(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 704 135**

(51) Int. CI.:

C08B 37/00 (2006.01)
C08L 5/00 (2006.01)
C03C 25/32 (2008.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2010 E 10152292 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2223941**

(54) Título: **Composición de carbohidratos de curado rápido**

(30) Prioridad:

27.02.2009 US 208736 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.03.2019

(73) Titular/es:

ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 Independence Mall West
Philadelphia, PA 19106-2399, US

(72) Inventor/es:

BRADY, JEAN;
WEINSTEIN, BARRY y
KELLY, MICHAEL DEWAYNE

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

DESCRIPCIÓN

Composición de carbohidratos de curado rápido

Esta invención es una composición curable de carbohidratos útil como aglomerante termoendurecible para una variedad de aplicaciones. Más particularmente, la presente invención hace referencia a composiciones aglomerantes acuosas que comprenden una o más sales de amonio de un ácido inorgánico y al menos un carbohidrato, y el uso de las mismas como aglomerantes curables.

Debido a su favorable relación coste/rendimiento, las resinas aglomerantes termoendurecibles de elección en el pasado han sido resinas de fenol/formaldehído o urea/formaldehído. Sin embargo, las composiciones curables que contienen poco o ningún formaldehído son en la actualidad sumamente deseables en una variedad de productos, debido a los problemas de salud y medioambientales asociados con el formaldehído. Las aplicaciones de las resinas de formaldehído son amplias. Entre estas se incluyen revestimientos, adhesivos, papel autocopiativo, compuestos de moldeo, abrasivos aglomerados y recubiertos, materiales de fricción, resinas de fundición, laminados, filtros de aire y de aceite, aglomeración de madera, aglomeración de fibras, materiales compuestos, rellenos esféricos, y fibras. Estas fibras pueden ser celulósicas, poliméricas tales como poliéster, o fibras minerales. Las fibras minerales pueden consistir en vidrio fundido, lana de roca. Habitualmente, estas fibras se inyectan en una cámara de conformación, se pulverizan con un aglomerante y se depositan como una hoja continua sobre un transportador. Las fibras minerales revestidas se introducen en un horno de curado y se conforman en forma de diversos productos para la construcción y el aislamiento. En el caso de productos para el aislamiento, los aglomerantes de fibras minerales curados permiten que el aislamiento se comprima, pero tienen una rigidez que permite que el aislamiento comprimido recupere sustancialmente su forma original una vez que las se retiran las fuerzas de compresión. Esto permite, por ejemplo, que el aislamiento sea transportado en estado arrollado comprimido y se desenrolle antes de su instalación para liberar la compresión, y permitir que se instale una manta termo-aislante mullida. Los aglomerantes libres de formaldehído existentes en el mercado contienen más comúnmente un polímero de ácido policarboxílico y un poliol que esterifican y forman un polímero termoendurecible cuando se curan con calor. Sin embargo, se conoce que estos aglomerantes se derivan principalmente de materias primas del petróleo que se están reduciendo y están experimentando amplias fluctuaciones en el precio. Se desean aglomerantes libres de formaldehído derivados de materias primas alternativas.

Una alternativa al petróleo se describe en la Publicación de Patente Internacional Nº WO 2007/014236, que describe aglomerantes para producir o promover la cohesión en materia no ensamblada o ligeramente ensamblada que comprende un componente amina, que es o bien una proteína, un péptido, un aminoácido, o una sal de amonio de un reactivo policarboxílico en combinación con una azúcar reductora o un componente carbonilo no carbohidrato, cuyo aglomerante se cree que cura por medio de una reacción de Maillard. Sin embargo, dichos aglomerantes tienden a ser rígidos e inadecuados para sustratos flexibles y curan demasiado lentamente para una aplicación práctica.

Existe aún una necesidad de un aglomerante termoendurecible libre de formaldehído, económico procedente de materiales renovables que desarrolle su fuerza pronto en el proceso de curado. Para resolver el problema de proporcionar aglomerantes termoendurecibles de curado rápido de fuentes renovables, los presentes inventores han buscado proporcionar un aglomerante libre de formaldehído de la presente invención.

Declaración de la invención

La presente invención proporciona una composición acuosa que comprende, como porcentaje en peso de sólidos:

a. de 25% a 87% de uno o más carbohidratos seleccionados del grupo que consiste en: un monosacárido, un disacárido, un polisacárido, un derivado de los mismos, y una combinación de los mismos, en donde el monosacárido, disacárido, polisacárido, o derivado de los mismos comprende al menos 30% de dextrosa;

b. al menos 8% de uno o más sales, cuya sal es una sal de amonio de un ácido inorgánico; y

c. un polímero de emulsión en una cantidad de 5% a 50% en peso de sólidos poliméricos, como un porcentaje de los sólidos totales de la composición.

Las composiciones acuosas pueden funcionar como aglomerantes. Preferiblemente, el carbohidrato es un monosacárido o disacárido. En una realización preferida, la composición de aglomerante acuoso comprende adicionalmente un catalizador ácido de Lewis. Más preferiblemente, la composición consiste esencialmente en aglomerantes de curado rápido que no contienen proteínas, péptidos, aminoácidos, sal de amonio de un ácido policarboxílico monomérico o polimérico, sal de amonio de un ácido (poli)hidroxi(poli)carboxílico monomérico o polimérico, o combinaciones de los mismos.

En aún otra realización, el monosacárido, disacárido, polisacárido, o derivado de los mismos comprende sirope de maíz que comprende al menos 30% de dextrosa.

En una realización adicional, la sal de amonio de un ácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en: fosfato de amonio monobásico, $(NH_4)H_2PO_4$, fosfato de amonio dibásico, $(NH_4)_2HPO_4$, y un polifosfato de amonio soluble en agua.

En una realización diferente, la composición acuosa comprende además un ácido de Lewis.

