(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 523 855**

(51) Int. CI.:

C08K 5/09 (2006.01)
C08G 4/00 (2006.01)
B32B 17/04 (2006.01)
C08G 8/10 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)
D04H 1/64 (2012.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2006 E 06744635 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 1885785**

(54) Título: **Composición acuosa curable libre de formaldehído basada en alcohol polivinílico**

(30) Prioridad:

06.05.2005 US 678229 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2014

(73) Titular/es:

DYNEA CHEMICALS OY (100.0%)
Lautatarhankatu 6
00580 Helsinki , FI

(72) Inventor/es:

PISANOVA, ELENA;
SCHMIDT, ROBERT y
TSEITLIN, ALEXANDER

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

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 acuosa curable libre de formaldehído basada en alcohol polivinílico

Campo de la invención

La invención se refiere a composiciones acuosas curables, composiciones curadas hechas de las mismas, un proceso para la preparación de dichas composiciones curables y su uso como aglutinantes para artículos no tejidos, así como un método para la formación de un material no tejido.

Antecedentes de la invención

Las resinas basadas en formaldehído, p. ej. las resinas de fenol formaldehído (PF), melamina formaldehído (MF), urea formaldehído (UF) se usan ampliamente como aglutinantes de no tejidos para varias aplicaciones industriales como la industria de aislamiento de fibra de vidrio, impregnación de papel, medios de filtración y materiales para cubiertas. Estas resinas basadas en formaldehído son económicas, tienen baja viscosidad y se pueden curar para formar un polímero rígido, proporcionando así el producto acabado con excelentes propiedades físicas.

Los productos de aislamiento de fibra de vidrio consisten en fibras de vidrio enlazadas junto con resinas aglutinantes reticuladas covalentemente. Los procesos para realizar aislamiento de fibra de vidrio incluyen generalmente la conducción de corrientes fundidas de vidrio hacia ruecas donde se hilan como fibras por fuerza centrífuga. Entonces las fibras se soplan dentro de una cámara de moldeo, se pulverizan con un aglutinante acuoso y se depositan como una estera sobre una cinta transportadora. A continuación, la estera recubierta se transfiere a un horno de curado donde se sopla aire caliente a través de la estera para curar el aglutinante y unir rígidamente entre sí las fibras de vidrio.

Las resinas de PF, típicamente extendidas con urea, se usan ampliamente en la industria de aislamiento de fibra de vidrio.

Las resinas de PF se usan también como un aglutinante para medios de filtración no tejidos. Estos productos de filtración se realizan típicamente mediante una técnica de “wet-laid” en la que las fibras, p. ej. las fibras de vidrio o celulosa se dispersan en lodo aglutinante acuoso. Después, las fibras se depositan desde el lodo aglutinante sobre una pantalla convencional o rejilla como en una máquina Fourdrinier para formar una estera, la cual incluye una resina aglutinante, p. ej. una resina fenólica.

Las resinas de MF se usan en la fabricación de laminados de papel superpuesto. En general, un sustrato poroso como el papel o una malla de tela, se impregna con una resina de MF y se seca. El sustrato impregnado de resina seca, junto con otras capas, se comprime normalmente con calor para formar un laminado.

Las esteras de fibra de vidrio para la industria de cubiertas se realizan aplicando un aglutinante basado en UF a una estera de fibra de vidrio húmeda, seguido de secado y curado del aglutinante a temperaturas elevadas.

Una seria desventaja de las resinas de PF, MF y UF es la alta concentración de formaldehído libre, la cual no es deseable por razones ecológicas. Durante la reacción de curado, el formaldehído se volatiliza desde el aglutinante hacia el medio circundante. Aunque la adición de urea a las resinas de PF tiene como resultado una disminución de las emisiones de formaldehído, al mismo tiempo las emisiones de amoníaco y “humo azul” aumentan dramáticamente. Por consiguiente, hay una necesidad continua de aglutinantes de no tejidos alternativos que no emitan formaldehído al curarse.

Se han desarrollado numerosas composiciones libres de formaldehído para el uso como aglutinante para la fabricación de productos no tejidos.

El documento U.S. 4,076,917 da a conocer el uso de beta-hidroxialquilamidas para curar polímeros policarboxílicos como el ácido poliacrílico. Sin embargo, dicho sistema es demasiado viscoso para usarlo como un aglutinante de fibra de vidrio.

El documento U.S. 5,143,582 da a conocer artículos no tejidos resistentes al calor que contienen ácidos policarboxílicos neutralizados con amoníaco, tanto monoméricos como poliméricos, y beta-hidroxialquilamidas. Sin embargo, se cree que las composiciones de aglutinante liberan amoníaco al curarse. Las emisiones de amoníaco se están regulando cada vez con mayor intensidad.

Los documentos U.S. 6,221,973 y 6,331,350 describen un aglutinante de fibra de vidrio libre de formaldehído que incluye un poliácido, como ácido poliacrílico, y un poliol, con un peso molecular inferior a aproximadamente 1000, como por ejemplo, glicerol, trietanolamina, sorbitol, o etilenglicol. Se usa un catalizador fosforoso para acelerar el curado de la composición.

El documento U.S. 5,932,689 describe una composición acuosa curable para el aislamiento de fibra de vidrio, la cual contiene (a) un poliácido que comprende al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, o sales de los mismos; (b) un compuesto que contiene hidrógeno activo, como un poliol o poliamina, y (c) una cianamida, una dicianamida o una cianoguanidina. Los aceleradores adecuados incluyen sales fosforosas o de fluoroborato.

El documento WO 03/104284 describe un aglutinante de aislamiento tipo epóxido libre de formaldehído que contiene una mezcla, sustancialmente infinitamente dispersable o soluble en agua, de un epóxido y un reticulante multi-funcional, como un polímero de poliamidoamina.

A pesar de estas revelaciones, hay una creciente necesidad de nuevas composiciones acuosas libres de formaldehído para el uso como aglutinante para materiales de aislamiento de fibra de vidrio, de cubiertas y filtración, así como para impregnación de papel.

