

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 307**

51 Int. Cl.:
C08G 12/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05109992 .7**
96 Fecha de presentación: **26.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1652868**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Composición de resina aminoplástica**

30 Prioridad:
29.10.2004 US 977457

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.09.2012

73 Titular/es:
Clariant Specialty Fine Chemicals (France)
Rue du Flottage BP 1
60350 Trosly Breuil, FR

72 Inventor/es:
Hopkins, Gregory y
Floyd, William

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 387 307 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 de resina aminoplástica.

La presente descripción está dirigida generalmente a resinas y, en particular, a resinas aminoplásticas y su uso como ligantes.

- 5 Entre otras resinas aminoplásticas, las resinas melamina-formaldehído encuentran una amplia aplicación industrial. Debido a sus características de resistencia a la tracción y repelencia al agua, su uso está indicado como ligantes para materiales celulósicos, fibra de vidrio, y materiales polímeros así como mezclas compuestas de los mismos. Se desean resinas sin formaldehído utilizadas para sustitución de resinas fenólicas o aminoplásticas debido a problemas de regulación y sanitarios. En respuesta, la industria ha procurado ofrecer resinas aminoplásticas que igualen
10 los beneficios funcionales de las resinas que contienen formaldehído.

WO 96/17879 describe una composición de resina útil como ligante que comprende el producto de reacción de un derivado amínico seleccionado de melamina, glicolurilo o sus mixturas con un dialcoxietanal C₁ a C₈, después de lo cual el producto de reacción se mezcla y se hace reaccionar preferiblemente con un poliol.

- 15 Existe una necesidad continuada de composiciones termoendurecibles sin formaldehído que se comporten en muchas aplicaciones como la resinas melamina-formaldehído y exhiban por ejemplo, resistencia a la tracción comparada a las resinas convencionales.

Sumario de la invención

De acuerdo con un aspecto, la invención abarca una composición de resina sin formaldehído que comprende el producto de reacción de:

- 20 a) melamina,
b) al menos un aldehído de fórmula (1),
R-CHO (1)
en la cual R representa un grupo dialcoximetilo, un grupo 1,3-dioxolan-2-ilo, sustituido opcionalmente en el vértice 4 y/o 5 con uno o más grupos alquilo o un grupo 1,3-dioxan-2-ilo sustituido opcionalmente en los vértices 4, 5 y/o 6 con uno o más grupos alquilo,
25 c) un agente de reticulación, en donde el agente de reticulación es ácido glioxílico, y
d) al menos un poliol que tiene 2 o más de 2 grupos hidroxilo y seleccionado del grupo constituido por dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina tripropoxilada, poli(alcohol vinílico), dextrosa, maltosa, maltodextrinas, glucosa y mixturas de los mismos.

- 30 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención abarca un ligante que comprende la composición de resina arriba mencionada.

En otro aspecto adicional, la presente invención abarca a la vez un método para tratar un sustrato con un ligante descrito en esta memoria y un sustrato tratado así formado.

- 35 En algunos casos, las composiciones de resina de la presente invención pueden proporcionar resistencia a la tracción, rigidez y/o repelencia al agua incrementadas a los sustratos a los que se aplican, indicando con ello su posible potencial como ligantes para diversos materiales.

Estos y otros aspectos de la invención resultarán evidentes después de la revisión de la memoria descriptiva que sigue en asociación con los ejemplos.

Descripción detallada

- 40 En un aspecto, la presente invención está dirigida a una composición de resina, sin formaldehído, que comprende el producto de reacción de:
a) melamina,
b) al menos un aldehído de fórmula (1),
R-CHO (1)
45 en la cual R representa un grupo dialcoximetilo, un grupo 1,3-dioxolan-2-ilo sustituido opcionalmente en el vértice 4 y/o 5 con uno o más grupos alquilo o un grupo 1,3-dioxan-2-ilo sustituido opcionalmente en los vértices 4, 5 y/o 6 con uno o más grupos alquilo,
c) un agente de reticulación, en donde el agente de reticulación es ácido glioxílico, y
50 d) al menos un poliol que tiene 2 o más de 2 grupos hidroxilo y seleccionado del grupo constituido por dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina tripropoxilada, poli(alcohol vinílico), dextrosa, maltosa, maltodextrinas, glucosa y mixturas de los mismos.

La expresión alcoxi representa, por ejemplo, un radical metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxi, n-butoxi o 2-metilpropoxi. Como ejemplo, el alcoxi dentro del grupo dialcoximetilo es un radical metoxi.

La expresión alquilo representa, por ejemplo, un radical metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, y 2-metilpropilo.