La composición acuosa comprende un polímero de emulsión en una cantidad de 5% a 50% en peso de sólidos poliméricos, como un porcentaje de los sólidos totales de la composición. En una realización, el polímero de emulsión comprende, como unidades polimerizadas, uno o más monómeros etilénicamente insaturados.

Aunque las composiciones pueden encontrar uso como aglomerantes incluso sin ningún curado, o después de un curado mínimo, preferiblemente, las composiciones se calientan para proporcionar un aglomerante curado.

Para cada composición descrita en la presente patente, existe una realización adjunta en la que la composición acuosa es una composición aglomerante y en la que la composición está presente en un material o producto compuesto. Tal como se define en la presente patente, el término “material compuesto” hace referencia a materiales que comprenden: (a) un material de sustrato seleccionado de fibras, cinta de fibras, chips, materia particulada, películas, láminas, y combinaciones de los mismos; y (b) la composición aglomerante de la realización descrita.

Por tanto, en otro aspecto, la invención proporciona un material compuesto que comprende: (a) un material de sustrato seleccionado de fibras, una cinta de fibras, chips, materia particulada, películas, láminas y combinaciones de los mismos; y (b) una composición de aglomerante curado obtenido de una composición acuosa que comprende, como porcentaje en peso de sólidos: (i) de 25% a 87% de uno o más carbohidratos seleccionados del grupo que consiste en: un monosacárido, un disacárido, un polisacárido, o un derivado de los mismos, en donde el monosacárido, disacárido, polisacárido, o derivado de los mismos comprende al menos 30% de dextrosa; (ii) al menos 8% de una o más sales, cuya sal es una sal de amonio de un ácido inorgánico; y (iii) de 5% a 50% de uno o más polímeros de emulsión.

Tal como se utiliza en la presente patente, el término “alquilo” hace referencia a cualquier grupo que tiene uno o más átomos de carbono, donde el grupo alquilo incluye grupos n-alquilo, s-alquilo, i-alquilo, t-alquilo o alifáticos cíclicos que contienen una o más estructuras de anillo de 5, 6 o siete miembros.

Tal como se utiliza en la presente patente, el término “amonio” incluye, pero no se limita a, $^{+}NH_4$, $^{+}NH_3R^1$, $^{+}NH_2R^1R^2$, donde R^1 y R^2 se seleccionan cada uno independientemente, y donde R^1 y R^2 se seleccionan de alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, heterociclilo, arilo, y heteroarilo. Es decir, el término “amonio” incluye “alquilamonio”.

Tal como se utiliza en la presente patente, el término “acuoso” o “disolvente acuoso” incluye agua y mezclas compuestas sustancialmente de agua y disolventes miscibles en agua.

Tal como se utiliza en la presente patente, “% en peso” o “porcentaje en peso” hace referencia al porcentaje en peso en base a los sólidos.

Tal como se utiliza en la presente patente, “en base al peso total de sólidos del aglomerante” o “porcentaje en peso de los sólidos totales en el aglomerante” hace referencia a las cantidades en peso de cualquier ingrediente determinado en comparación con la cantidad total en peso de todos los ingredientes sin agua en el aglomerante (p. ej., un carbohidrato o carbohidratos, una sal o sales de ácido inorgánico, una sal o sales de ácido de Lewis, un copolímero o copolímeros de emulsión, y similares). Las composiciones aglomerantes de esta invención pueden ser acuosas o secas (donde se añade agua opcionalmente previamente a su aplicación a un sustrato).

Tal como se utiliza en la presente patente, el término “polímero” incluye el término “copolímero”, y, a menos que se indique de otro modo, el término “copolímero” hace referencia a polímeros realizados a partir de cualquiera dos o más monómeros diferentes, incluyendo, por ejemplo, terpolímeros, pentapolímeros, homopolímeros funcionalizados después de su polimerización, de manera que dos o más grupos funcionales diferentes estén presentes en el copolímero, copolímeros de bloque, copolímeros segmentados, copolímeros de injerto producto, y cualquier mezcla o combinación de los mismos. (Co)polímero significa homopolímero o copolímero.

Tal como se utiliza en la presente patente, el término “polímero de emulsión” hace referencia a un polímero que ha sido preparado por polimerización en emulsión.

Tal como se utiliza en la presente patente, el término “composición libre de formaldehído” hace referencia a composiciones sustancialmente libres de formaldehído añadido, y que no liberan formaldehído sustancial como resultado del secado y/o curado. Preferiblemente, el aglomerante o el material que incorpora el aglomerante libera menos de 10 ppm de formaldehído, más preferiblemente menos de 1 ppm de formaldehído, como resultado del secado y/o curado del aglomerante (10 ppm o 1 ppm en base al peso de la muestra que se está midiendo para determinar la liberación de formaldehído).

A menos que se indique de otro modo, cualquier término que contenga paréntesis hace referencia, alternativamente, al término global, como si no hubiera presente ningún paréntesis, y al término sin ello contenido en el paréntesis, y

combinaciones de cada alternativa. Por tanto, tal como se utiliza en la presente patente, el término "(met)acrilato" significa acrilato, metacrilato, y mezclas de los mismos y el término "(met)acrílico utilizado en la presente patente significa acrílico, metacrílico, y mezclas de los mismos. De igual manera, el término "(poli)sacárido" abarca, como alternativa, polisacárido, o el término genérico "sacárido" (este último que puede incluir un polisacárido, un monosacárido o un disacárido), o mezclas de los mismos.

Tal como se utiliza en la presente patente, los términos "(C3-C12)-" o "(C3-C6)-" y similares hacen referencia a compuestos orgánicos o partes estructurales de compuestos orgánicos que contienen 3 a 12 átomos de carbono y de 3 a 6 átomos de carbono, respectivamente.