Algunos de los inconvenientes y limitaciones de los sistemas descritos arriba incluyen coste elevado, viscosidad elevada, bajo pH que causa corrosión de las partes metálicas a lo largo de las líneas de producción, y temperaturas de curado elevadas. Así, se desean nuevos aglutinantes libres de formaldehído con un coste menor y requerimientos de energía de curado similares a las resinas de fenol-formaldehído.

El alcohol polivinílico (PVOH) es un polímero soluble en agua conocido por tener varios usos en virtud de sus excelentes propiedades. PVOH es un polímero con elevada resistencia a la tracción, excelente flexibilidad, buena resistencia al agua y una capacidad aglutinante excepcional (Finch, C. A., Ed., “Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications”, John Wiley & Sons, 1973, págs. 227-230). En vista de estas propiedades ventajosas, se usa PVOH en la industria de procesado de papel para el dimensionado superficial e interno del papel y para conferir al papel resistencia al agua. Las composiciones acuosas basadas en PVOH se usan también como soluciones de recubrimiento. Sin embargo, tales sistemas son generalmente demasiado viscosos para usarse como un aglutinante de fibra de vidrio.

La solicitud de patente estadounidense nº 20030008586 da a conocer el uso de PVOH como una solución aglutinante libre de formaldehído para esteras de fibra no tejida de bajo aglutinado útiles para la fabricación de productos laminados de madera. El aglutinante produce elevada resistencia de adhesión con madera y se caracteriza por una buena estabilidad de almacenamiento. El aglutinante se usa a una concentración del 5%.

El documento U.S. 6,444,750 describe una solución de recubrimiento acuosa curable basada en PVOH, para sustratos poliméricos. Los ácidos orgánicos como el ácido láctico, el ácido maleico y el ácido cítrico se usan como promotores de reticulación. El pH de las soluciones es 3,5 o menor, lo que proporciona sustancialmente un curado al 100% de PVOH al secarse. Las soluciones de recubrimiento muestran una estabilidad mejorada de la viscosidad. Sin embargo, los reticulantes que contienen formaldehído se usan como agente reticulante.

El documento U.S. 6,379,499 describe una composición acuosa para el tratamiento de papel que contiene PVOH, un aldehído multifuncional y un catalizador. Se usa glutaraldehído y glioxal como agente reticulante a una concentración de aproximadamente 50% a aproximadamente 800% del peso de PVOH. Las composiciones acuosas para el tratamiento de papel contienen aproximadamente un 1% de PVOH. Tras el curado de las composiciones a una temperatura entre 100ºC y 200ºC durante 0,5 – 5 minutos, el papel mostró una resistencia a la tracción y una resistencia de plegado mejoradas.

El documento U.S. 5,354,803 describe un aglutinante no tejido que contiene un copolímero de injerto de PVOH de peso molecular bajo o ultra bajo (12-35%) y un monómero vinílico y/o acrílico (65-88%). El aglutinante se usa como un látex (emulsión), el cual se aplica a la estera para cubiertas de poliéster no tejido. Tras curar las composiciones a una temperatura de 149-154ºC durante 3-5 minutos, los productos no tejidos presentan una resistencia a la temperatura, una resistencia a la tracción y una resistencia a la elongación elevadas.

El documento U.S. 6,884,849 (a continuación “la patente ‘849”) describe una composición de aglutinante basada en polialcohol, que comprende un ácido policarboxílico de bajo peso molecular y un polialcohol de bajo peso molecular, como PVOH con un peso molecular medio en número < 7000. La solución de aglutinante comprende preferentemente al menos un catalizador de curado o acelerador, como hipofosfito sódico. El aglutinante presenta una elevada velocidad de curado y proporciona una buena recuperación del producto final no tejido. Sin embargo, un uso práctico de dicha composición para la producción de aislamientos está limitado por su concentración bastante baja (10-30%) y la elevada acidez provoca corrosión de las líneas de producción y problemas con la resistencia de curado del producto aglutinante final.

Mientras estas referencias y otros sistemas de la técnica anterior dan a conocer varias composiciones curables basadas en PVOH, tienen ciertas limitaciones con respecto al desarrollo de un aglutinante no tejido. Algunos de estos sistemas tienen la desventaja de usar reticulantes basados en formaldehído. Otros agentes reticulantes liberan formaldehído durante el curado, por ejemplo, N-metilol acrilamida. Además, estos sistemas convencionales se usan como aglutinantes diluidos que contienen, por regla general, PVOH 1-5%. Esta limitación se debe a la elevada viscosidad de las soluciones acuosas de PVOH.

Así, existe la necesidad de desarrollar nuevos aglutinantes no tejidos basados en PVOH que puedan curarse mediante reticulantes no formaldehídicos. Es deseable que dichas composiciones curables de PVOH contengan mayores cantidades de no volátiles (a veces denominados “NV” a continuación) (aproximadamente el 25-40% en peso de la resina), y al mismo tiempo son estables y se pueden diluir infinitamente en agua.

Resumen de la invención

La invención se refiere a una composición acuosa curable como se define en la reivindicación 1.

La invención se refiere también a un método para la formación de una composición acuosa curable como se define en la reivindicación 15.

La invención se refiere también a una composición curada de material no tejido que comprende una fibra no tejida y un aglutinante curado en el que la composición curada se forma en un proceso que comprende la combinación de las fibras no tejidas con dicha composición acuosa curable para formar una mezcla y el curado de la mezcla.

La invención se refiere también a un método para la formación de un material no tejido como se define en la reivindicación 18.

Otro ámbito de aplicabilidad de la presente invención resultará evidente a partir de la descripción detallada que se da a continuación. Sin embargo, se debe entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, al indicar realizaciones preferidas de la invención, se indican sólo a modo ilustrativo, ya que varios cambios y modificaciones en el espíritu y alcance de la invención resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de esta descripción detallada.

