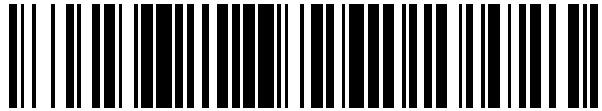


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 169**

51 Int. Cl.:

C08F 8/14 (2006.01)

D04H 1/64 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2006 E 06253281 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 1741727**

54 Título: **Composiciones acuosas curables y su utilización como aglutinante repelente al agua para fibras de vidrio no tejidas**

30 Prioridad:

08.07.2005 EP 05291487

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.03.2013

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 INDEPENDENCE MALL WEST
PHILADELPHIA, PA 19106-2399, US**

72 Inventor/es:

**CLAMEN, GUY;
FINCH, WILLIAM C. y
WEINSTEIN, BARRY**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 169 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

Composiciones acuosas curables y su utilización como aglutinante repelente al agua para fibras de vidrio no tejidas.

La presente invención se refiere a composiciones curables que tienen superior resistencia a la absorción de agua, a los métodos de uso de éstas como aglutinantes para sustratos fibrosos y compuestos, y a los productos producidos mediante esos métodos. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones acuosas termoestables aglutinantes que comprenden uno o más poliácidos, uno o más polioles, y uno o más agentes impermeabilizantes reactivos, y al uso de éstos como aglutinantes para fibras y textiles no tejidos resistentes al calor.

Los sustratos fibrosos como los textiles no tejidos resistentes al calor pueden comprender fibras entretejidas unidas entre sí mediante un material termoestable curado resinoso. Al fabricar un aislamiento de fibra de vidrio, por ejemplo, las fibras tensadas de vidrio de longitudes aleatorias se depositan de manera aleatoria en forma de un fieltro y, mientras están todavía calientes luego del tensado, se rocían con un aglutinante acuoso el cual se seca y cura. Debido a su excelente relación de costo/rendimiento, las resinas termoestables aglutinantes de fibra de vidrio seleccionadas en el pasado han sido las resinas fenol/formaldehído.

Las resinas fenol/formaldehído se pueden producir de manera económica, y se pueden ampliar con urea antes de su uso como aglutinante en muchas aplicaciones. Sin embargo durante las últimas décadas, las regulaciones federales cada vez más estrictas aumentaron la percepción respecto a los riesgos medioambientales presentados por las resinas fenol/formaldehído, como la declaración de la Organización Mundial de la Salud que manifiesta que el formaldehído es un carcinógeno humano, lo que ha llevado a la industria a minimizar las emisiones de formaldehído y a investigar sistemas libres de formaldehído como aglutinantes.

Los polímeros policarboxi, como las resinas acrílicas, se consideran útiles para la fabricación de productos de aislamiento a base de fibra de vidrio, libres de formaldehído. La fibra de vidrio tratada y curada con resinas acrílicas termoestables tiene propiedades mecánicas excelentes y es resistente al agua, sin embargo, sería deseable que el producto curado resultante proporcione propiedades de uso repelentes al agua. Por ejemplo, los materiales que contienen fibra de vidrio que incorporan aglutinantes acrílicos termoestables tienden a absorber agua, volviéndose blandos y flácidos cuando están mojados. Para resolver este problema, los formuladores de aglutinantes han añadido a las resinas acrílicas agentes impermeabilizantes tales como ceras, ácidos grasos, látex, poliuretanos, copolímeros o látex de emulsión acrílica, y polisiloxanos o siliconas. Desafortunadamente, tales agentes impermeabilizantes se pueden aglomerar en formulaciones acuosas termoestables, pueden generar propiedades indeseables tales como decoloración, residuos no oxidables o peligros de toxicidad. Por ejemplo, el látex impermeabilizante es inestable en su uso a pH bajo en aglutinantes acuosos que contienen catalizadores de ácidos fuertes o aceleradores. Además, los polisiloxanos y poliuretanos pueden ser muy costosos para ser empleados. Adicionalmente, los métodos de impermeabilización consistentes en la adición de ingredientes que no forman parte de la matriz curada no son duraderos; tales agentes impermeabilizantes se pueden desgastar y por tanto, desprenderse del sustrato.

La patente de los EE. UU. No. 6.849.683 de Husemoen *et al.*, describe aglutinantes para fibras minerales los que comprenden el producto resinoso de la reacción de un ácido di-, tri- o tetracarboxílico y una alcanolamina mezclados con agua y un polímero separado que contiene un grupo ácido carboxílico, por ejemplo, ácido poliacrílico (pAA). La supuesta ventaja de tales composiciones radica en la resistencia al calor y a la humedad de los productos de fibra tratada con aglutinantes. Sin embargo, ninguna de las composiciones proporciona productos repelentes al agua cuando se curan.

Por consiguiente, los presentes inventores se han empeñado en proporcionar aglutinantes acuosos termoestables para sustratos y compuestos fibrosos que permitan niveles superiores de impermeabilización con respecto a los proporcionados por la tecnología actual, a un costo que pueda competir con las resinas fenol/formaldehído y sin presentar los riesgos medio ambientales de los formaldehídos.

La presente invención en sus diversos aspectos es como se determina en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención proporciona composiciones curables que comprenden:

(i) uno o más poliácidos que comprenden al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales de éstos;

(ii) uno o más polioles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo que no sean (iii);

(iii) uno o más agentes impermeabilizantes reactivos seleccionados entre una alqu(en)il de C₅ a C₃₀ 2-hidroxiethyl(alqu(en))amida, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ bis(2-hidroxiethyl)amida, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ 2-hidroxiethyl(alqu(en))amina, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ bis(2-hidroxiethyl)amina, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ tris(2-hidroxiethyl)amina, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monoglicérido, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monocarboxilato de un poliol trihídrico y mezclas de éstos, y

(iv) opcionalmente, uno o más aceleradores que contienen fósforo, en donde la relación entre el número de equivalentes de dichos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, o sales de éstos y el número de equivalentes de dichos grupos hidroxilo es 1/0,01 a 1/3. Preferiblemente, los poliácidos (i) comprenden (co)polímeros de adición, tales como un ácido poliacrílico (pAA), y (co)polímeros de pAA. Las composiciones de la presente invención proporcionan concentrados que se pueden diluir con agua, o uno o más disolventes acuosos para proporcionar composiciones curables acuosas aglutinantes. Preferiblemente, los polioles (ii) comprenden polioles trihídricos, tales como trietanolamina (TEOA), glicerol o trimetilolpropano (TMP). Preferiblemente, los agentes impermeabilizantes reactivos (iii) se seleccionan entre una o más hidroxietilamida C₈₋₁₈, alqu(en)il C₈₋₁₈ bis(2-hidroxietil)amida, alqu(en)il C₁₁₋₁₈ dietanolamina, alqu(en)il C₈₋₁₈ monoglicérido o alqu(en)il C₈₋₁₈ monocarboxilato de un poliol trihídrico o mezclas de éstos, tales como las cocamidas de etanolamina (cocamida MEA) o dietanolamina (cocamida DEA) o alqu(en)il C₁₂ (di)etanolamidas. Para acelerar su velocidad de curado, las composiciones curables pueden además comprender uno o más aceleradores que contienen fósforo.

Adicionalmente, las composiciones curables apropiadas para sustratos de fibra de vidrio o lana mineral de la presente invención pueden además comprender uno o más agentes de acoplamiento, tales como un silano.

Además, para mejorar el recubrimiento de la superficie, las composiciones curables pueden además comprender uno o más agentes tensioactivos.

En una realización, las composiciones curables pueden además comprender uno o más catalizadores de ácidos fuertes que tienen un pKa ≤ 3,0, como un ácido mineral o ácido polibásico, como el ácido cítrico, y pueden tener un pH ≤ 4,5, preferiblemente ≤ 3,5. Aún más, las composiciones curables pueden comprender uno o más catalizadores de ácidos fuertes más uno o más poliácidos orgánicos, como el ácido cítrico el cual disminuye la viscosidad de la formulación y participa en el curado.

Adicionalmente, la presente invención proporciona métodos para tratar, recubrir o impregnar sustratos compuestos y fibrosos, como textiles no tejidos resistentes al calor semejantes al aislamiento de fibra de vidrio, que comprenden:

formar una composición curable acuosa que comprende mezclar con agua o con uno o más disolventes acuosos (i) uno o más poliácidos que comprenden al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales de éstos; (ii) uno o más polioles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo que no sean (iii); y (iii) uno o más agentes impermeabilizantes reactivos seleccionados entre una alqu(en)il de C₅ a C₃₀ 2-hidroxietil(alqu(en))amida, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ bis(2-hidroxietil)amida, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ 2-hidroxietil(alqu(en))amina, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ bis(2-hidroxietil)amina, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ tris(2-hidroxietil)amina, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monoglicérido, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monocarboxilato de un poliol trihídrico y mezclas de éstos, y (iv) opcionalmente, uno o más aceleradores que contienen fósforo, en donde la relación entre el número de equivalentes de dichos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, o sales de éstos y el número de equivalentes de dichos grupos hidroxilo es 1/0,01 a 1/3.

Poner en contacto dicho sustrato con dicha composición curable acuosa o, alternativamente, aplicar dicha composición curable acuosa a dicho sustrato; y

calentar dicha composición curable acuosa a una temperatura de 100°C a 400°C.

Aún más, la presente invención proporciona artículos fibrosos, artículos no tejidos o sustratos compuestos preparados mediante los métodos de la presente invención, incluyendo textiles no tejidos resistentes al calor, por ejemplo aislamiento de fibra de vidrio, y materiales compuestos tales como planchas o paneles de techos.