Las formas en singular "un", "una" y "el/la" incluyen los referentes en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A menos que se defina de otro modo, los términos técnicos y científicos utilizados en la presente patente tienen el mismo significado que el que se entiende comúnmente por un experto en la técnica. Los criterios de valoración de todos los intervalos dirigidos al mismo componente o propiedad incluyen el criterio de valoración y son combinables independientemente.

Tal como se utiliza en la presente patente, a menos que se indique de otro modo, la expresión "temperatura de transición vítrea" o "Tg" hace referencia a una Tg medida, determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), utilizando una velocidad de calentamiento de 10ºC / minuto, tomando el punto medio en el flujo de calor contra la transición de temperatura como el valor de la Tg.

A menos que se indique de otro modo, las condiciones de temperatura y presión son la temperatura ambiente y la presión estándar, también denominadas "condiciones ambiente". Las composiciones pueden secarse bajo condiciones distintas a las condiciones ambiente.

Tal como se utiliza en la presente patente, a menos que se indique de otro modo, la expresión "peso molecular" hace referencia al peso molecular medio de un polímero, según se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC). La cromatografía de permeación en gel, conocida de otro modo como cromatografía de exclusión por tamaños, en realidad separa los miembros de cadenas poliméricas de acuerdo con su tamaño hidrodinámico en solución, en lugar de por su peso molar. El sistema se calibra a continuación con estándares de peso molecular y composición conocidos para correlacionar el tiempo de elución con el peso molecular. Las técnicas de GPC se discuten en detalle en Modern Size Exclusion Chromatography, W. W. Yau, J. J Kirkland, D. D. Bly; Wiley-Interscience, 1979, y en A Guide to Materials Characterization and ChemicalAnalysis, J. P. Sibilia; VCH, 1988, p. 81-84.

La información del peso molecular para una muestra de bajo peso molecular (p. ej., 10.000), puede determinarse de forma más precisa mediante técnicas tales como espectrometría de masas o técnicas de dispersión de luz, tal como se conoce en la técnica. En la presente patente, pesos moleculares más bajos, tales como los polisacáridos, se determinan por cromatografía de permeación en gel por dispersión con luz láser.

La composición aglomerante acuosa de la presente invención comprende al menos un carbohidrato. El término carbohidrato hace referencia a compuestos polihidroxilados, muchos de los cuales contienen grupos aldehídicos o cetónicos o producen dichos grupos por hidrólisis. Los carbohidratos simples se denominan azúcares o sacáridos. Los azúcares hacen referencia a monosacáridos, disacáridos, o polisacáridos, dependiendo del número de unidades de azúcar enlazadas entre sí. Los monosacáridos consisten, habitualmente, en cinco o seis átomos de carbono y se denominan pentosas y hexosas, respectivamente. Si el monosacárido contiene un aldehído se denomina aldosa; si contiene una cetona, se denomina cetosa. La composición aglomerante acuosa puede comprender uno o más monosacáridos, o disacáridos o polisacáridos, o un producto de degradación del mismo. El componente puede ser un monosacárido en su forma aldosa o cetosa, incluyendo una triosa, una tetrosa, una pentosa, una hexosa o una heptosa; o un disacárido; o un polisacárido; o combinaciones de las mismas. Se considera que el gliceraldehído y la dihidroxiacetona son los azúcares aldotriosa y cetotriosa, respectivamente. Ejemplos de azúcares aldotetrosa incluyen eritrosa y treosa; y azúcares cetotetrosa incluyen eritrulosa. Los azúcares aldopentosa incluyen ribosa, arabinosa, xilosa, y lixosa; y los azúcares cetopentosa inclyen ribulosa, arabulosa, xilulosa, y lixulosa. Ejemplos de azúcares aldohexosa incluyen glucosa (por ejemplo, dextrosa), manosa, galactosa, alosa, altrosa, talosa, gulosa, e idosa; y los azúcares cetohexosa incluyen fructosa, psicosa, sorbosa, y tagatosa. Los azúcares cetoheptosa incluyen sedoheptulosa. Otros esteroisómeros o isómeros ópticos naturales o sintéticos de dichos carbohidratos pueden también ser útiles como el componente carbohidrato de la composición aglomerante acuosa. De forma similar, los polisacáridos (incluyendo los disacáridos) pueden encontrar uso en las composiciones aglomerantes acuosas, por ejemplo, sacarosa, lactosa, maltosa, almidón y celulosa. Un número de azúcares o jarabes de azúcar en polvo o granulados, incluyendo jarabe de maíz, jarabe de maíz con alto contenido en fructosa, y similares, pueden actuar como fuentes del componente carbohidrato de la composición aglomerante acuosa.

El componente carbohidrato de la composición aglomerante acuosa puede ser sustituido opcionalmente, por ejemplo, con grupos hidroxi, halo, alquilo, alcoxi, u otros grupos sustituyentes.

Polisacáridos de mayor peso molecular que pueden ser útiles en el aglomerante de esta invención incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste en almidón, celulosa, gomas tales como guar o xantana, alginatos, chitosán,

pectina, gellan y modificaciones o derivados de las mismas que se proporcionan por eterificación, esterificación, hidrólisis ácida, dextrinización, oxidación o tratamiento enzimático. Dichos polisacáridos pueden derivarse de productos naturales, incluyendo fuentes vegetales, animales y microbianas. Los almidones de polisacáridos incluyen almidones de maíz o mijo, maíz de cera, maíz con alto contenido en amilosa, patata, tapioca y trigo. Otros almidones incluyen variedades de arroz, arroz glutinoso, guisante, sagú, avena, cebada, centeno, amaranto, boniato, y almidones híbridos disponibles a partir de fitogenétical convencional, p. ej. almidones con alto contenido en amilosa híbridos que tienen un contenido del 40% o más de amilosa, tal como almidón de maíz con alto contenido en amilosa. Pueden también ser útiles los almidones modificados genéticamente, tales como los almidones de patata con alto contenido en amilosa y de amilopectina y patata.