Descripción detallada de la invención

Una realización de la invención es una composición acuosa curable preparada mediante un proceso que comprende: la combinación de los componentes siguientes (a) un polímero que contiene hidroxilos, que es una combinación de alcohol polivinílico y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en almidón, almidón modificado y un azúcar; (b) un agente reticulante multifuncional que es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un poliácido no polimérico y un anhídrido y opcionalmente (c) un catalizador; en el que la relación de peso de (a):(b) va de 95:5 a aproximadamente 35:65, donde la composición curable tiene un pH que ha aumentado hasta al menos 1,25, por la adición de una base nitrogenada. Preferentemente, la relación de peso de (a):(b) va de 80:20 a 45:55, y más preferentemente la relación de peso de (a):(b) va de 65:35 a 50:50.

En una realización de la invención, la composición acuosa curable libre de formaldehído de la invención se puede neutralizar opcionalmente con una base. En particular, el pH se ajusta con una base nitrogenada. Se prefiere especialmente que la base nitrogenada sea hidróxido amónico o trietanolamina. El pH preferido para la composición acuosa curable es 6,0. Más preferentemente, el pH de la composición acuosa curable va de 2,5 a 6,5. Incluso más preferentemente, el intervalo de pH es 3,5 hasta 5,0. Se prefiere sobretodo que el pH dependa del tipo de agente reticulante multifuncional usado, es decir, cuando el agente reticulante multifuncional es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un poliácido no polimérico, un anhídrido, entonces el pH de la composición acuosa curable está en el intervalo de 3,0 - 4,0.

Según la invención, el polímero que contiene hidroxilo es una combinación de alcohol polivinílico y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en almidón, almidón modificado y un azúcar. Preferentemente, el polímero que contiene hidroxilo es una combinación de alcohol polivinílico y almidón. En el caso que el (a’) PVOH se combina con (a”) almidón y/o almidón modificado y/o azúcar, la relación de (a’):(a”) preferentemente va de 1:0,001 a 1:50. Más preferentemente, la relación de (a’):(a”) va de 1:0,1 a 1:5. Estas relaciones se basan en el peso de (a’) y el peso de (a”).

El componente almidón puede ser un almidón nativo o granular seleccionado del grupo que consiste en patatas, arroz, tapioca, maíz, guisantes, centeno, avena, trigo y combinaciones de los mismos. Alternativamente el maíz puede ser un maíz modificado, como un producto de hidrólisis del mismo (p. ej. dextrina).

Sorprendentemente, se ha descubierto que ciertos poliácidos, sus sales y anhídridos se pueden disolver en soluciones de PVOH acuosas viscosas, reduciendo así su viscosidad y aumentando en contenido de no volátiles de las composiciones acuosas. En una realización de la invención, la composición acuosa curable se prepara en una forma concentrada denominada a continuación “resina concentrada”. La resina concentrada se diluye antes del curado, normalmente en el lugar de aplicación donde se combina con las fibras y después se cura. Genéricamente, tanto la forma de resina concentrada como la forma de resina diluida se denominan aquí “composición acuosa curable”.

En una realización de la invención hay un método para la formación de material no tejido que comprende la combinación de fibras con dicha composición acuosa curable, y calentar la composición y las fibras a 130ºC hasta 230ºC durante el tiempo suficiente para realizar el curado. Preferentemente, la forma de resina diluida comprende más del 1% en peso de no volátiles inmediatamente antes del curado. Más preferentemente, la forma de resina diluida comprende el 2 a 12% en peso de no volátiles inmediatamente antes del curado. Lo más preferible es que la forma de resina diluida comprenda un 3 a 6% en peso de no volátiles inmediatamente antes del curado.

Sustancialmente la resina concentrada se puede diluir infinitamente en agua, y el aglutinante se puede mezclar con el material de fibra no tejida mediante pulverización, empapado u otros métodos usados normalmente en la industria. Después el material se seca y el aglutinante es curado en un horno a temperaturas elevadas, normalmente a 130 – 250ºC dando lugar a la formación de un polímero termoestable rígido. Inicialmente, cuando se aplica el aglutinante al no tejido, el aglutinante se usa en una cantidad excesiva comparada con la cantidad de no tejido. Sin embargo, al curar el aglutinante, el producto final contiene preferentemente hasta el 10% en peso de polímero curado, más preferentemente del 2% en peso a aproximadamente el 8% en peso de polímero curado, en el que el % en peso se basa en la cantidad de fibra y polímero curado. Se recomienda que la superficie de la fibra se trate previamente a la aplicación del aglutinante, es decir, con promotores de adhesión, aunque esto no se prefiere en vista del coste de esta etapa.

En una realización de la invención, el PVOH se elige para permitir la preparación de una resina muy concentrada en no volátiles. Una concentración elevada de no volátiles es importante para el coste de su transporte o almacenaje en vista del volumen reducido de la composición. Preferentemente, el PVOH tiene una viscosidad de hasta 10 centipoises en una solución acuosa al 4% en peso a 20ºC. Más preferentemente, el PVOH tiene una viscosidad de 3,8 a 10,0 cps, e incluso más preferentemente el PVOH tiene una viscosidad de 2,5 a 7,0 cps, y más preferentemente, el PVOH tiene una viscosidad de 2,5 a 5,0 cps. Preferentemente, el PVOH tiene un peso molecular medio en número (medido por dispersión de luz) superior a 7000. Preferentemente, el peso molecular medio en número está en el intervalo de 12000 a 85000.

Más preferentemente, el alcohol polivinílico tiene un peso molecular medio en número en el intervalo de más de 13000 hasta 45000. Preferentemente, el PVOH tiene un peso molecular medio en número (medido por dispersión de luz) superior a 85000. Más preferentemente el PVOH tiene un peso molecular medio en número de 7000 a 55000, y más preferentemente, el PVOH tiene un peso molecular medio en número de 13000 a 23000.