Los agentes impermeabilizantes reactivos de la presente invención pueden proceder fácilmente de un origen natural, como aceites vegetales y de plantas y están disponibles con facilidad. Adicionalmente, los aceites de vegetales y de plantas comprenden una distribución de ácidos monoalqu(en)il carboxílicos y compuestos de monoalqu(en)il glicérido. Por ejemplo, el aceite de coco, del cual se pueden obtener agentes impermeabilizantes reactivos, comprende una distribución de monoglicéridos, algunos tan pequeños como C₄, siendo la mayoría C₁₂ y algunos tan grandes como C₁₈, posibilitando por tanto un surtido de agentes impermeabilizantes reactivos singulares que tengan grupos alqu(en)ilo hidrófobo de cadena más larga para la impermeabilización y grupos alqu(en)ilo de cadena más corta para facilitar su formulación en agua. Es más, los agentes impermeabilizantes de la presente invención participan también en el curado térmico, disminuyendo así la temperatura de realización del curado y la energía de curado de los aglutinantes poliácidos/polioles. Finalmente, debido a que los agentes impermeabilizantes de la presente invención reaccionan y se incorporan a la matriz termoestable; como tales, no se desgastan de los sustratos tratados.

Todos los intervalos relacionados son incluyentes y combinables. Por ejemplo, un tamaño medio de partículas de 1,3 µm o más, por ejemplo de 1,5 µm o más, el cual puede ser de 4,5 µm o menos, o de 4,0 µm o menos, incluirá intervalos de 1,3 µm o más hasta 4,5 µm o menos, de 1,5 µm o más hasta 4,5 µm o menos, de 1,5 µm o más hasta 4,3 µm o menos, y de 1,3 µm o más hasta 4,3 µm o menos.

A menos que se indique lo contrario, todas las unidades de temperatura y presión son temperaturas y presiones estándares (STP).

Todas las frases que comprenden paréntesis denotan una o ambas de la materia incluida en éstos y su ausencia. Por ejemplo el término "(co)polímero" incluye, en su alternativa, polímero, copolímero y mezclas de éstos.

- 5 Como se utiliza en la presente memoria, la frase "polímero de adición" se refiere a cualquier (co)polímero que comprende monómeros etilénicamente insaturados como unidades (co)polimerizadas, tales como poli(ácido acrílico) (pAA).

10 Como se utiliza en la presente solicitud, el término "alquilo" significa cualquier grupo alquilo alifático que tiene cinco o más átomos de carbono, incluyendo el grupo alquilo los grupos n-alquilo, s-alquilo, i-alquilo, t-alquilo o los alifáticos cíclicos que contienen una o más estructuras de anillos con 5, 6 o siete miembros.

Como se utiliza en la presente memoria el término "alqu(en)ilo" significa cualquier combinación de grupos alquilo, alquenilo o aromático que tengan cinco o más átomos de carbono, los grupos alquilo son como se definieron previamente, el grupo alquenilo puede comprender una estructura de carbono de cadena ramificada, lineal o cíclica que tiene al menos un doble enlace o al menos un grupo aromático como fenilo o naftilo.

- 15 Como se utiliza en la presente solicitud, los términos "acuosa" o "disolvente acuoso" incluyen agua y mezclas que comprenden agua y uno o más disolventes miscibles en agua.

20 Como se utiliza en esta solicitud, la frase "basado en el peso total de los sólidos aglutinantes" o "basado en el total de sólidos aglutinantes" se refiere a cantidades en peso en comparación con la cantidad total de poliácidos, polioles, incluyendo agentes impermeabilizantes reactivos, polioles reactivos anfífilicos y otros polioles reactivos, y agentes impermeabilizantes.

Como se utiliza en la presente memoria, los términos "C₃-C₁₂" o "C₃-C₆" se refieren a compuestos orgánicos o porciones estructurales de compuestos orgánicos que contienen de 3 a 12 átomos de carbono y de 3 a 6 átomos de carbono, respectivamente.

- 25 Como se utiliza en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, el término "copolímero" incluye, independientemente, copolímeros, terpolímeros, copolímeros de bloques, copolímeros segmentados, copolímeros de injerto, y cualquier mezcla o combinación de éstos.

Como se utiliza en la presente solicitud, la frase "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.

- 30 Como se utiliza en la presente memoria, la frase "adición gradual" se refiere a una polimerización en la cual los monómeros se añaden al recipiente de reacción a lo largo del tiempo.

Como se utiliza en la presente solicitud, la frase "fibras resistentes al calor" significa fibras que durante su procesado no se afectan sustancialmente por la exposición a temperaturas de 125°C a 400°C.

- 35 Como se utiliza en la presente memoria, el término "maleico" comprende tanto ácido maleico o anhídrido maleico independientemente el uno del otro, a menos que se indique lo contrario.

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

- 40 Como se utiliza en la presente solicitud, a menos que se indique lo contrario, la frase "peso molecular" se refiere al peso molecular promedio de un polímero medido mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) respecto a un estándar de ácido poliacrílico.

Como se utiliza en la presente solicitud, el término "polibásico" significa que tiene al menos dos grupos funcionales ácido reactivo o sales o anhídridos de éstos (ver por ejemplo *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, Ed. 14, 2002, John Wiley and Sons, Inc.).

- 45 Como se utiliza en la presente memoria, los términos "poliol" y "polihidroxi" se refieren a compuestos orgánicos o porciones estructurales de compuestos orgánicos que contienen dos o más grupos hidroxilo.

Como se utiliza en la presente solicitud, la frase "poliol trihídrico" se refiere a cualquier poliol que tiene tres o más grupos hidroxilo.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "% p." significa por ciento en peso.

Las composiciones curables libres de formaldehído contienen uno o más poliácidos (i). El poliácido debe ser suficientemente no volátil como para que se mantenga sustancialmente disponible para reaccionar con el poliol en la composición durante las operaciones de calentamiento y curado. El poliácido puede ser uno o más poliácidos poliméricos, uno o más poliácidos de bajo peso molecular o mezclas de éstos.

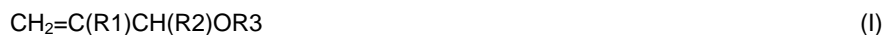
5 Los poliácidos de bajo peso molecular pueden ser compuestos que tienen un peso molecular inferior a 1.000 y que portan al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales de éstos, tales como los ácidos carboxílicos polibásicos y anhídridos, o sus sales. Los ejemplos de ácidos polibásicos y anhídridos pueden incluir ácido cítrico, ácido butano tricarboxílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido sebácico, ácido acelaico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácido itacónico, ácido trimelítico, ácido hemimelítico, ácido trimésico, ácido tricarbálico, ácido ciclobutano tetracarboxílico, ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, ácido piromelítico, oligómeros de ácido carboxílico y sales de éstos. Opcionalmente, el ácido carboxílico polibásico de bajo peso molecular, anhídrido o su sal se pueden mezclar en condiciones de reacción con un compuesto que contenga hidroxilo antes de mezclarlo con uno o más poliácidos poliméricos.

15 El uno o más poliácidos poliméricos se pueden seleccionar, por ejemplo, entre poliésteres que contienen al menos dos grupos ácido carboxílico, (co)polímeros u oligómeros de adición que contienen al menos dos monómeros funcionales copolimerizados de ácido carboxílico y oligómeros de ácidos polibásicos o sus sales o anhídridos. Preferiblemente, el uno o más poliácidos poliméricos se seleccionan entre (co)polímeros de adición formados a partir al menos de un monómero etilénicamente insaturado, más preferiblemente polímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico. Los (co)polímeros de adición pueden estar en forma de soluciones del (co)polímero de adición en un medio acuoso como, por ejemplo una resina soluble en álcalis que ha sido solubilizada en un medio básico; en forma de dispersiones acuosas tales como, por ejemplo, una dispersión polimerizada en emulsión; o en forma de suspensiones acuosas.

25 Los (co)polímeros de adición apropiados contienen al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, o sales de éstos formados a partir de la polimerización de adición de uno o más ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, anhídridos y sales de éstos, y, opcionalmente, uno o más comonómeros. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados o anhídridos pueden incluir, por ejemplo, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido ciclohexenodicarboxílico, ácido 2-metilacético, ácido α -metilenglutárico, maleatos de monoalquilo y fumaratos de monoalquilo, y sales de éstos; anhídridos etilénicamente insaturados, tales como por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido acrílico y anhídrido metacrílico, y sales de éstos. Los monómeros preferidos que pueden incluir grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, o sales son, ácido (met)acrílico y ácido maleico, y sales de éstos, y anhídrido maleico. Los monómeros que incluyen grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales, se utilizan a un nivel de 1% p. o más, basado en el peso del polímero, o 10% p. o más, o 25% p. o más, preferiblemente 30% p. o más, o más preferiblemente 75% p. o más, o aún más preferiblemente 85% p. o más, y hasta 100% p., por ejemplo hasta 99% p. o hasta 90% p. Los comonómeros etilénicamente insaturados apropiados pueden incluir uno o más monómeros de éster acrílico incluyendo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de decilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isodecilo: monómeros que contienen grupo hidroxilo, tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo y monómeros que contienen grupos hidroxilo funcionales aliloxi; acrilamida o acrilamidas sustituidas, tales como t-butilacrilamida; estireno o estirenos sustituidos; butadieno, acetato de vinilo u otros ésteres de vinilo; acrilonitrilo o metacrilonitrilo. Los comonómeros preferibles incluyen uno o más monómeros etilénicamente insaturados que tienen una solubilidad menor de 2g/100 g de agua a 25°C, uno o más monómeros que contienen grupos hidroxilo funcionales aliloxi; uno o más comonómeros que contienen fósforo, tales como ácido vinil fosfónico, (met)acrilatos de fosfoalquilo, o sales de éstos; o uno o más monómeros funcionales de ácido fuerte, tales como monómeros de ácido vinilsulfónico y sus sales; o mezclas de cualquiera de tales comonómeros.