Los polisacáridos pueden ser modificados o derivados, tal como por eterificación, esterificación, hidrólisis ácida, dextrinización, oxidación o tratamiento enzimático (p. ej., con alfa-amilasa, beta-amilasa, pululanasa, isoamilasa, o glucoamilasa), o modificados por bioingeniería.

El polisacárido utilizado en esta composición aglomerante de la invención puede tener un peso molecular medio de más de 10.000, o mayor que 100.000 (p. ej. tan elevado como 1.000.000 o incluso tan elevado como 10.000.000). Sin embargo, se prefieren (poli)sacáridos con un peso molecular más bajo; el (poli)sacárido preferiblemente tiene un peso molecular medio de menos de 10.000, o, incluso, menos que 1.000. En una realización, el (poli)sacárido preferiblemente tiene un peso molecular de menos de 500. El peso molecular medio del (poli)sacárido se mide utilizando cromatografía de permeación en gel con difusión de luz láser.

Por tanto, de forma más preferible, el (pol)sacárido es un monosacárido o disacárido. Se ha observado que la dextrosa es particularmente adecuada. En un ejemplo de realización, un jarabe de alto contenido en dextrosa (mayor que el 30% de dextrosa) se utiliza como el componente carbohidrato. En dichos jarabes, cuanto mayor es el contenido de dextrosa, mejor; los jarabes con 97% o más de contenido en dextrosa se encuentran disponibles en el mercado, por ejemplo el jarabe de maíz ADM 97/71, de Archer Daniels Midland Company (Decatur, Illinois, USA).

Preferiblemente, el carbohidrato debería ser lo suficientemente no volátil para maximizar su capacidad para permanecer en la composición aglomerante durante el calentamiento o curado de la misma.

El (poli)sacárido comprende de 25%, o de 50%, o de 60%, hasta 87%, en peso de sólidos, como porcentaje de sólidos totales en el aglomerante; preferiblemente el (poli)sacárido comprende de 70%, o de 75%, o de 80%, hasta 85%, o hasta 80% en peso de sólidos como un porcentaje de los sólidos totales en el aglomerante; y más preferiblemente de 75-85%, o 80-85%.

La composición aglomerante acuosa comprende al menos una sal de amonio de un ácido inorgánico, por ejemplo, sales de amonio de ácido sulfúrico, o ácido nítrico, o ácido clorhídrico, o ácido fosfórico, o ácido fosforoso entre otros. Dichas sales pueden ser mono-básicas, o dibásicas, o polibásicas dependiendo del ácido. Por ejemplo, el ácido fosfórico (H_3PO_4) tiene potencialmente tres protones ácidos. Por tanto, por ejemplo, fosfato de amonio monobásico, (NH4)H2PO4, fosfato de amonio dibásico, (NH4)2HPO4, y fosfato de amonio tribásico, (NH4)3PO4, pueden encontrar uso en la composición aglomerante de esta invención. Las sales de amonio mezcladas de ácido fosfórico también se contemplan, tal como fosfato sódico amónico, $(NH_4)_2NaPO_4$, y hidrógenofosfato sódico amónico $Na(NH_4)HPO_4$; además de sales de amonio de ácido túngstico, tal como tungstato de amonio, para y meta. Además, puede utilizarse también polifosfato de amonio. Otras sales de amonio adecuadas incluyen nitrato de amonio, sulfato de amonio, y cloruro de amonio. Tal como se ha discutido anteriormente, el término “amonio” incluye “alquilamonio”. Preferiblemente, la composición aglomerante acuosa está a un pH alcalino (un pH de 7 o mayor), lo que minimiza la corrosión de cualquier equipo de mezclado o almacenamiento o procesamiento. En una realización, el pH de la composición aglomerante acuosa es menor que o igual a aproximadamente 10.

Preferiblemente, la sal de amonio se encuentra presente a un nivel de 10%, o de 15%, hasta un nivel de 30%; y, lo más preferiblemente, se encuentra a un nivel de 15% hasta 20% en base a los sólidos, como porcentaje de los sólidos totales en el aglomerante.

Los ácidos de Lewis útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, titanatos y circonatos tales como titanatos y circonatos comercializados por DuPont bajo el nombre comercial Tyzor, por ejemplo, pero sin limitarse a, tipos de Tyzor solube en agua tales como Tyzor™ LA, Tyzor™ 131, Tyzor™ 217, y Tyzor™ 218; dibutiltindilaurato, otras sales orgánicas de estaño, sales inorgánicas de estaño tales como cloruro de estaño (IV) y correspondientes sulfatos o nitratos; $Al_2(SO_4)_3.xH_2O$, $MgCl_2.6H_2O$, $AlK(SO_4)_2.10H_2O$, $Al_2Zn(SO_4)_4$, y ácidos de Lewis que tienen la fórmula MX_n en donde M es un metal, X es un átomo de halógeno o un radical inorgánico o un anión (incluyendo radicales poliatómicos o aniones, tales como sulfato, nitrato, y similares), y n es un número entero de 1 a 5, tal como BX3, AlX3, FeX3, GaX3, SbX3, SnX4, AsX5, ZnX2, y HgX2. Puede también utilizarse una combinación de catalizadores de ácido de Lewis. Preferiblemente, el ácido de Lewis es soluble en agua (con una solubilidad en agua de más de 1 gramo por litro). Preferiblemente, el catalizador de ácido de Lewis se selecciona del grupo que consiste en: sulfatos, nitratos, haluros, citratos, lactatos, y gluconatos de zinc, aluminio, circonio, hierro, magnesio, estaño, titanio y boro; y sus sales metálicas mezcladas; sales o compuestos orgánicos de estaño; y titanatos o circonatos de alcoholes o ácidos (poli)carboxílicos.