El PVOH se puede formar mediante métodos convencionales conocidos en la técnica y el método no está particularmente restringido. Se prefiere que el PVOH no se someta a una reacción de modificación, como la copolimerización de radicales libres con monómeros vinílicos o acrílicos, antes de la reacción con el agente reticulante multifuncional (b). En una realización de la invención, el PVOH es un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, o es un copolímero de etenol y acetato de vinilo. Los grados totalmente hidrolizados de PVOH, es decir, hidrolizado al menos un 98% molar, proporcionan elevadas resistencias a la tracción del producto final. Sin embargo, estos grados totalmente hidrolizados están caracterizados por una mayor viscosidad de la solución acuosa. Preferentemente, el PVOH va del 70% molar al 99% molar hidrolizado. Más preferentemente, el PVOH va del 80% molar al 90% molar hidrolizado.

En una realización de la invención, los poliácidos usados como reticulante para PVOH son ácidos con al menos dos grupos funcionales ácidos que reaccionarán con las fracciones alcohol del PVOH. Se prefiere usar poliácidos no poliméricos. Estos poliácidos no poliméricos incluyen al menos uno de ácido maleico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido glutárico, ácido málico, ácido ftálico o similares, y sales de los mismos.

En una realización de la invención, el reticulante para PVOH es el anhídrido del poliácido no polimérico. Estos anhídridos incluyen al menos uno de anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico y similares. Sin embargo, el uso de anhídridos no se prefiere en vista de la tendencia del anhídrido a reducir el pH de la composición a niveles inaceptablemente bajos y es necesaria una etapa extra de neutralización de la composición con una base. En una realización de la invención, el PVOH se reticula sin el anhídrido.

También se da a conocer aquí que el reticulante para PVOH es un polialdehído no polimérico con al menos dos grupos aldehído capaz de reaccionar con las fracciones alcohol del PVOH. Preferentemente, el polialdehído no polimérico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en glioxal o glutaraldehído. Los polialdehídos son reticulantes eficaces de PVOH por su elevada actividad. Sin embargo, una desventaja de dicha actividad elevada puede ser una baja estabilidad del aglutinante basado en PVOH y/o la reacción del polialdehído con otros componentes de la composición antes del curado. Para evitar estas reacciones indeseables, el polialdehído se puede bloquear mediante la reacción con un agente bloqueante en la mayoría o todos los grupos aldehído en el polialdehído antes de la adición a la composición, como se describe en los documentos de patente U.S. Pat. Nº 4,695,605; 4,625,029 y 4,656,296. El agente bloqueante inhibe la reacción del polialdehído con otros componentes antes del secado. El proceso puede tolerar varios grupos aldehídos libres (no bloqueados), es decir, hasta aproximadamente el 3% en peso de aldehído libre en el peso de la composición, pero se prefiere que tenga esencialmente todos los grupos aldehído bloqueados.

Los agentes bloqueantes apropiados incluyen urea, ureas sustituidas (como dimetil urea), varias ureas cíclicas, carbamatos (como isopropil o metil carbamato), glicoles, polioles (es decir, que contienen al menos tres grupos hidroxilo), glicoles derivados de glioxal polimérico no alquilados o parcialmente alquilados, como poli (N-1',2'-dihidroxietil-etilen urea) y mezclas de los mismos. Preferentemente, el agente bloqueante es una urea o urea cíclica, porque las resinas de glioxal bloqueadas son muy estables, proporcionando una larga vida útil.

Los ejemplos típicos de ureas cíclicas incluyen, sin limitarse a ellos, etilen urea, propilen urea, urona, tetrahidro-5-(2-hidroxietil)-1,3,5-triazin-2-ona, 4,5-dihidroxi-2-imidazolidona, 4,5-dimetoxi-2-imidazolidinona, 4-metil etilen urea, 4-etil etilen urea, 4-hidroxietil etilen urea, 4,5-dimetil etilen urea, 4-hidroxi-5-metil propilen urea, 4-metoxi-5-metil propilen urea, 4-hidroxi-5,5-dimetil propilen urea, 4-metoxi-5,5-dimetil propilen urea, tetrahidro-5-(etil)-1,3,5-triazin-2-ona, tetrahidro-5-(propil)-1,3,5-triazin-2-ona, tetrahidro-5-(butil)-1,3,5-triazin-2-ona, dihidro-5-metil-2(1H,3H)pirimidinona, dihidro-5,5-dimetil-2(1H)pirimidinona, tetrahidro-4,5-metil-2(1H)pirimidinona, tetrahidro-4-(2-hidroxietil)-5,5-dimetil-2(1H)pirimidinona, y similares, y mezclas de los mismos.

El poliol puede ser cualquiera de una amplia variedad de materiales, incluyendo pero sin limitarse a ellos, etilenglicol (para obtener 2,3-dihidroxidioxano), dietilenglicol, dialquilenglicol (para obtener un producto de condensación oligomérico) como 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, polietilenglicoles con la fórmula $HO(CH_2CH_2O)_nH$ donde n es 1 hasta aproximadamente 50, y similares y sus mezclas. Se pueden usar otros polioles apropiados (es decir, que contienen al menos tres grupos hidroxilo), como glicerina (para obtener 2,3-dihidroxi-5-hidroximetil dioxano) así como glicoles derivados de glioxal poliméricos no alquilados o parcialmente alquilados, como poli(N-1',2'-dihidroxietil-etilen urea), dextranos, gliceril monoestearato, ácido ascórbico, ácido eritróbico, ácido sórbico, ascorbil palmitato, ascorbato cálcico, sorbato cálcico, sorbato potásico, ascorbato sódico, sorbato sódico, monoglicéridos de grasas o aceites comestibles o ácidos comestibles formadores de grasa, tartrato sódico, tartrato sódico potásico, glicerol monocaprato, sorbosa monoglicérido citrato, α-D-metilglucósido, sorbitol, dextrosa y sus mezclas.