El aldehído de fórmula (1) puede seleccionarse de dimetoxiacetaldehído, dietoxiacetaldehído, dibutoxiacetaldehído, formil-2-dioxolano-1,3 o dimetil-5,5-formil-2-dioxano-1,3, y mixturas de los mismos. Como ejemplo, el aldehído de fórmula (1) es dimetoxiacetaldehído.

- 5 Como poliol d) se utilizan dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina tripropoxilada, poli(alcohol vinílico), dextrosa, maltosa, maltodextrinas, glucosa y sus mixturas. Como ejemplo, el poliol es dextrosa o una mixtura de D-glucosa, maltosa y maltodextrinas, es decir, jarabe de maíz.

- 10 En un aspecto, el producto de reacción comprende una ratio molar de 1 a 6 equivalentes molares de aldehído de fórmula (1) a melamina. En otro aspecto, el producto de reacción comprende una ratio molar de 2 a 4 equivalentes molares de aldehído de fórmula (1) a melamina. En un aspecto, el producto de reacción comprende una ratio molar de 0,01 a 0,5 equivalentes molares de ácido glioxílico a melamina. En otro aspecto, el producto de reacción comprende una ratio molar de 0,05 a 0,2 equivalentes molares de ácido glioxílico a melamina. En un aspecto adicional, el producto de reacción comprende una ratio molar de 0,06 a 0,1 equivalentes molares de ácido glioxílico a melamina. Adicionalmente, el producto de reacción, en un aspecto, comprende una ratio molar de 0,05 a 0,5 equivalentes molares de poliol a melamina. En otro aspecto, el producto de reacción comprende una ratio molar de 0,1 a 0,3 equivalentes molares de poliol a melamina.

- 20 De acuerdo con otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de resinas de la invención, caracterizado por la condensación con agitación de melamina y de al menos un aldehído de fórmula (1) en solución acuosa, con un catalizador alcalino, a un pH básico entre 8 y 10 y a una temperatura entre 20 y 100°C. Se añaden luego ácido glioxílico y al menos un poliol, mientras se opera con un pH entre 4,5 y 6, a una temperatura entre 20 y 100°C y durante un periodo de tiempo de 0,5 a 12 horas.

- 25 Durante el primer paso, la melamina se hace reaccionar con al menos un aldehído de fórmula (1) en ratios molares melamina/aldehído de fórmula (1) de 1/1 a 1/6. En un aspecto, la ratio molar de melamina a aldehído es 1/2 a 1/4. La reacción se efectúa a un pH entre 8 y 10. En un aspecto, la reacción se efectúa a un pH entre 9 y 9,5. La condensación se realiza a una temperatura entre 20 y 100°C. En un aspecto, la condensación se realiza a una temperatura entre 40 y 60°C. Catalizadores alcalinos ilustrativos para uso en el proceso incluyen hidróxido de sodio o de potasio. El periodo de tiempo depende de la temperatura y del pH y es, por ejemplo, aproximadamente 2 horas para una temperatura de 50-55°C y un pH de 9-9,5.

La melamina es un producto comercial, comercializado por ejemplo por la compañía DSM en forma de polvo.

- 30 Los aldehídos de fórmula (1) son productos comerciales o se pueden obtener fácilmente por ejemplo según el proceso descrito en la solicitud de patente EP-A-249530. Por ejemplo, un aldehído disponible comercialmente que se puede utilizar en el proceso de la presente invención es dimetoxiacetaldehído, comercializado en una solución acuosa al 60% y vendido bajo la marca comercial Highlink® DM por Clariant (Francia).

- 35 Durante el segundo paso del proceso, en un aspecto, el precondensado obtenido previamente se hace reaccionar con ácido glioxílico y al menos un poliol en una ratio molar de melamina/ácido glioxílico de 1/0,01 a 1/0,5. En otro aspecto, la ratio molar de melamina/ácido glioxílico es 1/0,05 a 1/0,2. En otro aspecto adicional, la ratio molar de melamina/ácido glioxílico es 1/0,06 a 1/0,1. En otro aspecto adicional, la ratio molar de melamina/polioleol es 1/0,05 a 1/0,5. En otro aspecto adicional, la ratio molar de melamina/polioleol es 1/0,1 a 1/0,3. En un aspecto, el pH está comprendido entre 4,5 y 6. En un aspecto adicional, el pH está comprendido entre 5 y 6. En otro aspecto, la reacción se efectúa a temperaturas comprendidas entre 20 y 100°C. En otro aspecto adicional, la reacción se efectúa a temperaturas entre 40 y 60°C. En un aspecto, la reacción se efectúa durante un periodo de tiempo entre 0,5 y 12 horas.