El ácido de Lewis puede estar presente a un nivel de 2-15 por ciento en peso en base a los sólidos, como un porcentaje de los sólidos totales en el aglomerante. Preferiblemente, el ácido de Lewis está presente en un nivel de 3%, o de 5%, hasta un nivel de 15%, o hasta 12%, o hasta 6%; y, lo más preferiblemente, está a un nivel de 5% hasta 10% en base a los sólidos, como un porcentaje de los sólidos totales en el aglomerante.

Los aglomerantes a base de carbohidratos, cuando se curan, pueden encontrar uso, por ejemplo, en aplicaciones de lana mineral tales como en aislamiento de fibra de vidrio y lana de roca, y paneles acústicos. Para otras aplicaciones, tales como aquellas en las que los aglomerantes rígidos no son adecuados, por ejemplo, en mantas de fibra de vidrio o poliéster de poco grosor que van a utilizarse en cubiertas, la manta se mantiene unida con un aglomerante, tal como un (co)polímero de látex, que permita que la manta se flexione sustancialmente después de que el aglomerante se cure, para permitir que la manta sea procesada adicionalmente (p. ej., para convertir la manta en un material para cubiertas), y permitir que el producto final que contiene la manta se flexione bien durante su uso. Por ejemplo, en mantas para cubiertas, el producto para cubierta final puede impregnarse o colocarse en capas con materiales asfálticos, y el producto para cubiertas resultante mantiene la flexibilidad para permitir que conforme el tejado (p. ej., doblarse sobre los bordes y hacia las limahoyas), y para permitir que el material de cubiertas se expanda y se contraiga con las fluctuaciones de temperatura, sin que la propia manta se fracture porque sea demasiado frágil y pierda flexibilidad. Otras aplicaciones en las que son útiles los aglomerantes libres de formaldehido que son “flexibles”, a este respecto, incluyen papel, productos celulósicos, poliéster, mantas de fibra de vidrio y un velo de fibra de vidrio. Dichos sustratos se utilizan en una variedad de aplicaciones, incluyendo capas base para pavimentos, medios de filtración, y productos de construcción.

La composición aglomerante acuosa comprende adicionalmente un copolímero de emulsión acuoso para proporcionar una mayor flexibilidad y elasticidad tanto para el aglomerante como para el producto termoendurecible curado. El copolímero de emulsión utilizado en el aglomerante de esta realización de la invención puede incluir, como unidades copolimerizadas, un monómero de carboxi que lleva un grupo de ácido carboxílico, un grupo anhidro, o una sal del mismo o un grupo hidroxilo, tal como ácido (met)acrílico e hidroxietil(met)acrilato. Por ejemplo, el copolímero de emulsión puede ser un polímero de alto contenido en ácido, un polímero de bajo contenido en ácido, o puede no comprender ningún monómero ácido, dependiendo del equilibrio de la propiedad deseada del aglomerante resultante. Por ejemplo, un polímero de alto contenido en ácido puede comprender de 5% a 40%, o 5% a 30%, o 10% a 20% en peso en base al peso de los sólidos del copolímero de emulsión, del monómero de carboxi que lleva un grupo de ácido carboxílico, un grupo anhidro, o una sal del mismo, tal como ácido (met)acrílico; un polímero de bajo contenido en ácido puede comprender de 1% a 5%, o 1% a 3%, en peso en base al peso de los sólidos de copolímero de emulsión, del monómero de carboxi que lleva un grupo ácido carboxílico, un grupo anhidro, o una sal del mismo. Los monómeros de ácido carboxílico etilénicamente insaturados incluyen, por ejemplo, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metil maleico, ácido itacónico, ácido 2-metil itacónico, ácido a,b-metilenglutárico, maleatos de monoalquilo, y fumaratos de monoalquilo; anhídridos etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido acrílico, y anhídrido metacrílico; y sales de los mismos. El ácido acrílico es el monómero de carboxi preferido.

Los co-monómeros etilénicamente insaturados útiles en el copolímero de emulsión incluyen monómeros de éster (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, decil(met)acrilato, isodecil(met)acrilato, hidroxietil(met)acrilato, e hidroxipropil(met)acrilato; (met)acrilamida o (met)acrilamidas sustituidas; estireno o estirenos sustituidos; butadieno; acetato de vinilo y otros ésteres de vinilo; acrilonitrilo o metacrilonitrilo; y similares. Se ha observado que el látex de estireno-acrílico o el látex completamente acrílico son muy apropiados para los requerimientos de rendimiento de los productos finales establecidos como objetivo.

En una realización, el copolímero de emulsión de látex de esta invención comprende uno o más monómeros copolimerizados multi-etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, metacrilato de alilo (ALMA), acrilato de alilo, ftalato de dialilo, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de 1,2-etilenglicol, diacrilato 1,6-hexanodiol, butadieno, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y divinilbenceno. De estos, se prefieren ALMA, divinilbenceno (DVB), ftalato de dialilo, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, y diacrilato de 1,6-hexanodiol. ALMA es el de mayor preferencia. El monómero multi-etilénicamente insaturado puede ser empleado de manera efectiva a niveles tan bajos como 0,1% en peso en base al peso del copolímero, preferiblemente de 0,1 a 10%, o 0,1 a 5%, más preferiblemente de 0,1 a 4%, o 0,2 a 4%, y lo más preferiblemente de 0,1 a 2%, o 0,2 a 2%, o 0,25 a 2%, o 1,0 a 2%, en peso en base al peso del copolímero.