En una realización de la invención, la composición acuosa curable libre de formaldehído de esta invención puede contener opcionalmente aceleradores de curado (catalizadores). El catalizador de acuerdo con la presente invención se selecciona del grupo que consiste en cloruro de cinc, nitrato de cinc, cloruro amónico, sulfato amónico, cloruro magnésico, acetato magnésico, sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, hipofosfito sódico, fosfito sódico y mezclas de los mismos.

En una realización de la invención, la viscosidad de la composición acuosa curable se reduce para mejorar su adecuabilidad para algunas aplicaciones industriales. En estas composiciones, se añaden extensores de bajo peso molecular y/o modificadores de la viscosidad para mejorar la procesabilidad del aglutinante. Se puede usar cualquier extensor conocido por la técnica, pero se prefiere que el extensor sea urea, etilen urea, o mezclas de las mismas, en una cantidad de 5 a 100 partes basado en 100 partes de PVOH. Preferentemente el extensor se usa en una cantidad de 20 a 70 partes, y más preferentemente el extensor se usa en una cantidad de 35 a 50 partes basado en 100 partes de PVOH. Se puede usar cualquier modificador de la viscosidad conocido por la técnica que sea compatible con la composición acuosa curable, pero es preferible usar polioles de bajo peso molecular. El poliol de bajo peso molecular es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en glucosa, sacarosa, sorbitol, etilenglicol, dietanolamina, trietanolamina o similares. Preferentemente, el modificador de la viscosidad se usa en una cantidad de 35 a 80 partes basado en 100 partes de PVOH, y más preferentemente el modificador de la viscosidad se usa en una cantidad de 45 a 65 partes basado en 100 partes de PVOH.

En una realización de la invención, la composición acuosa curable incluye otros componentes, p. ej. emulsionantes, plastificantes, agentes anti-espumantes, aditivos biocidas, antimicóticos que incluyen, p. ej., fungicidas e inhibidores de mohos, agentes promotores de adhesión, colorantes, ceras, antioxidantes, inhibidores de la corrosión y combinaciones de los mismos.

En una realización de la invención, la composición acuosa curable incluye solventes distintos de agua para favorecer la mezcla íntima de los componentes.

El modo en que el PVOH se combina con el reticulante puede afectar a la concentración de los no volátiles formados. Un método de la presente invención comprende una etapa para la preparación de una solución de PVOH y una solución de reticulante y una segunda etapa de mezcla de las dos soluciones. Sin embargo, un método preferido de la presente invención comprende una primera etapa de formación de una solución de PVOH y una segunda etapa de adición del reticulante directamente a la solución de PVOH. Este método preferido es sorprendente ya que tiene la ventaja de mejorar la viscosidad aumentando la concentración de los no volátiles formados, p. ej., fue sorprendente que la disolución de anhídrido maleico sólido permita la reducción simultánea de la viscosidad con el aumento de la concentración de sólido.

En una realización de la invención, la composición acuosa curable es una solución concentrada y se produce con un contenido de no volátiles superior al 25% en peso. Preferentemente, el contenido de no volátiles es superior al 30% en peso, y lo más preferible es que el contenido de no volátiles vaya del 32% al 43% basado en el peso de la composición de resina concentrada. Esta composición de resina concentrada es una solución clara.

La concentración de la composición acuosa curable que se debe aplicar a la fibra depende del tipo de fibra. En una realización de la invención, la composición acuosa curable que se debe aplicar a la fibra se fabrica con un contenido de no volátiles de al menos el 1% en peso. Preferentemente, el contenido de no volátiles va del 2% en peso al 12% en peso, y lo más preferible es que el contenido de no volátiles vaya del 3% en peso al 6% en peso basado en el peso del aglutinante. Este aglutinante es una solución clara.

En una realización de la invención la resina concentrada tiene una viscosidad inferior a 1000 centipoise, preferentemente, inferior a 750 centipoise cuando se mide la solución acuosa al 30% a 20ºC. Como se ha mencionado anteriormente, la resina concentrada se puede almacenar y transportar al lugar de aplicación. Inmediatamente antes de la aplicación a la fibra, se diluye con agua (y opcionalmente se combina con otros aditivos) para formar el aglutinante. Más preferentemente, la resina concentrada tiene una viscosidad inferior a 500 centipoise.

En una realización de la invención, la reacción de reticulación se puede realizar opcionalmente con un catalizador. Se prefiere realizar la reacción de curado sin catalizador. El PVOH y el agente de reticulación multifuncional se pueden auto-reticular por calor provocando la formación de un polímero termoestable rígido. Esta reacción de curado se realiza a una temperatura entre 130ºC y 250ºC durante 3-10 minutos. Preferentemente, la reacción se realiza a una temperatura entre 130ºC y 220ºC durante 3 a 10 minutos, y más preferiblemente, la reacción se realiza a una temperatura entre 150ºC y 210ºC durante 3 a 7 minutos.

La cantidad de reticulación se relaciona con el grado de curado de una composición curable y se mide aquí mediante el % de retención. Una retención mayor indica un grado mayor de reticulación.

La composición acuosa curable de la invención se puede usar para preparar productos no tejidos mediante una variedad de métodos conocidos por la técnica, los cuales, en general, implican la impregnación de una masa de fibras unidas libremente con la solución aglutinante formando una estera. Las fibras pueden comprender fibras naturales como celulosa, madera, yute; las fibras sintéticas como poliésteres, acrílicos, nilón, poliamidas, cerámicas, fibras de vidrio y similares, solas o en combinación con otras. Preferentemente el producto se usa en impregnación de papel, aislamiento de edificios, una estera de fibra de vidrio para cubiertas o un material de filtración no tejido.

Generalmente, las fibras con una longitud de aproximadamente 1/4 de pulgada hasta 3 pulgadas y un diámetro de aproximadamente 3 a 20 micras se usan en el proceso de colocación en húmedo (por ejemplo, la producción de materiales para cubiertas).