- 45 El ácido glioxílico utilizado en la presente invención se encuentra preferiblemente en la forma de una solución acuosa. En un aspecto, se utilizan soluciones industriales que tienen un contenido de ácido glioxílico de 40 a 50% en peso. En otro aspecto, se utilizan soluciones industriales que tienen un contenido de ácido glioxílico de 40 a 50% en peso.

Se obtienen luego resinas en solución acuosa que pueden, si se desea, diluirse para obtener 40 a 80% de sólido activo. En un aspecto, la resina puede estar comprendida entre 50 y 60% de sólido activo en solución acuosa.

- 50 Aunque no se desea quedar ligados por la teoría, se cree que la utilización de ácido glioxílico como agente de reticulación proporciona una reticulación superior de la resina de melamina con relación a los agentes de reticulación de la técnica anterior. Se cree que esta reticulación proporciona características funcionales mejoradas a los sustratos a los que se aplica. Tales características funcionales incluyen, por ejemplo, resistencia a la tracción, rigidez y/o resistencia a las aguas incrementadas, comparables a los valores alcanzados con las resinas de formaldehído.

Las resinas de la presente invención se ilustran más adelante en los ejemplos. Asimismo, las resinas de la presente invención pueden mejorar la resistencia a la tracción de los sustratos de celulosa tratados con ellas.

De acuerdo con lo anterior, en un aspecto adicional, la presente invención está dirigida al uso de estas resinas como ligantes para sustratos no tejidos tales como, por ejemplo, fibra de vidrio, nailon y fibras poliéster utilizadas en materiales de construcción, filtros de aire, o bloques abrasivos así como para sustratos de celulosa tales como, por ejemplo, filtros de automóviles.

- 5 La aplicación de la resina al sustrato a tratar se realiza normalmente con un catalizador adecuado. Catalizadores adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, sales de aluminio tales como cloruro de aluminio, hidroxiclорuro de aluminio, cloruro de magnesio, sulfato de zirconio, cloruro de zinc y sus mixturas.

- 10 El catalizador se añade generalmente en una cantidad de 0,1% a 15%, basada en el peso (base seca) del producto de reacción. En un aspecto, el catalizador se añade en una cantidad de 1% a 10% basada en el peso (base seca) de la reacción.

- 15 La invención abarca también un proceso para ligar un sustrato por aplicación de la composición de resina descrita en esta memoria a un sustrato, seguido por curado de la composición de resina con el sustrato. Tanto el paso de aplicación como el curado pueden realizarse por cualquier método empleado comúnmente en la técnica y están dentro del alcance de una persona con experiencia ordinaria. Por ejemplo, el paso de curado se realiza por calentamiento de la composición de resina y el sustrato. La cantidad de composición de resina aplicada es específica de la aplicación y es determinada, por consiguiente, por un técnico con experiencia ordinaria sin experimentación excesiva.

Los ejemplos siguientes son ilustrativos de la presente invención, y no limitantes.

20 **EJEMPLO 1**

- Se mezclaron 170 g de melamina (1,35 moles) a la temperatura ambiente con 629 g de solución acuosa de dime-toxiacetaldehído al 60% (3,6 moles) y una cantidad de 8,7 g de hidróxido de sodio al 20%. La temperatura se elevó a 50-55°C y el lote se calentó luego bajo agitación durante 12 horas a 50-55°C mientras se mantenía el pH en un valor próximo a 9-9,5 (en caso necesario podría hacerse un ajuste en el pH con tanto hidróxido de sodio al 20% como fuera necesario). Después de 2 horas de reacción, se añadieron 13 g de una solución acuosa de ácido glioxílico al 50% (0,09 moles) y 50 g de dextrosa (0,3 moles; suministrador Acros), y se calentó la mixtura bajo agitación a una temperatura de aproximadamente 55-60°C durante una hora y se enfrió. Se añadieron luego a la mixtura 127,2 g de agua.

- 30 Se obtuvo un líquido amarillo viscoso que tenía un contenido de sólidos activos de aproximadamente 60% y una viscosidad Brookfield de 136 mPa-s media después de 24 horas.

Esta resina presentaba un contenido de ácido glioxílico libre de 0,06% (análisis por HPLC después de paso por un cartucho intercambiador de aniones seguido por utilización de una columna REZEX™ (00H-0138-KO; 300* 7,8 mm)) y ácido sulfúrico 0,05 N como eluyente con un flujo de 0,5 ml/min y detección UV a 210 nm.)