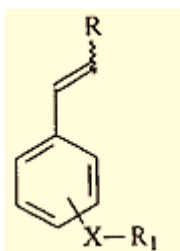
45 El uno o más comonómeros de adición preferidos que tienen una solubilidad menor de 2 g/100 g de agua a 25°C se pueden seleccionar entre (met)acrilato de etilo, metacrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, estireno, monoalquil(met)acrilamida, di-alquil(met)acrilamida y t-alquileopentil alquilacrilamidas. Tales comonómeros se pueden incluir en la mezcla de monómeros de adición en la cantidad de 3 o más % p., o 10 o más % p., y tanto como 25% p. o menos, o 20% p. o menos, o 15% p. o menos, basado en el peso total de los monómeros utilizados para preparar el copolímero de adición.

El uno o más monómeros que contienen grupos hidroxilo funcionales aliloxi se pueden seleccionar de monómeros que incluyen grupos hidroxilo de la Fórmula I,



55 En la que R1 y R2 se seleccionan independientemente de hidrógeno, metilo y $-\text{CH}_2\text{OH}$; y R3 se selecciona de hidrógeno, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{C}_2\text{H}_5$, y residuos de polioles C_3-C_{12} ; o de la Fórmula II,

(II)



51 En la que R se selecciona de CH₃, Cl, Br, y C₆H₅; y R₁ se selecciona de H, OH, CH₂OH, CH(CH₃)OH, glicidilo,
 5 CH(OH)CH₂OH, y residuos de polioles C₃-C₁₂. Tales monómeros que contienen grupos hidroxilo funcionales aliloxi
 se pueden incluir en la mezcla de monómero de adición a un nivel de hasta 99% p., o hasta 70% p., preferiblemente,
 hasta 30% p., basado en el peso total de la mezcla de monómeros, y se pueden utilizar en cantidades de 1% p. o
 más, o 10% p. o más, basado en el peso total de la mezcla de monómeros. Los monómeros de la Fórmula I y
 Fórmula II se pueden preparar mediante una variedad de vías sintéticas conocidas por los expertos en la técnica.
 10 Por ejemplo, el cloruro de alilo se puede hacer reaccionar con diversos compuestos polihidroxi para proporcionar,
 por ejemplo, los derivados aliloxi correspondientes de azúcares, glicerina, trimetilolpropano (TMP) y pentaeritritol.
 Los glicoles de vinilo se pueden preparar mediante métodos tales como los expuestos en la patente de los EE. UU.
 5.336.815. Los compuestos aliloxi que hidrolizarían a compuestos aliloxi de la Fórmula I en condiciones de
 polimerización acuosa, por ejemplo éter alil glicidilo, también son útiles como monómeros para producir aditivos de
 polímeros de la presente invención.

15 Los polioles que contienen C₃-C₁₂ útiles para preparar compuestos aliloxi de la Fórmula I incluyen, por ejemplo
 compuestos polihidroxi C₃-C₆ tales como eritritol, pentaeritritol y glicerina; alcoholes de azúcares tales como xilitol,
 sorbitol y manitol; y azúcares de aldehídos y cetonas polihidroxi tales como glucosa, fructosa, galactosa, maltosa,
 sacarosa, lactosa, eritrosa y treosa. Los ejemplos de monómeros insaturados no ionizables apropiados de la
 Fórmula (II) incluyen alcohol alílico, alcohol metalílico, aliloxietanol, aliloxipropanol, 3-aliloxi-1,2-propanodiol, éter
 20 trimetilolpropano alílico, aliloxi(azúcares), tales como aliloxi(glucosa), aliloxi(fructosa) y aliloxi(manosa), éter eritritol
 monoalilo, éter pentaeritritol monoalilo y 1-buteno-3,4-diol. Los monómeros más preferidos de la Fórmula I y Fórmula
 II son alcohol alílico y 3-aliloxi-1,2-propanodiol.

El uno o más (co)polímeros poliácidos de adición pueden tener apropiadamente un peso molecular ponderal
 promedio de 1.000 o más, y el peso molecular puede alcanzar hasta 10.000.000, o preferiblemente, hasta 250.000,
 25 o más preferiblemente, hasta 100.000, y aún más preferiblemente, hasta 10.000, y sin embargo aún más
 preferiblemente, hasta 5.000. Las resinas solubles en álcalis de pesos moleculares más altos pueden presentar
 composiciones curables que exhiban una excesiva viscosidad. Por consiguiente, cuando el polímero de adición es
 una resina soluble en álcalis que comprende el producto de reacción de uno o más ácidos carboxílicos, anhídridos o
 sales de éstos, en la cantidad de 5% p. o más, por ejemplo, 30% p., basado en el peso total de los monómeros
 30 utilizados para hacer el polímero de adición, se prefiere un peso molecular de 500 a 20.000.

En otra realización de la presente invención los (co)polímeros de adición poliácidos pueden ser oligómeros o
 cooligómeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados preparados mediante polimerización por adición de
 radicales libres, teniendo un peso molecular promedio entre 300 y 900.

El uno o más (co)polímeros de adición poliácidos se pueden preparar preferiblemente mediante polimerización en
 35 solución, y también se pueden preparar mediante polimerización en emulsión, o técnicas de polimerización mediante
 suspensión para polimerizar monómeros etilénicamente insaturados, las cuales son bien conocidas en la técnica.

La reacción de polimerización para preparar el componente de copolímero se puede iniciar mediante diversos
 métodos conocidos en la técnica, tales como, preferiblemente, utilizando la descomposición térmica de uno o más
 iniciadores, por ejemplo, utilizando una reacción oxidación-reducción ("reacción redox") para generar radicales libres
 40 y efectuar la polimerización. Los iniciadores térmicos preferidos pueden incluir perácidos, tales como persulfatos,
 perboratos y peryodatos. Los sistemas iniciadores redox pueden contener al menos un compuesto que contiene
 peróxido en combinación con un coiniciador redox, por ejemplo un compuesto reductor de azufre como bisulfito,
 sulfito, tiosulfato, ditionito o tetratioato de metales alcalinos y compuestos de amonio. Por tanto, es posible emplear
 combinaciones de peroxidisulfatos con sulfitos ácidos de metales alcalinos o sulfitos ácidos de amonio, por ejemplo
 45 peroxidisulfato de amonio y bisulfito de amonio. La relación de compuesto que contiene peróxido a coiniciador redox
 es típicamente 30:1 a 0,05:1.

En la selección efectiva de uno o más iniciadores térmicos, la temperatura de descomposición térmica del iniciador
 seleccionado debe corresponder a la una o más temperaturas de polimerización. Por tanto, si la mezcla de reacción
 inicialmente se polimeriza parcialmente en el límite inferior del intervalo de temperatura apropiado para
 50 polimerización, y se polimeriza entonces hasta su compleción, a una temperatura superior, es conveniente utilizar al

menos dos iniciadores diferentes que se descompongan a diferentes temperaturas, de manera que haya suficiente concentración disponible de radicales libres dentro de cada intervalo de temperatura.

5 En combinación con los iniciadores, es posible utilizar, adicionalmente, catalizadores de metales de transición, tales como sales de hierro, cobalto, níquel, cobre, vanadio, y manganeso. Las sales apropiadas incluyen, por ejemplo sulfato de hierro (II), cloruro de cobalto (II), sulfato de níquel (II) y cloruro de cobre (I). La sal metálica reductora de transición puede utilizarse en una concentración de 0,1 a 1.000 ppm, basada en los monómeros de la composición curable.

10 Preferiblemente, el (co)polímero de adición se puede polimerizar en presencia de uno o más agentes de transferencia de cadena para preparar (co)polímeros de bajo peso molecular promedio. Se pueden utilizar reguladores tradicionales, por ejemplo, compuestos orgánicos que contengan grupos SH, como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol, ácido mercaptoacético o ésteres de éstos; ácido mercaptopropiónico o ésteres de éste, *tert*-butilmercaptano, *n*-octilmercaptano, *n*-dodecilmercaptano y *tert*-dodecimercaptano; aldehídos C₁-C₄ como acetaldehído, propionaldehído; sales de hidroxilamonio, como sulfato de hidroxilamonio; ácido fórmico; bisulfito de sodio o isopropanol. El (co)polímero de adición se puede formar en presencia de un regulador que contiene fósforo, como por ejemplo, ácido hipofósforico y sus sales, por ejemplo, hipofosfito de sodio, como se describe en la patente de los EE. UU No. 5.294.686, para incorporar las especies opcionales que contienen fósforo en la molécula del (co)polímero poliácido. Los reguladores se utilizan generalmente en cantidades de 0 a 40 % p., preferiblemente de 0 a 15 % p., basado en el peso de los monómeros en la composición curable.

20 Los (co)polímeros de adición se pueden preparar en agua o en mezclas disolvente/agua tales como por ejemplo, i-propanol/agua, tetrahidrofurano/agua y dioxano/agua.