Las fibras de vidrio usadas típicamente en la fabricación de productos de aislamiento (que se fabrican usando la técnica de “melt-blown”) tienen un diámetro que va de aproximadamente 2 a 9 micras, y tienen una longitud de aproximadamente 1/2 pulgada hasta 2 pulgadas.

Aquí, el peso molecular medio en número de los polímeros se determina mediante la técnica de dispersión de luz. La viscosidad se determina mediante un viscosímetro de Brookfield (eje #2, 30 rpm).

Aquí, el término “no polimérico” se usa para definir un compuesto que no formará enlaces covalentes con sí mismo bajo las condiciones de reacción para mezclar los componentes y para la reacción de curado de la presente invención y el término incluye compuestos que se forman preliminarmente mediante el enlace covalente de tres monómeros idénticos antes del curado con PVOH.

A menos que se indique lo contrario, todas las concentraciones en porcentaje en peso descritas aquí se basan en el peso total de la composición.

Ejemplos

<u>*Uso de polialdehídos como reticulantes*</u> (no de acuerdo con las reivindicaciones):
Ejemplo 1 (comparativo):
Preparación del aglutinante que contienen PVOH y un polialdehído:
La solución de PVOH se preparó añadiendo una cantidad suficiente de PVOH sólido (CELVOL® 205S, de Celanese, hidrolizado 88,5%), a agua para formar una solución al 25% en peso donde el % en peso se basa en el peso de la composición. 100 gramos de solución de PVOH se mezclaron con 31 gramos de glioxal 40% en peso. La composición final tuvo una capacidad de dilución infinita en agua (WD, del inglés water dilutability). Sin embargo, gelificó tras 10 minutos a temperatura ambiente.

Ejemplo 2:
Preparación de glioxal bloqueado (1)
Etilen urea – etilen glicol – glioxal condensado (EEG):
Un balón de 1 litro de 3 bocas equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo y termómetro se cargó con 102 gramos de etilen urea (40% en peso), 39 gramos de etilen glicol y 97 gramos de glioxal (40% en peso). El

pH inicial de la mezcla fue 4,3. La mezcla se agitó, se calentó a 70ºC y se mantuvo esta temperatura durante cuatro horas. El producto (EEG) fue un líquido amarillo claro con NV% = 43,6%, pH=3,9 y WD infinita.
La composición fue estable durante al menos 3 meses (clara, sin gelificación, WD infinita).

Ejemplo 3:
Preparación de glioxal bloqueado (2)
Sorbitol – glioxal condensado (SG):
Un balón de 1 litro de 3 bocas equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo y termómetro se cargó con 130 gramos de sorbitol (70% en peso) y 145 gramos de glioxal (40% en peso). La mezcla se agitó, se calentó a 75ºC y se mantuvo esta temperatura durante cuatro horas. El producto (SG) fue un líquido incoloro claro con NV% = 54,3%, pH=2,3 y WD infinita. La composición fue estable durante al menos 3 meses (clara, sin gelificación, WD infinita).

Ejemplo 4:
200 gramos de solución acuosa de PVOH al 25% en peso (CELVOL® 205S) se mezclaron a temperatura ambiente con 115 gramos de EEG (Ejemplo 2) en una relación 1:1 (en peso para no volátiles). La composición de resina tuvo NV% = 30,7%, pH=5,7, WD infinita y fue estable durante al menos 2 meses a temperatura ambiente.

Ejemplo 5:
200 gramos de solución acuosa de PVOH al 25% en peso (CELVOL® 205S) se mezclaron a temperatura ambiente con 92 gramos de SG (Ejemplo 3) en una relación 1:1 (en peso para no volátiles). La composición de resina tuvo NV% = 32,8%, pH=5,3, WD infinita y fue estable durante al menos 2 meses a temperatura ambiente.

Ejemplo 6:
Composiciones de aglutinante
Las resinas de los Ejemplos 4-5 se combinaron con los catalizadores para dar composiciones de aglutinante finales. Estas composiciones se indican en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Composiciones de aglutinante	Ejemplo #	Partes de resina	Aditivo*	Partes de aditivo
A	4	100	-	-
B	4	95	AC	5
C	5	94	CA	6
D	5	96	AS	4

*AC - cloruro amónico, AS – sulfato amónico, CA – ácido cítrico

Ejemplo 7:
Ensayo de tracción de muestras curadas de fibra de vidrio
Las composiciones de aglutinante A-D se diluyeron cada una individualmente con agua para obtener una solución de aglutinante con un 5% de no volátiles, y la solución de aglutinante se aplicó a un sustrato de fibra de vidrio como sigue.

Papel de vidrio (Whatman 934-AH) se sumergió en la solución de aglutinante durante 10 minutos, después se eliminó al vacío el exceso de líquido. Las muestras se introdujeron en el horno a 200ºC durante 5 minutos para el curado de la resina aglutinante.

Las muestras curadas se cortaron en ejemplares con las dimensiones 6”x1” y se ensayó la resistencia a la tracción en seco situándolas en las fauces de un probador de tracción Lloyd Instruments LRX Plus. Las muestras se separaron a una velocidad de deformación constante de 2 pulgadas/minuto.

Para el ensayo de tracción en húmedo, las muestras se trataron con agua caliente a 80ºC durante 10 minutos y después se ensayó la resistencia a la tracción estando todavía húmedas. Se calculó la retención como una relación resistencia en húmedo/resistencia en seco. La retención es una medida del grado de curado de una composición curable: mayor retención indica mayor grado de reticulación.

Se midió la carga en Kgf a la rotura. Los resultados del ensayo se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Aglutinante	Resistencia en seco, kgf	Resistencia en húmedo, kgf	Retención, %
A	6,5	1,2	18
B	6,3	4,7	75
C	6,1	4,8	79
D	6,9	5,0	72

Los resultados indican que el curado de sistemas basados en glioxal puede ser significativamente mejorado por la adición de un catalizador ácido. El aglutinante A se curó sin catalizador y presenta un grado de curado insuficiente. Al contrario, las composiciones B-D basadas en PVOH curadas con un aditivo ácido mostraron elevada resistencia en húmedo y retención.