EJEMPLO 2

- 35 Se preparó la resina como en el Ejemplo 1 pero utilizando 0,22 moles de ácido glioxílico para 1,35 moles de melamina.

Se obtuvo un líquido amarillo viscoso con un contenido de sólidos activos de aproximadamente 60% después de dilución con 108,8 g de agua, y una viscosidad Brookfield de 540 mPa-s medida después de 24 horas.

EJEMPLO 3

- 40 Se preparó la resina como en el Ejemplo 1 pero utilizando 0,54 moles de ácido glioxílico para 1,35 moles de melamina.

Se obtuvo un líquido amarillo viscoso con un contenido de sólidos activos de aproximadamente 60% después de dilución con 59,5 g de agua, y una viscosidad Brookfield de 840 mPa-s, medida después de 24 horas.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

- 45 Se mezclaron 170 g de melamina (1,35 moles) a la temperatura ambiente con 629 g de una solución acuosa al 60% de dibutoxiacetaldehído (3,6 moles) y una cantidad de 8,7 g de hidróxido de sodio al 20%. Esta mixtura se calentó luego bajo agitación durante 2 horas a 50-55°C mientras se mantenía un pH de o próximo a un intervalo de 9-9,5.

Después de 2 horas de agitación, se añadieron 50 g de dextrosa (0,3 moles; suministrador Acros) y la mixtura se calentó luego bajo agitación a una temperatura de aproximadamente 55 a 60°C durante una hora y se enfrió luego.

- 50 Después de dilución con 139,8 g de agua, se obtuvo un líquido amarillo fluido, que tenía un contenido de sólidos activos de aproximadamente 60% y con una viscosidad Brookfield de 126 mPa-s medida después de 24 horas.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

La resina preparada en el Ejemplo 1 se evaluó como ligante sobre un papel de filtro sola o con un catalizador y se comparó con una resina sin ácido glioxílico (Ejemplo comparativo 1, ilustrado como C en la Tabla 1).

5 Especímenes de test de papel de filtro (120 * 15 mm; 60 g/m²) se impregnaron con un rodillo en baños de resinas diluidos a 60 g/l a fin de obtener una impregnación de 6 g/m² y se polimerizaron luego a 170°C durante 2 min, y se dejaron durante 3 días en una sala con aire acondicionado a 25°C y 65% de humedad relativa.

Se midieron luego la resistencia a la tracción y la longitud de rotura con un dinamómetro ZWICK (100 mm/mn) a la temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la Tabla 1:

10 **TABLA 1**

	Testigo	A	B	C
Ácido glioxílico (%)		1,3	1,3	
MgCl ₂ (% añadido)			3	
Fuerza de rotura (N)	26,2	30,8	33,5	27,5
Longitud de rotura (km)	2,6	2,9	3,2	2,7

Los resultados anteriores muestran una mejora significativa de la resistencia a la tracción para papel celulósico tratado con resinas de la presente invención comparadas con el ejemplo comparativo C de la Tabla 1.