25 El método preferido de polimerización es mediante adición gradual de la solución de polimerización en agua. En este método, parte, o todo el (co)monómero etilénicamente insaturado o mezcla de monómeros se puede medir al añadir al reactor. La manera en la que se pueden alimentar los (co)monómeros a un contenedor o recipiente de reacción puede variar. Independientemente del método de polimerización, el tiempo total preferido de alimentación, esto es, el tiempo requerido para alimentar toda la mezcla de reacción dentro del contenedor de reacción, puede ser de 2 horas o menos, más preferiblemente, una hora o menos.

30 En una realización del método de polimerización, la composición de alimentación del monómero se mantiene sustancialmente igual a lo largo del proceso de polimerización. Alternativamente, para limitar el contenido de gel de cualquier producto de (co)polimerización de adición, la composición de alimentación del comonómero se puede ajustar durante la alimentación de materia prima. En aún otra realización, el método de polimerización, los (co)monómeros o mezclas de éstos se pueden alimentar mediante una alimentación semicontinúa. En los métodos preferidos de polimerización del (co)polímero de adición, el contenedor de reacción contiene una carga inicial de la mezcla de reacción que comprende 10% p. o más de la cantidad total del agente de transferencia de cadena utilizado, y el resto del agente de transferencia de cadena se alimenta al contenedor de reacción de una única forma constante desde un recipiente de monómero.

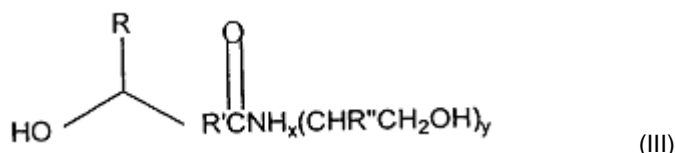
35 Para mejorar la solubilidad en medio acuoso, los grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales de éstos del uno o más (co)polímeros de adición se pueden neutralizar con una o más bases fijas o volátiles. Preferiblemente, los grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales del (co)polímero de adición se pueden neutralizar con una base volátil. Mediante "base volátil" se quiere significar en la presente memoria una o más bases que son sustancialmente volátiles en las condiciones de tratamiento del sustrato con la composición curable. Mediante base "fija" se quiere significar en la presente memoria, una base que sustancialmente no es volátil en las condiciones de tratamiento del sustrato con la composición curable.

45 El uso de bases volátiles permite el curado de la composición aglutinante sin un catalizador de ácido fuerte, cuando tal curado sea posible. Las bases volátiles apropiadas incluyen, por ejemplo, amoníaco o alquilaminas volátiles inferiores. Las bases fijas apropiadas incluyen, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio e hidróxido de t-butilamonio. La base fija es lo suficientemente no volátil como para mantenerse sustancialmente en la composición curable durante la operación de calentamiento y curado. La base volátil se puede utilizar adicionalmente a la base fija. Las bases fijas multivalentes tales como, por ejemplo, carbonato de calcio, pueden tender a desestabilizar las dispersiones acuosas si el componente de copolímero se utiliza en forma de una dispersión acuosa, sin embargo, se pueden utilizar en cantidades menores.

50 La cantidad de una o más bases utilizadas puede ser tal que los grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales de éstos del (co)polímero de adición se neutralicen a un nivel menor del 35%, o menor del 20%, o menor del 5%, calculado como base equivalente. Se prefiere no utilizar ninguna base neutralizante.

55 El uno o más polioles (ii) contienen preferiblemente tres o más grupos hidroxilo, esto es, es un poliol trihídrico, sin embargo puede contener dos grupos hidroxilo. El poliol debe ser lo suficientemente no volátil para que se mantenga sustancialmente disponible para reaccionar con el poliácido en la composición durante las operaciones de calentamiento y curado. El poliol puede ser uno o más compuestos que tienen un peso molecular numérico de

aproximadamente menor que 1.000 portando al menos dos grupos hidroxilo seleccionados entre, por ejemplo (poli)etilenglicol, dietanolamina (DEOA), ureas glicoladas, 1,4-ciclohexanodiol, resorcinol, catecol, y (poli)alquilenglicoles de C₃ a C₈; uno o más polioles trihídricos que contienen tres o más grupos hidroxilo, como glicerol, trimetanolpropano (TMP), trimetanoletano, pentaeritritol, sorbitol, trietanolamina (TEOA), 1,2,4-butanotriol, poli(alcohol vinílico), poli(vinilacetato) parcialmente hidrolizado, sorbitol, sacarosa, glucosa, pirogalol, trimetilolpropano propoxilado, pentaeritritol propoxilado, β-hidroxiamidas de la siguiente fórmula (III).



En cuya fórmula, R y R'' representan independientemente H, o radicales alquilo monovalentes lineales o ramificados de C₁ a C₁₈ que pueden contener grupos arilo, cicloalquilo y alqueno; R' representa un radical alqueno divalente de C₁ a C₅ o un enlace covalente; y es un entero 1, 2, o 3; x es 1 o 2; de forma tal que (x + y) = 2 o 3; y mezclas de éstos. Otros polioles trihídricos apropiados que tienen al menos tres grupos hidroxilo pueden comprender polioles reactivos como, por ejemplo, β-hidroxi alquilamidas tales como por ejemplo, bis-[N,N-di(β-hidroxi etil)adipamida, que se pueden preparar según lo expuesto en la patente de los EE. UU. No. 4.076.917; los (co)polímeros de adición que contienen al menos dos grupos hidroxilo como, por ejemplo poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, y homopolímeros o copolímeros de adición que comprenden el producto de polimerización de monómeros que contienen el grupo hidroxilo; o mezclas y combinaciones de éstos. Aún más, el poliol puede comprender al uno o más poliácidos poliméricos de la presente invención, en donde el poliácido polimérico comprende el producto de polimerización de uno o más ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y uno o más monómeros que contienen el grupo hidroxilo, tales como los monómeros de las anteriores fórmulas (I) o (II). Preferiblemente, el uno o más polioles comprenden un poliol trihídrico o un poliol dihídrico de la fórmula (III). Los alcoholes trihídricos preferidos son glicerol, TEOA, β-hidroxiamidas trihídricas de la fórmula (III), y mezclas de éstos.

El uno o más agentes impermeabilizantes reactivos (iii) pueden comprender la mono- o di-hidroxi etilamida, formada mediante amidación con alcanolaminas de cualesquiera ácidos o glicéridos que contienen grupos alqu(en)ilo de C₅ a C₃₀; pueden comprender la amina formada mediante reacción de alcanolaminas con alcoholes que contienen grupos alqu(en)ilo de C₅ a C₃₀; o pueden comprender el éster formado por reacción de ácidos carboxílicos que contienen grupos alqu(en)ilo de C₅ a C₃₀ con polioles trihídricos, por ejemplo glicerol para dar monoglicéridos. Los reactantes ácidos, glicéridos o alcoholes especialmente preferidos son aquellos ácidos alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monocarboxílicos, monoglicéridos o alcoholes de aceites vegetales o de plantas. Las fuentes apropiadas de uno o más ácidos de alqu(en)ilo de C₅ a C₃₀, monoglicéridos o alcoholes pueden comprender, por ejemplo, aceites naturales de coco, canola, maíz, aceituna, linaza, semilla de uva, cáñamo, fruto de palmera, cacahuete, cártamo, soja, girasol, así como sebo de res, aceite de pescado o grasa de pollo y mezclas de éstos. Adicionalmente, los alqu(en)il ácidos o alqu(en)il alcoholes sintéticos pueden comprender, por ejemplo, ácidos o alcoholes láurico, oléico, esteárico, linoléico, linolénico, undecil(en)ico. Para preparar los agentes impermeabilizantes los ácidos, alcoholes o glicéridos de C₅ a C₃₀ se pueden hacer reaccionar con cualquier mono-, di-, o tri-etanolamina, mono-, di-, o tri-isopropanolamina, o mono-, di-, o tri-etanolamina de C₁ a C₁₈ sustituidas con alqu(en)ilos, incluyendo las cuaternarias de TEOA, con calentamiento, con remoción constante de agua preferiblemente en presencia de un catalizador. Preferiblemente, los agentes impermeabilizantes reactivos comprenden uno o más alqu(en)ildietanolamidas de C₈ a C₁₈, alqu(en)il de C₈ a C₁₈ monoglicéridos o alqu(en)il de C₈ a C₁₈ monocarboxilatos de un poliol trihídrico, o dietanolamina de C₁₁ a C₁₆. La funcionalidad de insaturación en la cadena hidrófoba de C₅ a C₃₀ del agente reactivo impermeabilizante puede ayudar en el curado de aglutinantes que comprenden (co)polímeros poliácidos de adición. Ejemplos de agentes impermeabilizantes reactivos preferidos son DEA cocamida (dietanolamida), o N,N-bis(2-hidroxi etil)cocamida, MEA cocamida (monoetanolamida) o N-(2-hidroxi etil)cocamida, MEA lauramida, monoglicérido de coco, MEA lauramina, DEA cocamina, DEA lauramina, DEA oléica y DEA canolamida. Una DEA cocamida apropiada incluye NINOLTM 40-CO disponible en *Stepan Company*, Northfield, IL, y DEA linoléica.

Las cantidades apropiadas de agente reactivo impermeabilizante (iii) pueden llegar hasta 20% p., basado en el peso total de los sólidos aglutinantes, o hasta 10% p., o hasta 5% p.; y los agentes impermeabilizantes se pueden utilizar en cantidades de 0,1% p. o más, basado en el peso total de los sólidos aglutinantes, preferiblemente, 1% p. o más, más preferiblemente 2% p. o más.