Uso de poliácidos como reticulantes:

Ejemplo 8 (comparativo):

El ejemplo de la patente '849 se repitió como ejemplo comparativo para mostrar que el pH de la solución de aglutinante final estaba fuera de la presente invención.

Siguiendo las instrucciones indicadas en el Ejemplo 1 de la patente '849, se preparó una solución acuosa al 30% usando el PVOH de bajo PM (CELVOL® 502, Celanese) de la patente '849 que se indica en la columna 5, líneas 38-39 de la patente '849 para tener un Mn < 7000. Una solución acuosa al 30% de anhídrido maleico se preparó por separado. Después, ambas soluciones se combinaron. En esta solución final, la relación de PVOH respecto a anhídrido maleico fue 1:1 y el pH obtenido fue 1,0.

Ejemplo 9 (inventivo):

El Ejemplo 8 comparativo se repitió en lo esencial, excepto en que la composición de aglutinante se neutralizó con hidróxido amónico al 29% hasta pH= 3,5.

Ejemplo 10 (inventivo):

Ensayo de muestras de fibra de vidrio curadas

El ensayo de resistencia para composiciones de resina del Ejemplo comparativo y el Ejemplo inventivo 9 se llevó a cabo del mismo modo que se describe arriba para las Composiciones de aglutinante A-D en el Ejemplo 7.

Además, la resistencia en agua se evaluó mediante el tiempo necesitado en absorber una gotita de agua puesta en la superficie de la hoja de fibra de vidrio curada. Se usaron las mismas muestras que fueron evaluadas para la resistencia a la tracción.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Aglutinante	Resistencia en seco, kgf	Resistencia en húmedo, kgf	Retención, %	Absorción de agua, min
Ejemplo comparativo 8	4,9	2,3	47	0,1
Ejemplo inventivo 9	6,0	4,9	82	2,0

Los resultados indican que el curado de los sistemas basados en poliácido se puede mejorar significativamente mediante neutralización. La composición neutralizada mostró resistencia y retención mejoradas, así como una mejor resistencia al agua.

Ejemplo 11 (inventivo):

Un balón de 1 litro de 3 bocas equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo y termómetro se cargó con 200 gramos de solución de PVOH al 25% en peso (CELVOL® 205S). Mientras se agitaba, se añadieron 50 gramos de anhídrido maleico sólido a temperatura ambiente. Después la temperatura se incrementó hasta 60ºC y la composición se agitó hasta la disolución del anhídrido. La solución se enfrió a 25ºC obteniéndose un líquido incoloro claro de pH 1,5. Después, esta composición se neutralizó mediante adición lenta de hidróxido amónico al 29%. La resina neutralizada tuvo pH = 3,6, NV% = 33,8%, y viscosidad 635 cps.

Ejemplo 12 (inventivo):

33 gramos de anhídrido maleico sólido se añadieron a temperatura ambiente a 200 gramos de PVOH al 25% en peso y se disolvieron como en el Ejemplo 11. Tras esto, se añadieron 17 gramos de ácido cítrico sólido a temperatura ambiente. La composición se agitó hasta la disolución del ácido cítrico y después se neutralizó con hidróxido amónico. La resina neutralizada tuvo pH = 3,5, NV% = 33,5%, y viscosidad 650 cps.

Ejemplo 13 (inventivo):

50 gramos de anhídrido maleico sólido se añadieron a temperatura ambiente a 200 gramos de PVOH al 25% en peso y se disolvieron como en el Ejemplo 11. Tras esto, se añadieron 40 gramos de ácido cítrico al 50% y 29 gramos de solución de glucosa al 70% a temperatura ambiente. La composición se agitó durante 15 minutos y después se neutralizó mediante adición lenta de hidróxido amónico. La composición de resina neutralizada tuvo NV% = 35,8%, pH = 3,6, y viscosidad 480 cps.

Ejemplo 14 (inventivo):

Un balón de 1 litro de 3 bocas equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo y termómetro se cargó con 42 gramos de anhídrido maleico sólido y 63 gramos de agua. La mezcla se agitó a 65ºC hasta la disolución del anhídrido. En un vaso, se preparó una mezcla de 42 gramos de almidón (almidón soluble en agua, reactivo ACS de Sigma-Aldrich) y 63 gramos de agua. Esta mezcla se añadió lentamente a la solución de anhídrido maleico en una mezcla continua. La temperatura se mantuvo en el intervalo de 80-85ºC. Después de añadir todo el almidón, el líquido se mezcló durante 15 minutos adicionales a 80ºC. Después de esto, se enfrió a 60ºC. Se añadieron 224 gramos de PVOH al 25% en peso, 42 gramos de anhídrido maleico sólido y 14 gramos de ácido cítrico sólido. La composición se agitó a 60ºC hasta que se disolvieron los cristales y después se neutralizó mediante adición lenta de hidróxido amónico. La composición de resina neutralizada tuvo NV = 36,1%, pH = 3,5, y viscosidad 385 cps.

Ejemplo 15 (inventivo):

Ensayo de muestras de fibra de vidrio curadas

El ensayo de composiciones de resina de los Ejemplos 11-14 se llevó a cabo del mismo modo que se describe arriba en el Ejemplo 10. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Aglutinante, Ejemplo #	Resistencia en seco, kgf	Resistencia en húmedo, kgf	Retención, %	Absorción de agua, min
11	6,1	4,9	80	2
12	6,2	5,8	94	48
13	6,0	5,2	87	21
14	6,6	5,1	77	60

Los resultados indican que el curado de los sistemas basados en poliácido se puede mejorar significativamente mediante la adición de ácido cítrico en cuanto a la resistencia en húmedo y % de retención. El aglutinante 12 que contiene ácido cítrico muestra una resistencia en húmedo y una retención considerablemente mayores comparados con el aglutinante 11. Los resultados del ensayo de los aglutinantes 13 y 14 muestran que se puede obtener buena resistencia en seco, resistencia en húmedo y % de retención mediante la adición de glucosa o almidón a un aglutinante basado en PVOH.