15 Será fácilmente comprendido por las personas expertas en la técnica que la presente invención es susceptible de utilidad y aplicación amplias. Muchas realizaciones y adaptaciones de la presente invención distintas de las descritas en esta memoria serán evidentes a partir de la descripción anterior de la misma. De acuerdo con ello, si bien la presente invención se ha descrito en esta memoria en detalle en relación con las realizaciones descritas, debe entenderse que esta descripción es únicamente ilustrativa y se da como ejemplo de la presente invención, haciéndose meramente para propósitos de proporcionar una descripción completa y posibilitadora de la invención.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina, sin formaldehído, que comprende el producto de reacción de:
 - a) melamina,
 - b) al menos un aldehído de fórmula (1),
 5 R-CHO (1)
 en la cual R es un grupo dialcoximetilo, un grupo 1,3-dioxolan-2-ilo sustituido opcionalmente en el vértice 4 y/o 5 con uno o más grupos alquilo o un grupo 1,3-dioxan-2-ilo sustituido opcionalmente en los vértices 4, 5 y/o 6 con uno o más grupos alquilo,
 - c) un agente de reticulación, en donde el agente de reticulación es ácido glioxílico y
 - d) al menos un poliol seleccionado del grupo constituido por dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina tripropoxilada, poli(alcohol vinílico), dextrosa, maltosa, maltodextrinas, glucosa y mixturas de los mismos.
2. La composición de resina de la reivindicación 1, en donde el producto de reacción comprende una ratio molar de 1 a 6 equivalentes molares del al menos un aldehído de fórmula (1) a melamina, una ratio molar de 0,01 a 0,5 equivalentes molares de ácido glioxílico a melamina, y una ratio molar de 0,05 a 0,5 equivalentes molares del al menos un poliol a melamina.
3. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el producto de reacción comprende una ratio molar de 2 a 4 equivalentes molares del al menos un aldehído de fórmula (1) a melamina, una ratio molar de 0,05 a 0,20 equivalentes molares de ácido glioxílico a melamina y una ratio molar de 0,05 a 0,5 equivalentes molares del al menos un poliol a melamina.
4. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el producto de reacción comprende una ratio molar de 2 a 4 equivalentes molares del al menos un aldehído de fórmula (1) a melamina, una ratio molar de 0,06 a 0,1 equivalentes molares de ácido glioxílico a melamina y una ratio molar de 0,1 a 0,3 equivalentes molares del al menos un poliol a melamina.
5. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un aldehído de fórmula (1) se selecciona del grupo constituido por dimetoxiacetaldehído, dietoxiacetaldehído, dibutoxiacetaldehído, formil-2-dioxolano-1,3 y dimetil-5,5-formil-2-dioxano-1,3, y mixturas de los mismos.
6. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un aldehído de fórmula (1) es dimetoxiacetaldehído.
7. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un poliol es dextrosa.
8. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un poliol es jarabe de maíz, que es una mixtura de D-glucosa, maltosa y maltodextrinas.
9. Un ligante que comprende una composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1.
10. El ligante de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende adicionalmente un catalizador.
11. El ligante de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el catalizador está presente entre 0,1 y 15% en peso de la composición de resina.
12. El ligante de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el catalizador está presente entre 1 y 10% en peso de la composición de resina.
13. El ligante de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el catalizador se selecciona del grupo constituido por ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, sales de aluminio, cloruro de magnesio, sulfato de zirconio, cloruro de zinc y mixturas de los mismos.
14. El ligante de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el catalizador es cloruro de aluminio o hidroxiclорuro de aluminio.
15. Un proceso para la preparación de una composición de resina, sin formaldehído, que comprende los pasos de condensar, bajo agitación, una melamina y al menos un aldehído de fórmula (1)
 R-CHO (1)
 en la cual R representa un grupo dialcoximetilo, un grupo 1,3-dioxolan-2-ilo, sustituido opcionalmente en el vértice 4 y/o 5 con uno o más grupos alquilo o un grupo 1,3-dioxan-2-ilo sustituido opcionalmente en sus vértices 4, 5 y/o 6 con uno o más grupos alquilo, en solución acuosa y en presencia de un catalizador alcalino, a un pH básico entre 8 y 10 y a una temperatura entre 20 y 100°C para formar una mixtura de reacción y,
 50 añadir a la mixtura de reacción un agente de reticulación y al menos un poliol seleccionado del grupo constituido por dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina tripropoxilada, poli(alcohol vinílico), dextrosa, maltosa, maltodextrinas, gluco-

sa y mixturas de los mismos, en donde el agente de reticulación es ácido glioxílico, y en donde el paso de adición se conduce a un pH entre 4,5 y 6, a una temperatura entre 20 y 100°C y durante un periodo de tiempo de 0,5 a 12 horas.

- 5 16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el catalizador alcalino se selecciona del grupo constituido por hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
17. Una composición de resina fabricada de acuerdo con el proceso de la reivindicación 15.
18. Un ligante que comprende la composición de resina de la reivindicación 17.
19. Un proceso para ligar un sustrato que comprende los pasos de aplicar la composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1 a un sustrato y curar la composición de resina.
- 10 20. El proceso de acuerdo con la reivindicación 19, en donde el paso de curado comprende adicionalmente calentar la composición de resina.
21. Un sustrato fabricado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 19.
22. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 21, en donde el sustrato se selecciona del grupo constituido por materiales celulósicos, fibra de vidrio, materiales polímeros y mezclas compuestas de los mismos.
- 15 23. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 21, en donde el sustrato se selecciona del grupo constituido por poliéster, nailon y sustratos celulósicos.
24. Un proceso para ligar un sustrato que comprende los pasos de aplicar la composición de resina de acuerdo con la reivindicación 17 a un sustrato y curar la composición de resina.
- 20 25. El proceso de acuerdo con la reivindicación 24, en donde el paso de curado comprende adicionalmente calentar la composición de resina.
26. Un sustrato fabricado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 24.
27. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 26, en donde el sustrato se selecciona del grupo constituido por materiales celulósicos, fibra de vidrio, materiales polímeros y mezclas compuestas de los mismos.
- 25 28. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 26, en donde el sustrato se selecciona del grupo constituido por poliéster, nailon y sustratos celulósicos.