Agentes de transferencia de cadenas tales como mecaptanos, polimercaptanos, y compuestos de halógeno pueden utilizarse en la mezcla de polimerización para moderar el peso molecular de la composición de copolímero. Generalmente, puede utilizarse de 0% a 10% en peso, en base al peso del copolímero de emulsión, de mercaptanos de alquilo C_4-C_{20}, ácido mercaptopropiónico, o ésteres de ácido mercaptopropiónico. Preferiblemente, el copolímero de emulsión utilizado en esta invención tiene una Tg de 0-35ºC, preferiblemente 5-20ºC, para sustratos no tratados que tienen una elongación inherente de más de 5%, tal como poliéster de filamento continuo; y de 35-70ºC para sustratos no tratados que tienen una elongación inherente de menos de 5%, tal como una manta de fibra de vidrio, según se mide por calorimetría diferencial de barrido por el estándar ASTM 3418/82, temperatura de punto medio; calibración celular utilizando como referencia el indio para la temperatura y entalpía.

El copolímero de emulsión utilizado en esta invención tiene un peso molecular medio de 5.000 a 2.000.000, preferiblemente de 20.000 a 1.000.000. Para aplicaciones que requieren un alto rendimiento a temperaturas elevadas, el copolímero de emulsión tiene más preferiblemente un peso molecular medio de 100.000 a 1.000.000, sin embargo, para algunas aplicaciones a temperatura ambiente, el peso molecular es más preferiblemente de 30.000 a 600.000.

El polímero de emulsión puede estar presente en la composición en una cantidad de 5% o de 10%, hasta 50%, o hasta 30% en peso de sólidos, como porcentaje del peso total de los sólidos en el aglomerante, preferiblemente de 10% a 25%, o, más preferiblemente, de 10% a 20%.

En una realización preferida adecuada para aglomerantes flexibles, la composición de aglomerante acuosa además comprende, aproximadamente, 10-20% en peso, en base al peso total de los sólidos del aglomerante, de un polímero de emulsión acrílico o acrílico de estireno.

El aglomerante de esta invención puede contener, además, componentes de tratamiento convencional tales como, por ejemplo, emulsionantes; pigmentos; rellenos o extensores, tales como arcillas y talcos; adyuvantes anti-migración; agentes de curado; coalescentes; tensioactivos, en particular tensioactivos no-iónicos; agentes dispersantes; agentes de eliminación de polvo con aceite mineral; biocidas; plastificantes; organosilanos; agentes anti-espumantes tales como dimeticonas y poli(dimeticonas) emulsionadas, aceites de silicona y no iónicos etoxilados; inhibidores de la corrosión, tales tioureas, oxalatos, y cromatos; colorantes; agentes antiestáticos; lubricantes; ceras; antioxidantes; agentes de acoplamiento tales como silanos, en particular Silquest™ A-187 (fabricado por GE Silicones-OSi Specialties, situada en Wilton CT); otros amino silanos; epoxi-silanos, vinil silanos y silanos hidrófobos. Otros aditivos pueden incluir polímeros que no son los de la presente invención; y agentes impermeabilizantes tales como siliconas y polímeros de emulsión, en particular polímeros de emulsión hidrófobos que contienen, como unidades copolimerizadas, más del 30% en peso, en base al peso de los sólidos de los polímeros de emulsión, de monómeros acrílicos etilénicamente insaturados que contienen un grupo alquilo C5 o mayor.

Adicionalmente, esta invención incluye métodos para tratar sustratos que comprenden:

Formar la banda de fibras húmeda no curada, y preferiblemente transferida a un tamiz móvil que se desplaza a través de una estación de aplicación de aglomerante, donde el aglomerante acuoso de la invención se aplica a la manta. El aglomerante puede ser aplicado a la estructura por cualquier medio adecuado incluyendo, por ejemplo, aplicación por pulverización con aire o sin aire, impregnación, saturación, recubrimiento por rodillos, recubrimiento por cortina, deposición en batidor, coagulación o inmersión y escurrido, y el velo resultante aglomerado húmedo saturado que se encuentra colocado sobre una malla o tamiz de soporte se hace pasar por una o más cajas de vacío para retirar suficiente aglomerante para lograr el contenido deseado de aglomerante en la manta. El nivel del aglomerante en las mantas de la invención puede encontrarse en un intervalo de 5 o de 10 a 35 por ciento en peso de la manta seca terminada, preferiblemente 12 a 30 por ciento en peso y más preferiblemente de 15 a 25 por ciento en peso, tal como 20+/-3 por ciento en peso. La composición de aglomerante es curable por aplicación de calor, es decir, la composición de aglomerante es una composición termoendurecible.

Los aglomerantes de esta invención son útiles para unir velos no tejidos, entre otras cosas. La expresión “Velo o velos no tejidos” hace referencia a cualquier artículo o forma a modo de lámina realizada a partir de fibras naturales y/o sintéticas en donde las fibras se alinean en un orden aleatorio o semi-aleatorio (es decir, sin un orden deliberado). Un experto en la técnica entiende que la formación de algún tipo de orden ocurre durante el proceso de formación del velo (principalmente en la dirección de la máquina); sin embargo, éste es completamente diferente del orden obtenido de los procesos de tejedura o tejedura de punto tradicionales. Las fibras adecuadas para su utilización en la formación del velo incluyen, pero no se limitan a, fibra de vidrio, celulosa, celulosa modificada (acetato de celulosa), algodón, poliésteres, rayón, poliacrilonitrilo (PAN), ácido poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL), poliolefinas y fibra bicompuesta que comprende dos o más polímeros formadores de fibras, tales como polipropileno y tereftalato de polietileno y similares. Se incluyen en la definición de velos no tejidos adecuados para su uso con esta invención, películas porosas preparadas por la acción de procesamiento químico o mecánico (p. ej., películas perforadas). También se incluyen como con utilidad para el propósito de esta invención el papel y los productos de papel. La presente invención encontrará utilidad con cualquier peso del velo no tejido y dependerá enormemente de los requerimientos de la aplicación en particular. Los procesos de fabricación para realizar velos no tejidos son bien conocidos en la técnica. Estos incluyen, por ejemplo, formación por vía húmeda, deposición por aire (por vía seca), de filamento continuo, consolidación por chorro de agua, proceso meltblown y punzonado. Los velos particularmente adecuados tendrán un peso base (es decir, el peso del velo antes de aplicar cualquier recubrimiento o tratamiento) de menos de 100 gramos por metro cuadrado (gmc). En otro aspecto los velos tendrán un peso base de menos de 20 gmc.