Se puede ver a partir de los resultados que la composición 11 de PVOH/MA no modificada muestra una resistencia al agua bastante pobre tras el curado. Sin embargo, la adición de ácido cítrico, así como de almidón y glucosa, mejoran la resistencia al agua del polímero curado, probablemente por un reticulado adicional y el aumento de la densidad de curado.

REIVINDICACIONES

1) Una composición acuosa curable para un aglutinante de un material no tejido, preparándose dicha composición acuosa curable mediante un proceso que comprende la combinación de los componentes siguientes:

(a) un polímero que contiene hidroxilo, el cual es una combinación del alcohol polivinílico y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en almidón, almidón modificado y un azúcar;

(b) un agente reticulante multifuncional que es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un poliácido no polimérico y un anhídrido y opcionalmente

(c) un catalizador;

en la que la relación de peso de (a): (b) es desde 95:5 hasta aproximadamente 35:65,

en la que la composición curable tiene un pH que aumenta hasta al menos 1,25 al añadir una base nitrogenada.

2) La composición acuosa curable de la reivindicación 1, con un pH en el intervalo de aproximadamente 2,5 hasta aproximadamente 6,5.

3) La composición acuosa curable de la reivindicación 1, en la que el pH de la composición acuosa curable se ajusta para estar en el intervalo de 3,0 – 4,0.

4) La composición acuosa curable de la reivindicación 1, en la que el alcohol polivinílico tiene un peso molecular medio en número en un intervalo superior a 7000.

5) La composición acuosa curable de la reivindicación 4, en la que el alcohol polivinílico tiene un peso molecular medio en número en el intervalo de 12000 a 85000.

6) La composición acuosa curable de la reivindicación 4, en la que el alcohol polivinílico tiene un peso molecular medio en número en el intervalo de más de 13000 hasta 45000.

7) La composición acuosa curable de la reivindicación 1, con un contenido en no volátiles superior al 30% en peso.

8) La composición acuosa curable de la reivindicación 1, con un contenido en no volátiles del 32-43% en peso.

9) La composición acuosa curable de la reivindicación 1, en la que dicho polímero que contiene hidroxilo es una combinación de alcohol polivinílico y almidón.

10) La composición acuosa curable de la reivindicación 9, en la que el alcohol polivinílico se forma hidrolizando acetato de polivinilo o un copolímero de etenol y acetato de vinilo, en la que el polímero final está hidrolizado un 70% molar hasta un 99% molar.

11) La composición acuosa curable de la reivindicación 1, en la que dicho polímero que contiene hidroxilo tiene una viscosidad de hasta 10 centipoises en una solución acuosa al 4% a 20ºC.

12) Una composición curada de material no tejido que comprende una fibra no tejida y un aglutinante curado en el que la composición curada se forma en un proceso que comprende la combinación de fibras no tejidas con la composición acuosa curable de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para formar una mezcla y el curado de la mezcla.

13) La composición curada de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el proceso incluye una etapa de dilución de la composición acuosa curable con agua suficiente de manera que la composición acuosa curable tenga un 5% en peso de no volátiles antes de la etapa de curado.

14) La composición curada de acuerdo con la reivindicación 12, en la que la fibra no tejida es fibra de vidrio.

15) Un método de formación de una composición acuosa curable para un aglutinante de material no tejido, que comprende las etapas siguientes:

una etapa de combinación de (a) un polímero que contiene hidroxilo con (b) un agente reticulante multifuncional, el cual es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un poliácido no polimérico y un anhídrido, y opcionalmente

(c) un catalizador para formar una composición acuosa curable; y

con la salvedad de que el método comprende además una etapa de adición suficiente de base nitrogenada para aumentar el pH hasta al menos 1,25;

en la que la relación de peso de (a) : (b) es desde 95:5 hasta 35:65; y

en la que dicho polímero que contiene hidroxilo es una combinación de alcohol polivinílico y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en almidón, almidón modificado y un azúcar.

16) El método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el alcohol polivinílico tiene un peso molecular medio en número en el intervalo superior a 7000.

17) El método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que se añade suficiente base nitrogenada para aumentar el pH hasta el intervalo de 3,0 – 4,0.

18) Un método de formación de un material no tejido que comprende las etapas siguientes:

la combinación de (a) un polímero que contiene hidroxilo con (b) un agente reticulante multifuncional, el cual es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un poliácido no polimérico y un anhídrido, y opcionalmente

(c) un catalizador para formar una composición acuosa curable; y

con la salvedad de que el método comprende además una etapa de adición de suficiente base nitrogenada para aumentar el pH hasta al menos 1,25; y

la combinación de la composición acuosa curable con fibra no tejida, y

calentar la composición acuosa curable y la fibra no tejida a 130 ºC hasta 250ºC durante el tiempo suficiente para efectuar el curado,

en la que la relación de peso de (a) : (b) es desde 95:5 hasta 35:65; y

en la que dicho polímero que contiene hidroxilo es una combinación de alcohol polivinílico y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en almidón, almidón modificado y un azúcar.

19) El método para la preparación del material no tejido de la reivindicación 18, comprendiendo además una etapa de dilución de la composición acuosa curable con agua suficiente de manera que la composición acuosa curable tiene un 95% en peso de agua antes de la etapa de calentamiento.

20) El método para la preparación del material no tejido de la reivindicación 18, en la que la fibra no tejida es fibra de vidrio.

21) El método para la preparación del material no tejido de la reivindicación 18, en la que se añade base nitrogenada suficiente para aumentar el pH hasta el intervalo de 3,0 – 4,0.

22) El uso de una composición de una composición acuosa curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como un aglutinante de material no tejido.

23) El uso según la reivindicación 22, caracterizado por que el material no tejido comprende fibra de vidrio.