Para mejorar la compatibilidad del agente reactivo impermeabilizante (iii) con el resto de las composiciones curables, y/o para potenciar aún más la impermeabilización, las composiciones de la presente invención pueden contener adicionalmente polioles reactivos anfífilos, tales como (poli)alcoxilatos de alcanoles de C₅ a C₃₀, (poli)alcoxilatos de polioles trihídricos, monoésteres de ácidos dicarboxílicos de C₅ a C₃₀ de polioles trihídricos, o alqueno de C₅ a C₃₀ glicoles, en cantidad de hasta 20% p., basado en el peso total de los sólidos aglutinantes, o hasta 10% p., o hasta

5% p., o hasta 3% p., y preferiblemente en cantidad de 0,1% p. o más, o 1% p. o más, basado en el peso total de los sólidos aglutinantes. Los ejemplos de polioles trihídricos reactivos anfífilicos apropiados pueden comprender pentaeritritol (poli)propoxilado, disponible como POLYOL PS 50 de Perstorp Specialty Chemicals, Perstorp, Suecia, o TMP (poli)propoxilado, disponible como POLYOL TS 30 de Perstorp Specialty Chemicals, Perstorp, Suecia, y pentaeritritol o monocaprilato de TMP. Los ejemplos de polioles dihídricos reactivos anfífilicos apropiados incluyen (poli)propoxilatos de alcanoles de C₈ a C₁₈, (poli)propoxilatos de alcoholes grasos, amina etoxilada de sebos, disponible como TOXIMUL™ de Stepan Company, Northfield, IL, alcanoles etoxilados lineales de C₉ a C₁₆, disponibles como TOMADOL™ de Tomah Products, Inc., Milton, WI, propoxilatos de aceite de castor y hexilenglicol.

La relación entre el número de equivalentes de carboxi, anhídridos, o sales de éstos en las composiciones curables, esto es, uno o más poliácidos (i) al número total de equivalentes de hidroxilo en el poliol (iii), el agente reactivo impermeabilizante (iii) y cualquier poliol reactivo anfífilico, es alrededor de 1/0,1 a alrededor de 1/3, preferiblemente 1/0,2 o más, y puede llegar hasta 1/1. Para evitar un exceso de compuestos volátiles orgánicos (VOC) y asegurar la formación de una buena red de curado, se prefiere un exceso de equivalentes de carboxi, anhídrido o sales de éstos respecto a los equivalentes de hidroxilo en las composiciones curables. Para asegurar la formación de una buena red en la composición de curado, la relación preferida del número de equivalentes de carboxi, anhídrido o sales de éstos respecto al número de equivalentes de hidroxilo en las composiciones curables es preferiblemente 1/0,2 o menos. La relación más preferida entre el número equivalentes de carboxi, anhídrido o sales de éstos respecto al número de equivalentes de hidroxilo en el poliol es de alrededor de 1/0,2 a alrededor de 1/0,8.

Preferiblemente, la composición curable acuosa también contiene uno o más aceleradores que contienen fósforo la cual puede ser un compuesto como los expuestos en la Patente de los EE. UU. No. 6.136.916. Preferiblemente, el acelerador se selecciona entre el grupo que consiste en hipofosfito de sodio, fosfito de sodio, o una mezcla de éstos. El acelerador que contiene fósforo puede ser también uno o más (co)oligómeros que portan grupos que contienen fósforo añadidos a las composiciones curables, por ejemplo, un (co)oligómero de ácido acrílico formado en presencia de hipofosfito de sodio mediante polimerización de adición. Aún más, el uno o más aceleradores que contienen fósforo pueden comprender parte del poliácido (i) como un oligómero o (co)polímero que porta grupos que contienen fósforo como, por ejemplo (co)polímeros de adición de ácidos acrílicos y/o maléicos y, opcionalmente, comonomeros etilénicamente insaturados, por ejemplo aquellos que tienen una solubilidad de menos de 2 g/100 g de agua a 25°C, o combinaciones de éstos, formados en presencia de hipofosfito de sodio; copolímeros de adición de poliácidos poliméricos que comprenden residuos de monómeros que contienen fósforo como, por ejemplo, metacrilato de fosfoetilo copolimerizado, ésteres de ácido fosfónico y sus sales. El uno o más aceleradores que contienen fósforo se pueden utilizar a un nivel de 0% p. a 40% p. basado en el peso combinado del poliácido y el poliol. Los aceleradores que contienen fósforo se pueden utilizar en la cantidad de 0,1% p. o más, basado en el peso total de los sólidos aglutinantes, y hasta 25% p., o hasta 20% p., o, preferiblemente, hasta 15% p., y más preferiblemente hasta 12% p. Cuando el acelerador que contiene fósforo comprende parte de un (co)polímero de adición, el % en peso del acelerador que contiene fósforo se basa en/está determinado por el % en peso de hipofosfito, fosfinato o fosfonato cargado en el reactor como una fracción de los sólidos totales del lote.

En las composiciones curables donde el poliol (ii) comprende de 0,1 a 10% p., preferiblemente 0,5 a 5% p., basado en el peso total de los sólidos aglutinantes, de una o más β-hidroxi alquildiamidas, como bis-[N,N-di(β-hidroxi etil)]adipamida, o di(β-hidroxi etil)amidas poliméricas, que se pueden preparar según lo expuesto en la patente de los EE. UU No. 4.076.917, no se utilizan aceleradores que contienen fósforo o catalizadores de ácidos fuertes.

En una realización de la invención, la composición curable comprende uno más catalizadores de ácidos fuertes y tiene un pH bajo ≤ 4,5, preferiblemente ≤ 3,5, más preferiblemente 2,5 o inferior, y aún más preferiblemente 2,1 a 2,3. Cualquier valor de pH por debajo de 2,0 puede requerir consideraciones especiales del departamento de transporte (DOT) que pueden impactar en el costo. El bajo pH se puede obtener, por ejemplo, añadiendo a la composición curable uno o más ácidos apropiados, preferiblemente un ácido mineral. El ácido mineral se puede añadir tanto en el punto de aplicación o de producción del aglutinante. El ácido mineral puede ser ácido sulfúrico o nítrico. Otros ácidos apropiados pueden ser ácidos orgánicos, como, por ejemplo ácidos carboxílicos y sulfónicos, como el ácido p-toluenosulfónico. Cuando se utiliza una composición curable de bajo pH, se prefiere que el (co)polímero de adición tenga un peso molecular bajo preferiblemente menor que 10.000, más preferiblemente menor que 5.000 y aún más preferiblemente alrededor de 3.000 o menor, siendo ventajoso 2.000.

Si la composición curable comprende catalizadores de ácidos fuertes de esterificación (con un pKa ≤ 3,0), se pueden neutralizar los grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, o sales del (co)polímero de adición. Se prefiere que la base neutralizante sea fugitiva. Con respecto a las bases equivalentes, cuando se utiliza el éster medio de un ácido dicarboxílico, o anhídrido de ácido dicarboxílico, los equivalentes de ácido se calculan como iguales a aquellos del ácido dicarboxílico correspondiente.

La composición curable se puede preparar mezclando el uno o más poliácidos, el uno o más polioles, el uno o más agentes impermeabilizantes, y, si se desea, el uno o más aceleradores que contienen fósforo y cualesquiera ingredientes adicionales utilizando técnicas convencionales de mezclado. Opcionalmente, uno o más ácidos carboxílicos polibásicos de bajo peso molecular o sal de éstos se pueden mezclar con uno o más polioles (ii), en

condiciones de reacción, antes de mezclarlos con uno o más (co)polímeros poliácidos (i). El agua se puede mezclar con el resto de la composición en el momento de uso y no antes, para minimizar el peso de embarque. Los sólidos totales de las composiciones curables de la presente invención pueden ser hasta 100% p., basado en el peso total de la composición, como son una composición anhidra y libre de disolventes o un aglutinante secado, o hasta 70% p., como es el caso de soluciones o dispersiones, o hasta 60% p., o hasta 50% p.; tales sólidos totales pueden ser tan bajos como 0,5% p. o más, o 1% p. o más, o 3% p. o más, o 5% p. o más. Los sólidos totales de las composiciones curables se pueden seleccionar para proporcionar composiciones que tengan una viscosidad apropiada para los diversos medios de tratamiento de sustratos. Por ejemplo, las composiciones curables para rociado pueden tener unos sólidos totales de 5% p. Sin embargo, los sustratos se pueden sumergir o poner en contacto con composiciones curables que tengan un total de sólidos del 10% p. o más. Como se utiliza en la presente memoria, el término "sólidos totales" se refiere a la suma de la cantidad total de sólidos aglutinantes, más cualesquiera cargas o diluyentes.

En una realización, el uno o más poliácido (i) es un copolímero de adición que comprende uno o más polioles (ii) presentes en el mismo copolímero de adición. En otra realización, la una o más sales de los grupos carboxilo en el uno o más poliácido (i) son sales de alcanolaminas funcionales al menos con dos grupos hidroxilo como por ejemplo, dietanolamina, trietanolamina, dipropanolamina, y di-isopropanolamina, preferiblemente, trietanolamina. En aún otra realización, el uno o más polioles (ii) y el uno o más aceleradores que contienen fósforo pueden estar presentes en el mismo copolímero de adición, polímero de adición que se puede mezclar con uno o más poliácidos (i). En todavía otra realización, el uno o más poliácidos (i), el uno o más polioles (ii) y el uno o más aceleradores que contienen fósforo pueden estar presentes en el mismo copolímero de adición. En tales realizaciones, la composición curable se puede preparar utilizando técnicas convencionales de mezclado mezclando el (co)polímero de adición, el uno o más agentes impermeabilizantes reactivos, y, opcionalmente, los aceleradores que contienen fósforo, cualesquiera polioles adicionales, y/o otros ingredientes.