Los componentes de la composición no necesitan todos ser pre-mezclados antes de la aplicación del aglomerante al sustrato. Por ejemplo, uno o más componentes pueden aplicarse a un sustrato no tejido, seguido de la aplicación de los demás componentes del aglomerante de esta invención, ya sea en forma acuosa o seca. Después de su aplicación, el aglomerante puede curarse por calentamiento del no tejido recubierto a una temperatura suficiente en la que se cura sobre el sustrato.

Preferiblemente, las composiciones de aglomerante están libres de formaldehido. Para minimizar el contenido de formaldehido de la composición acuosa, se prefiere, cuando se prepara una composición curable libre de formaldehido que contiene polímeros, utilizar auxiliares y aditivos de polimerización tales como, por ejemplo, iniciadores, agentes reductores, agentes de transferencia de cadena, agentes de curado, biocidas, tensioactivos, emulsionantes, agentes de acoplamiento, agentes anti-espumantes, agentes supresores de polvo, sustancias de relleno y similares, que se encuentren en sí mismos libres de formaldehído, no generen formaldehído durante el proceso de polimerización, y no generen o emitan formaldehído durante el tratamiento de no tejidos resistentes al calor.

A la hora de secar (si se aplica en forma acuosa) y curar las composiciones curables, la duración, y la temperatura de calentamiento, afectarán a la velocidad de secado, la facilidad de procesamiento o manipulación, y el desarrollo de la propiedad del sustrato tratado. Un tratamiento de calor adecuado a 100ºC o más, y hasta 400ºC, puede mantenerse durante un periodo de 3 segundos a 15 minutos. Preferiblemente, las temperaturas del tratamiento de calor se encuentran en un intervalo de 150ºC o más; dichas temperaturas de tratamiento de calor pueden encontrarse en un intervalo de hasta 225ºC, o, más preferiblemente, hasta 200ºC o, hasta 150ºC. Cuando el sustrato contiene madera, se prefieren las temperaturas de 100ºC a 220ºC.

El secado y curado pueden realizarse en dos o más etapas distintas, si se desea. Por ejemplo, la composición curable puede ser primero calentada a temperaturas y durante unos tiempos suficientes para al menos secar parcialmente, pero no curar completamente la composición, seguido del calentamiento durante un segundo periodo de tiempo, a temperaturas más elevadas y/o durante periodos de tiempo más largos, para efectuar el curado. Dichos procedimientos, denominados “de fase B”, pueden ser utilizados para proporcionar no tejidos tratados con aglomerante, por ejemplo, en forma de rollo, que pueden ser curados más tarde, con o sin formarlos o moldearlos en una particular configuración, concurrente con el proceso de curado.

Sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, sustratos sensibles al calor, tales como madera, incluyendo, madera sólida, partículas de madera, fibras, chips, polvo fino, pasta de papel, y escamas; papel y cartón; textiles, incluyendo algodón, tejido crudo, lana y textiles sintéticos del poliéster, rayón o nailon, y fibras superabsorbentes; fibras vegetales, tales como yute, sisal, lino, algodón y fibras animales; además de sustratos resistentes al calor, tales como metal; plástico; fibras, tales como fibras de vidrio y minerales, fibras aramidas, fibras cerámicas, fibras metálicas, fibras de carbono, fibras de poliimida, y tejidos no tejidos y tejidos realizados de las mismas. Los no tejidos resistentes al calor pueden contener fibras que no son en sí mismas resistentes al calor tales como, por ejemplo, fibras de poliéster, fibras de rayón, fibras de nailon, y fibras superabsorbentes, en cuanto a o en cantidades tales que no afecten materialmente de forma adversa al rendimiento del sustrato.

Los tejidos no tejidos están compuestos de fibras que pueden ser consolidadas en su totalidad o en parte por medios mecánicos tales como, por ejemplo, por entrelazado causado por punzonado, por un proceso de deposición por aire, y por un proceso de formación por vía húmeda; por medios químicos tales como, por ejemplo, tratamiento con un aglomerante polimérico; o por una combinación de medios mecánicos y químicos antes, durante, o después de la formación de tejidos no tejidos. Algunos tejidos no tejidos se utilizan a temperaturas más elevadas que la temperatura ambiente, tal como, por ejemplo, tejidos no tejidos que contienen fibra de vidrio que están impregnados con una composición asfáltica caliente de acuerdo con la realización de tejas de madera para cubiertas o material de tela asfáltica. Cuando un tejido no tejido se pone en contacto con una composición asfáltica caliente a temperaturas de 150ºC a 250ºC, el tejido no tejido puede combarse, contraerse, o deformarse de otro modo. Por lo tanto, los tejidos no tejidos que incorporan una composición curable deberían mantener sustancialmente las propiedades aportadas por la composición acuosa curada tales como, por ejemplo, resistencia a la tracción. Además, la composición curada no debería quitar mérito, sustancialmente, a las características esenciales del tejido no tejido, tal como sería el caso, por ejemplo, si la composición curada fuera demasiado rígida o quebradiza o se volviera pegajosa bajo condiciones de procesamiento.

EJEMPLOS

Estos ejemplos se utilizan para ilustrar la invención, haciendo un resumen de composiciones de aglomerante específicas de esta invención y otras que se comparan con tales composiciones. El alcance de la invención no pretende estar limitado por estos ejemplos. Las preparaciones y los procedimientos de ensayo se realizan a temperatura ambiente y presión estándar, a menos que se indique de otro modo.

