1 o 2; x es 0 o 1, de manera tal que (x + y) =2; al menos un extendedor seleccionado del grupo que consiste en un polisacárido o una proteína vegetal, o mezclas de los mismos, estando el extendedor presente en un porcentaje en peso sobre los sólidos totales del ligante de la composición de 5 - 80%.

2. La composición ligante de la reivindicación 1, en la que el ácido carboxílico monómero es ácido acrílico.

3. La composición ligante de la reivindicación 2, en la que el ácido acrílico es de 10 a 20% en peso del copolímero policarboxílico en emulsión.

4. La composición ligante de la reivindicación 3, en la que el polímero policarboxílico en emulsión tiene una Tg medida entre 0-35℃.

5. La composición ligante de la reivindicación 3, en la que el polímero policarboxílico en emulsión tiene una Tg medida entre 35-70℃

6. La composición ligante de la reivindicación 1, en la que el extendedor comprende un almidón soluble en agua con un peso molecular promedio ponderado menor que 10.000.

7. La composición ligante de la reivindicación 1, en la que el extendedor comprende un almidón soluble en agua con un peso molecular promedio ponderado de entre 10.000 y 10.000.000.

8. La composición ligante de la reivindicación 1, que además comprende un polímero o copolímero de adición soluble que contiene al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales de los mismos.

9. La composición ligante de la reivindicación 1, en la que el copolímero en emulsión comprende acrilonitrilo.

10. La composición ligante de la reivindicación 1, en la que el extendedor es precocido con ácido cítrico.

11. La composición ligante de la reivindicación 1, en la que, cuando el almidón se utiliza como extendedor en la presente invención, se cuece antes de la aplicación al sustrato, y los otros ingredientes ligantes se mezclan con el almidón cocido antes o después de la aplicación del almidón al sustrato.