Las composiciones curables pueden además contener aditivos convencionales que se pueden añadir en cualquier momento. Los aditivos apropiados incluyen uno o más de cada uno de los emulsionantes; pigmentos; cargas o diluyentes; utilizados en una cantidad hasta 40% p., basado en el peso total de los sólidos aglutinantes; un adyuvante antimigración; un agente de curado, por ejemplo, uretanos, condensados de aldehídos y aminoplásticos, y resinas epóxicas, como resinas bisfenol epóxicas; un coalescente; un tensioactivo aniónico o no iónico, incluyendo fosfonatos aniónicos, maleatos, sulfonatos y ácido dodecilbencenosulfónico (DDBSA), preferiblemente agentes tensioactivos no iónicos que tienen un HLB de 5-25 y sulfonatos no aromáticos, utilizados en la cantidad de 0,01 a 5% p., basado en el peso total de los sólidos aglutinantes; un agente de propagación; un supresor de polvos; una biocida; un plastificante; un agente de acoplamiento; un agente antiespumante; un inhibidor de corrosión, particularmente inhibidores de corrosión y antioxidantes efectivos a $\text{pH} \leq 4$ tales como tioureas, oxalatos y cromatos, por ejemplo oxalato de estaño; un colorante; un agente antiestático; un lubricante; y una cera.

Las cargas o diluyentes apropiados pueden comprender sílices microcristalinas, incluyendo cristobalita o christobalita y tridimita, caolín, bentonita, silicato calcinado de aluminio, wolastonita, metasilicato de calcio, silicato alcalino de aluminio, sílice diatomácea, vidrio molido, sienita nefelina, hidrotalcita, mica, esmectitas, tales como arcillas laminares y filosilicatos, incluyendo montmorilonita, bentonita, saponita, beidelita, montronita, hectorita y estevensita, vermiculita, arcilla aluminosilice delaminada anhidra, dióxido de titanio, óxido de zinc, arcilla calcinada y silicatos calcinados, tales como aluminosilicatos calcinados y mezclas de éstos. La arcilla caolín, esmectitas o filosilicatos pueden o no ser tratados superficialmente para hacerlos hidrófobos, como al emplear compuestos de trialquilarilamonio.

Para facilitar el rociado de las composiciones curables sobre fibras no tejidas resistentes al calor, por ejemplo lana de vidrio o lana mineral, las composiciones pueden comprender adicionalmente uno o más agentes antiespumantes. Preferiblemente, el agente antiespumante es del todo orgánico y libre de siliconas, reduciendo por tanto el costo y minimizando el desgaste de cualquier sustrato de la composición. Los agentes antiespumantes apropiados pueden incluir etoxilados no iónicos y copolímeros de bloques hidrófobo-hidrófilo-hidrófobo, tales como espesantes asociativos, cada uno en cantidad de 0,001 a 5% p., basado en el peso total de los sólidos aglutinantes. Agentes antiespumantes apropiados se venden usando las marcas de FOAM BLAST™ (Lubrizol Corporation, Milwaukee, WI), D-FOAM™ (D-Foam, Incorporated Weatherford, TX), y TEGO™ (Degusta, Corporation, Parsippany, NJ). Los agentes antiespumantes preferidos pueden incluir las β -hidroxiamidas de lactonas de la fórmula (III) en cantidad hasta 10% p., basado en el peso total de los sólidos aglutinantes, o hasta 5% p., o hasta 3% p. o hasta 1% p., o en cantidad de 0,1% p. o más, o 0,5% p. o más.

Preferiblemente, las composiciones curables para tratar sustratos de vidrio comprenden agentes de acoplamiento, tales como silanos, particularmente oxisilanos hidrolizables como el 3-glicidoxipropil trialcoxisilano, aminopropil tri(m)etoxisilano, por ejemplo los compuestos γ -glicidoxipropil trimetoxisilano disponibles en SILQUEST™ A-187 (OSI Specialties Inc., Wilton, CT). Tales agentes de acoplamiento se pueden utilizar en cantidad de 0,1% p. o más, basado en el peso total de los sólidos aglutinantes, o 0,2% p. o más, o 0,5% p. o más, y tales cantidades pueden ser de hasta 5% p., o hasta 2% p., o hasta 1,5% p., basado en los sólidos aglutinantes.

Preferiblemente, para promover el recubrimiento de la superficie, se añaden uno o más agentes tensioactivos o emulsionantes a las composiciones curables inmediatamente después de mezclar los sólidos aglutinantes. El uno o más tensioactivos o emulsionantes ayudan a mantener la homogeneidad acuosa a un mayor valor de sólidos totales (>30%) y temperaturas de almacenamiento iguales o superiores a la temperatura ambiente. Los agentes tensioactivos apropiados pueden incluir tensioactivos no iónicos, sulfonatos, sulfatos, fosfatos fosfonatos, maleatos. Son particularmente útiles los agentes tensioactivos que contienen grupos no siliconados y los acetilénicos tales como SURFYNOL™ (Air Products and Chemicals, Inc, Allentown, PA) y TERGITOL™ (The Dow Chemical Company, Midland, MI), así como alcoholes grasos etoxilados, tales como NEODOL™ (Shell Chemicals). Se pueden añadir otros adyuvantes de formulación para compatibilizar el agente impermeabilizante con otros componentes de la formulación termoestable. Éstos pueden incluir polioles reactivos anfifílicos, tales como glicoles C₆ a C₁₂, por ejemplo hexilenglicol, y aquellos materiales poliméricos descritos en la patente de los EE. UU. No. 4.797.223.

Para uso en sustratos que contienen materiales finos o finamente divididos, se pueden añadir agentes supresores de polvos. Tales agentes supresores de polvos pueden incluir hidrocarburos que contienen números de carbono predominantemente superiores a C₂₅ y de ebullición aproximadamente superior a 400°C (752°F). Estos pueden incluir emulsiones no humeantes de hidrocarburos como los aceites no combustibles MULREX™ (ExxonMobil Oil Corp., Fairfax, Va) y Garo 217 (G.O.V.I., NV, Drongen, Bélgica). Tales agentes supresores de polvos se pueden añadir en cualquier momento. Éstos se pueden añadir como una dispersión acuosa emulsionada o directamente sin emulsificación en cantidades de 1 a 5% p., preferiblemente hasta 3,0% p., basado en el total de sólidos aglutinantes. Los hidrocarburos de alto punto de ebullición, comúnmente conocidos como aceites disolventes refinados, se pueden dispersar mecánicamente en una formulación acuosa diluida de aglutinante antes de su aplicación. Si las restricciones y costos de equipamiento lo permiten, los aceites de siliconas y emulsiones de siliconas de alto punto de ebullición también se pueden utilizar para suprimir pequeñas partículas de vidrio generadas durante el procesamiento.

La presente invención proporciona métodos para tratar uno o más sustratos formando la composición curable de la presente invención, poniendo en contacto el sustrato con la composición curable o aplicando la composición curable al sustrato, y calentando la composición curable a una temperatura desde 100°C a 400°C para secar y curar la composición. El sustrato se puede poner en contacto con la composición curable mediante métodos comúnmente descritos como, por ejemplo recubrimiento, sea recubrimiento por inmersión, apresto o ensimado, saturación, aglutinación y combinaciones de éstos. La composición curable se puede aplicar a un sustrato mediante técnicas convencionales tales como, por ejemplo, rociado al aire o sin aire, acolchado, saturación, recubrimiento con rodillo, recubrimiento en cámara, deposición por sacudida o coagulación. Las composiciones curables que comprenden (co)polímeros de adición poliácidos que tienen un peso molecular ponderal promedio superior a 20.000 y una elevada viscosidad, por ejemplo ≤ 40 centipoise a TPS, se pueden aplicar preferiblemente a sustratos fibrosos y compuestos mediante recubrimiento por inmersión o por rodillo. Las composiciones curables que tienen una viscosidad inferior se pueden aplicar a los sustratos por rociado.

En el secado y curado de las composiciones curables, la duración y temperatura de calentamiento afectarán la velocidad de secado, facilitarán el procesamiento o manipulación y desarrollo de la propiedad del sustrato tratado. El tratamiento térmico apropiado a 100°C o más y hasta 400°C se puede mantener desde 3 segundos hasta 15 minutos. Preferiblemente, las temperaturas de tratamiento térmico alcanzan los 150°C o superiores; tales temperaturas preferidas de tratamiento térmico pueden alcanzar los 280°C, o más preferiblemente hasta 225°C.

El secado y curado, si se desea, se pueden efectuar en dos o más pasos separados. Por ejemplo, la composición curable se puede calentar primero a temperaturas y por tiempos suficientes como para secarla sustancialmente, pero no para curar sustancialmente la composición, seguido de un calentamiento por segunda vez, para efectuar el curado a temperaturas superiores y/o durante períodos mayores de tiempo. Tales procedimientos, conocidos como "etapa B" se pueden utilizar para proporcionar textiles no tejidos tratados con aglutinantes, por ejemplo en forma de rodillos, que se pueden curar posteriormente, con o sin conformación o moldeado en una configuración particular, concurrente con el proceso de curado.

Como los poliácidos (i) y polímeros poliácidos pueden ser corrosivos para ciertos tipos de equipos de procesado, particularmente aquellos fabricados de aceros bajos en carbono, se pueden preferiblemente practicar ciertos tipos de control de la corrosión cuando se manipulan soluciones que contienen tales poliácidos. Estas prácticas pueden incluir por ejemplo, control del pH, por ejemplo utilizando TEOA o polioles básicos (ii), reducir el uso o eliminar los ácidos fuertes, reducir el uso de aceleradores que contienen fósforo y los polímeros que los contienen, y utilizar materiales tales como acero inoxidable en el equipo de procesado propiamente en lugar de un material más corrosible.

Los sustratos apropiados pueden incluir por ejemplo, fibras de vidrio y fibras minerales; textiles tejidos y no tejidos resistentes al calor, como los que contienen fibras aramidas, fibras cerámicas, fibras metálicas, fibras de carbono, fibras de poliimididas, fibras de poliésteres, fibras de rayón, fibras minerales y fibras de vidrio; metal finamente dividido o fibroso y materiales plásticos resistentes al calor, por ejemplo poli(imidas aromáticas) o PVC. Los sustratos apropiados de textiles no tejidos pueden comprender fibras que han sido consolidadas por medios puramente

mecánicos como, por ejemplo, mediante tejido por perforación de aguja, mediante proceso de trama en aire, o mediante proceso de trama húmeda; por medios químicos, como por ejemplo, tratamiento con un aglutinante polimérico; o por una combinación de medios mecánicos y químicos antes, durante o después de la formación del textil no tejido. Los textiles no tejidos resistentes al calor pueden también contener fibras que no son en sí mismas resistentes al calor como por ejemplo, fibras de poliésteres, fibras de rayón, fibras de nailon y fibras super absorbentes, en la medida o cantidades tales que no afecten de manera adversa el comportamiento del sustrato.

Las aplicaciones apropiadas para las composiciones curables de la presente invención incluyen, por ejemplo textiles no tejidos como baterías o rodillos de aislamiento para utilizarse en hornos y en la construcción de edificios, como fieltros de refuerzo para aplicaciones en techos y suelos, como fibras de hilado, como sustratos basados en vidrio ultrafino para tarjetas de circuitos impresos, como separadores de baterías, como stock de filtros, por ejemplo, para filtros de conductos de aire, como stock de cintas, como tejido de refuerzo en recubrimientos cementosos y no cementosos para albañilería, o como abrasivos; textiles tejidos, no tejidos y textiles compuestos para su uso como abrasivos y stock o soportes por ejemplo, soportes y pastillas de frenos, platos de embragues o como planchas y paneles, como tejas para techos; y textiles no tejidos de fibra mineral o de vidrio resistentes al calor impregnados con composiciones de asfalto en caliente, por ejemplo, a temperaturas de 150°C a 250°C para hacer tejadillos para techos o materiales de apisonamiento de techos.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la composición curable acuosa y el uso de ésta como aglutinante para textiles no tejidos resistentes al calor.

20 EXPERIMENTAL

Producción de (co)polímeros de adición poliácidos

Polímero A: El homopolímero (pAA) de poli(ácido acrílico): el telómero del ácido 2-propenoico con la sal monosódica del ácido fosfínico (CASNo. 73256-97-0) se preparó vía polimerización de transferencia de cadena por adición gradual de hipofosfito de sodio. A un reactor de 1892,5 litros (500 galones) equipado con un agitador mecánico, condensador, termómetro y entradas para adiciones graduales de monómero, iniciador y soluciones de hipofosfito de sodio, se añadieron 645.000 gramos de agua deionizada (DI). Los contenidos del matraz se calentaron a 90°C y se añadió una solución de 48.375 gramos de monohidrato de hipofosfito de sodio disueltos en 60.000 gramos de agua DI. Se preparó una carga de monómero de 1.075.000 gramos de ácido acrílico glacial. Se preparó una solución reguladora de cadena disolviendo 48.375 gramos de monohidrato de hipofosfito de sodio en 60.000 gramos de agua DI. Se preparó una solución iniciadora disolviendo 10.750 gramos de persulfato de sodio en 60.000 gramos de agua DI. Se comenzaron simultáneamente las alimentaciones separadas de carga de monómero, solución reguladora de cadena y solución iniciadora dentro del matraz provisto de calentamiento y agitación y se continuaron lineal y separadamente durante 120 minutos, 95 minutos y 120 minutos respectivamente, manteniendo los contenidos del matraz de 90°C a 92°C. Después de terminar las alimentaciones, el contenido del matraz se mantuvo de 90°C a 92°C durante 30 minutos. La solución resultante de poli(ácido acrílico) tenía un contenido de sólidos del 52,1% p.

Polímero B: Poli(ácido acrílico 90/estireno 10): Se preparó un copolímero de 90 partes en peso de ácido acrílico y 10 partes en peso de estireno, basadas en el peso total de los monómeros, en dos ciclos medidos de alimentación vía una polimerización por adición gradual de solución acuosa en presencia de 14 partes en peso, basadas en el peso total del monómero, de hipofosfito de sodio, un agente de transferencia de cadena. El contenido de sólidos del copolímero, que constituye monómeros copolimerizados y residuos de agente de transferencia de cadena, fue 40,35% en peso.

Ejemplos 1-20: Tratamiento de papel de filtro de microfibras de vidrio y ensayo a la tracción del sustrato tratado.

Las composiciones curables se prepararon mezclando los Polímeros A o B, preparados como se describió anteriormente, con un alcohol trihidrico y con el agente reactivo impermeabilizante en las proporciones dadas en la Tabla 2, y agua para proporcionar una solución acuosa aglutinante del 5% en peso aproximadamente. El pH de las dispersiones o soluciones acuosas se ajustó con ácido mineral a pH 3.

Se preparó un filtro de microfibras impregnado de aglutinante (Whatman Internacional Inc., Maidstone, Inglaterra, GF/A, catálogo No. 1820 866) en láminas de 20,3 cm x 25,4 cm pasando una lámina de filtro a través de un recipiente con 300 gramos de una solución acuosa premezclada con aglutinante al 5,5% en peso que se ha mezclado adicionalmente mediante agitación, exprimiendo la muestra mojada entre dos láminas de cartón para absorber el aglutinante en exceso, y presionando entre las dos láminas de cartón con un acolchado Birch Bros. Padder, 68 9476 kPa/ velocidad de 5 m/min. Las muestras resultantes se secaron a 90°C durante 1,5 minutos en un horno Mathis Oven que es ventilado o equipado con un volatilizador. Se determinó el peso posterior al secado para calcular la incorporación del aglutinante (peso de aglutinante seco como porcentaje del peso del papel de filtro). Todas las láminas tenían alrededor de 11% de incorporación de aglutinante. La "incorporación" es el % p. basado en el peso de la lámina del filtro de los aglutinantes sólidos retenidos en la lámina del filtro después del secado inicial y

antes del curado. Las hojas secadas se curaron entonces a 190°C durante 180 segundos en el mismo tipo de horno Mathis para secar las muestras.

- 5 Las láminas secadas y curadas se cortaron entonces a la mitad y cada lámina se puso a prueba con gotitas de agua aplicadas cuidadosamente mediante pipeta en una malla bidimensional de 3x3. La impermeabilización de diversos aglutinantes se probó de esta forma según un sistema cualitativo de puntuación de impermeabilización, como se expone en la Tabla 1 a continuación, que se basa en el tiempo que transcurre para que ocurra la humectación. Como se utiliza en la presente memoria, la frase "humectación" significa que el agua es absorbida en el sustrato.

TABLA 1

Puntuación hidrófuga	Requisitos
1	Pobre / humectación inmediata de papel de filtro
2	Pobre / humectación de papel de filtro después de 10-15 segundos
3	Moderado / humectación de papel de filtro después de 45-60 segundos
4	Buena / humectación de papel de filtro después de 120-180 segundos
5	Excelente / más de 15 minutos

10

TABLA 2: Repelencia al Agua: Resultados del ensayo

Ejemplo	Poliácido (i)	Poliol (ii)	Relación equiv. OH (ii) a equiv. ácido. carboxílico (i)	Agente Reactivo Impermeabilizante (AI)	% p. basado en el total de sólidos aglutinantes	Puntuación de impermeabilización
1	Polímero A Comparativo	TEOA	0,55	Ninguno	0%	1
2	Polímero A	TEOA	0,55	¹ NINOL [™] 40-00	1%	3
3	Polímero A	TEOA	0,55	¹ NINOL [™] 40-00	2%	5
4	Polímero A	TEOA	0,55	¹ NINOL [™] 40-00	5%	5
5	Polímero A	TEOA	0,55	¹ NINOL [™] 40-CO	10%	5
6 Comparativo	Polímero A	TEOA	0,55	Aceite de siliconas emulsionado	2%	5
7 Comparativo	Polímero B	TEOA	0,55	Ninguno	0%	2
8	Polímero B	TEOA	0,55	¹ NINOL [™] 40-CO	5%	5
9	Polímero B	TEOA	0,55	¹ NINOL [™] 40-CO	10%	5
10	Polímero A	TEOA	0,55	² N-lauril DEOA	2%	5
11	Polímero A	TEOA	0,55	² N-lauril DEOA	1%	5
12	Polímero A	TEOA	0,55	² N-lauril DEOA	0,5%	3
13 Comparativo	Polímero A	TEOA	0,55	³ N-butil DEOA	3	1

14	Polímero A	TEOA	0,55	³ N-butil DEOA	5	1
Comparativo						
15	Polímero A	TEOA	0,55	⁴ N1NOL" 5024	2%	5
16	Polímero A	TEOA	0,55	⁵ N1NOL ^{lm} 1281	2%	5
17	Polímero A	TEOA	0,55	⁶ NINOL ^{Thl} 11-CM	2%	5
18	Polímero A	Glicerol	0,75	⁷ NIN01,, ¹ " CMP '---	2%	4
19	Polímero A	Glicerol	0,75	Monolaurato de glicerilo	10%	4
20	Polímero A	Glicerol	0,75	Monocaprilato de pentaeritritol	5%	5
¹ Cocamida DEA, Stepan Company, Northfield, IL	² N-lauril DEOA = n-lauril dietanolamina	³ N-butil DEOA= n-butilletanolamina	⁴ Acido graso mezclado DEA, Stepan Company, Northfield, IL	⁵ Acido graso mezclado alquiolamida, Stepan Company, Northfield, IL	⁶ cocamida Modificada DEA, Stepan Company, Northfield, IL	⁷ Cocamida MEA, Stepan Company, Northfield

Como se aprecia en los Ejemplos anteriores, la Cocamida DEA (Ejemplos 3-5, 8-9 y 17-18 y el monocaprilato de pentaeritritol (Ejemplo 20) proporcionan excelente resistencia a la humectación en cantidades de 2 a 10% p. basado en el peso total de los sólidos aglutinantes. De igual forma, la Lauril DEOA proporcionó excelente resistencia a la humectación en cantidades de 1 a 2% p. basado en el peso total de los sólidos aglutinantes (Ejemplos 10-12). La excelente resistencia a la humectación es comparable a los usos del aceite de siliconas no reactivo emulsionado al 2% en peso basado en el peso total de los sólidos aglutinantes (Ejemplo Comparativo 6). Una alquil C₄N,N-bis(2-hidroxiethyl)amida no proporcionó buena resistencia a la humectación, aún usada en cantidades de 3 a 5% p. basado en el peso total de los sólidos aglutinantes (Ejemplos Comparativos 13 y 14). Sin los agentes impermeabilizantes, las composiciones aglutinantes curables p(co)AA sólo proporcionan una pobre resistencia a la humectación (Ejemplo Comparativo 7).

Ejemplos 21-26 - Angulo de contacto como medición de impermeabilización.

En los siguientes ejemplos, se utilizó un instrumento Kruss G10 equipado con una cámara y capacidades de aumento para medir el ángulo de contacto de la interfaz líquido-sólido. El sistema se calibró según el procedimiento de operación estándar del fabricante. Las láminas del filtro del papel de microfibras de vidrio (20,3 x 25,4 cm., Cat. No.1820 866, Whatman Internacional Ltd., Maidstone, Inglaterra) se trataron con composiciones curables como se expone en la Tabla 3 a continuación, seguido del secado y curado de las composiciones como se describe en el tratamiento del filtro de papel de microfibras de vidrio, los anteriores ejemplos 1-20. Una gotita Milli-Q de agua se colocó en cada sustrato tratado, y el ángulo de contacto se midió aproximadamente a los 0 minutos, 3 minutos, 5 minutos y 15 minutos después de la colocación de agua sobre el sustrato.

Para examinar las muestras tratadas pulidas, cada tira de muestra (con dimensiones de aproximadamente 10 mm de ancho por 15 mm de largo) se frotó en la dirección del grano con un estropajo nuevo de algodón durante 30 segundos aplicando presión media antes de la medición del ángulo de contacto. Para medir el ángulo de contacto en las condiciones de temperatura ambiente, se colocó una gotita Milli-Q de agua sobre cada sustrato tratado, y el ángulo de contacto se midió a aproximadamente los 0 minutos, 3 minutos, 5 minutos y 15 minutos después de la colocación del agua en el sustrato. Como se utiliza en la presente memoria, la frase "ángulo de contacto" se refiere a la tangente a la gotita donde ésta se encuentra con el sustrato.

En la Tabla 3, a continuación, la composición aglutinante A comprende el Polímero A (pAA) y TEOA en una relación equivalente 0,55 de equivalentes OH a equivalentes de ácido carboxílico.

Como se puede apreciar de los resultados de la Tabla 3 al comparar los ejemplos 20, 21 y 22 con el ejemplo 19, los agentes impermeabilizantes de la presente invención se comportan tan bien como la Dimeticona. Sin embargo,

ES 2 397 169 T3

cuando los sustratos se desgastan o raspan, los agentes impermeabilizantes de la presente invención (Ejemplo 24) se comportan mucho mejor que la Dimeticona no reactiva (Ejemplo 23).

TABLA 3: Mediciones Angulo de Contacto

Ejemplo	Composición Aglutinante	WA (% p.) basado en el total de sólidos aglutinantes	Tiempo de permanencia del agua en el sustrato tratado	Angulo de contacto
21	A	Dimeticona	0 minutos	L 139.2° R 139.2°
			15 minutos	L 137.3° R 137.6°
22	A	3 % p. Cocamida DEA	0 minutos	L 133.5° R133.6°
			15 minutos	L 128.4° R128.4°
23	A	2 % p. Cocamida DEA	0 minutos	L 131.6°. R 131.6°
			15 minutos	L 126.7° R 126.7°
24	A	1 % p. Cocamida DEA	0 minutos	L 129.3° R 129.7°
			15 minutos	L 119.3° R 120.7°
25	A	Dimeticona (pulida)	0 minutos	L 98.8° R 97.1°
			3 minutos	L 31.3° R 26.1°
26	A	2 % p. Cocamida DEA (pulida)	0 minutos	L 124.2° R 124.3°
			3 minutos	L 119.7° R 119.5°
1 Agente impermeabilizantes comercial que comprende una silicona orgánica (Dow Chemical Company, Midland, MI)				

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende:

(i) uno o más poliácidos que comprenden al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, o sales de éstos;

5 (ii) uno o más polioles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo que no sean (iii);

(iii) uno o más agentes impermeabilizantes reactivos seleccionados entre una alqu(en)il de C₅ a C₃₀ 2-hidroxiethyl(alqu(en))amida, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ bis(2-hidroxiethyl)amida, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ 2-hidroxiethyl(alqu(en))amina, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ bis(2-hidroxiethyl)amina, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ tris(2-hidroxiethyl)amina, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monoglicérido, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monocarboxilato de un poliol trihídrico y mezclas de éstos, y

10 (iv) opcionalmente, uno o más aceleradores que contienen fósforo, en donde la relación del número de equivalentes de dichos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, o sales de éstos al número de equivalentes de dichos grupos hidroxilo es 1/0,01 a 1/3.

2. Una composición según la reivindicación 1, que además comprende agua.

15 3. Una composición según la reivindicación 1, en donde dicho uno o más agentes impermeabilizantes reactivos (iii) se seleccionan entre una alqu(en)il hidroxietilamida C₈₋₁₈, bis(2-hidroxiethyl)amida C₈₋₁₈, alqu(en)il bis(2-hidroxiethyl)amina C₁₁₋₁₈, alqu(en)ilmonoglicérido C₈₋₁₈, alqu(en)ilmonocarboxilato C₈₋₁₈ de un poliol trihídrico, y mezclas de éstos.

20 4. Una composición según la reivindicación 1, en donde dicho uno o más polioles (ii) comprenden uno o más polioles trihídricos.

5. Una composición según la reivindicación 1, que además comprende uno o más polioles anfífilos reactivos seleccionados entre (poli)alcoxilatos de alcoholes de C₅ a C₃₀, (poli)alcoxilatos de polioles trihídricos, monoésteres de polioles trihídricos de ácidos dicarboxílicos de C₅ a C₃₀, alquilenglicoles de C₅ a C₃₀ y mezclas de éstos.

25 6. Una composición según la reivindicación 1, que además comprende uno o más agentes de acoplamiento, uno o más agentes tensioactivos, o una combinación de éstos.

7. Una composición según la reivindicación 1, que además comprende uno o más catalizadores de ácidos fuertes que tienen un pKa ≤ 3,0 o una mezcla de uno o más catalizadores de ácidos fuertes más uno o más poliácidos orgánicos.

30 8. Una composición según la reivindicación 1, en donde dichos uno o más agentes impermeabilizantes reactivos (iii) se seleccionan entre MEA cocamida, DEA cocamida, 2-hidroxiethylamidas de aceites de vegetales o de plantas que comprenden ácidos alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monocarboxílicos o alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monoglicéridos, y bis(2-hidroxiethyl)amidas de aceites de vegetales o de plantas que comprenden ácidos alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monocarboxílicos o alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monoglicéridos.

35 9. Un método para tratar sustratos fibrosos, sustratos textiles no tejidos o sustratos de materiales compuestos que comprende:

formar una composición acuosa curable que comprende la mezcla con agua o con uno o más disolventes acuosos

(i) uno o más poliácidos que comprenden al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales de éstos;

(ii) uno o más polioles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo que no sean (iii);

40 (iii) uno o más agentes impermeabilizantes reactivos seleccionados entre una alqu(en)il de C₅ a C₃₀ 2-hidroxiethyl(alqu(en))amida, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ bis(2-hidroxiethyl)amida, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ 2-hidroxiethyl(alqu(en))amina, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ bis(2-hidroxiethyl)amina, alqu(en)il de C₁₁ a C₃₀ tris(2-hidroxiethyl)amina, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monoglicérido, alqu(en)il de C₅ a C₃₀ monocarboxilato de un poliol trihídrico y mezclas de éstos, y

45 (iv) opcionalmente, uno o más aceleradores que contienen fósforo, en donde la relación del número de equivalentes de dichos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, o sales de éstos al número de equivalentes de dichos grupos hidroxilo es 1/0,01 a 1/3;

poner en contacto dicho sustrato con dicha composición curable acuosa o, alternativamente, aplicar dicha composición curable acuosa a dicho sustrato; y

calentar dicha composición curable acuosa a una temperatura de 100°C a 400°C.

10. Un artículo fibroso, artículo textil no tejido o sustrato de material compuesto preparados por el método según la reivindicación 9.