Reactivos /Abreviaturas:

Monohidrato de dextrosa, CAS# 5996-10-1 (Dex)

Lactosa, CAS# 63-42-3.

Ácido cítrico, CAS# 77-92-9 (CA)

28-30 % de Hidróxido de amonio, CAS# 1336-21-6,$NH_3.H_2O$

Sulfato de amonio, CAS# 7783-20-2, $(NH_4)_2SO_4$

Fosfato de amonio monobásico, CAS# 7722-76-1, $(NH_4)H_2PO_4$

Fosfato de amonio dibásico, CAS# 7783-28-0, $(NH_4)_2HPO_4$

Nitrato de amonio, CAS#6484-52-2, $(NH_4)NO_3$

Fosfato de sodio dibásico, CAS# 7558-79-4, Na_2HPO_4

Sulfato de zinc heptahidratado, CAS# 7446-20-0, $ZnSO_4.7H_2O$

Tyzor® LA (DuPont Company, Wilmington, DE, USA)

Clorhidrato de Hidroxilamina, CAS#5470-11-1, $(NH_4)OH$

D-Glucosamina, CAS#29031-19-4

Ejemplo 1. Papel de filtrado de microfibra de vidrio tratada y resistencia a la tracción del mismo

Se prepararon formulaciones curables acuosas de referencia, tal como se muestra en la Tabla 1. Unas hojas de papel de filtro de microfibra de vidrio (20,3 x 25,4 cm, Cat No. 1820 866, Whatman International Ltd., Maidstone, Inglaterra) se pesaron, se recubrieron por inmersión a mano completamente, se colocaros entre dos piezas de cartón y se hicieron pasar a través de un fulard a una velocidad y presión tal que la adición fue de aproximadamente un 15% en peso de aglomerante. La adición de las hojas recubiertas se determinó como el peso del aglomerante curado como un porcentaje del peso del papel de filtro. Cada hoja se secó en un horno Mathis ajustado a 90ºC durante 90 segundos y se curó en otro horno Mathis en tiempos y temperatura específicos.

Las hojas curadas se cortaron en catorce tiras de 2,54 cm (1 pulgada) (en la dirección transversal de la máquina) por 10 cm (4 pulgadas) (en la dirección de la máquina), y se sometieron a ensayo para determinar la resistencia a la tracción en la dirección de la máquina, en una máquina para ensayos de tracción. La separación de sujeción era de 5 cm (2 pulgadas) y la velocidad de tracción fue de 5 cm/minuto (2 pulgadas/minuto) y la sensibilidad fue de 4,5 kg (10 lb). Tanto los datos de tracción por vía seca y húmeda-caliente descritos es la media de la fuerza de pico medida durante la realización del ensayo de siete tiras de ensayo. Las tiras se sometieron a ensayo “como están” (tracción en seco) o inmediatamente después de una inmersión de 30 minutos en agua a 85ºC. La Tabla 2 presenta datos de tracción por vía húmeda-caliente y la Tabla 4 presenta el porcentaje de retención de la tracción que se define como la (tracción húmeda-caliente/tracción seca) x 100%, tal como se describe a menudo en la industria.

Ejemplo 2. Desarrollo temprano de la fuerza de composiciones termoendurecibles

La Tabla 1, a continuación, presenta los componentes de la formulación, en gramos, para algunas composiciones de aglomerante acuosas representativas que no son de acuerdo con la invención.

Tabla 1: componentes de la formulación, en gramos (g.), excluyendo agua

Muestra	Dex (g.)	CA (g.)	NH3H2O (g.)	Componentes adicionales (g.)
Comp. A1	20,00	-------	-------	--------
Comp. A2	15,00	2,73	2,42	--------
Comp. A3	20,00			6,00 Na_2HPO_4
Comp. A4	20,00			5,2 Tyzor™ LA
Ej. A1	20,00	------		6,00 $(NH_4)_2SO_4$
Ej. A2	20,00	------		6,00 $(NH_4)H_2PO_4$
Ej. A3	20,00	------		6,00 $(NH_4)_2SO_4$ + 4,63 $ZnSO_4$
Ej. A4	20,00			6,00 $(NH_4)_2HPO_4$ + 5,2 Tyzor™ LA
Ej. A5	---------	------		23,0 ADM 36/43 Jarabe de maiz[1] + 6,00 $(NH_4)H_2PO_4$
Ej. A6	---------	------		23,0 ADM 97/71 Jarabe de maiz[1] + 6,00 $(NH_4)_2HPO_4$

Ej. A7	20,00			3,0 $(NH_4)_2HPO_4$
Ej. A8	20,00			1,5 $(NH_4)_2HPO_4$
Comp. A5	20,00	------		1,10 $(NH_4)_2HPO_4$

1. El Jarabe de maíz es ADM 36/43 (Archer Daniels Midland Company, Decatur, Illinois, USA), comprende un 36% de dextrosa y tiene un contenido en sólidos del 80%.

2. Tyzor™ LA (DuPont Chemicals, Wilmington, DE, USA), un Titanato de ácido láctico; suministrado como una solución de 50% en sólidos.

Para cada muestra, ejemplos de referencia Ej. A1-8 y ejemplos comparativos Comp. A1-A5, los componentes de la formulación simplemente se mezclaron en una solución acuosa utilizando un agitador de sobremesa. El aglomerante se aplicó y se curó en hojas de papel de filtro de microfibra de vidrio, tal como se describe en el Ejemplo 1 (anterior), y a continuación se sometieron a ensayo para determinar sus propiedades de tracción en húmedo y en caliente (Tabla 2 a continuación). La adición de aglomerante fue de aproximadamente 15%. Los aglomerantes a base de azúcares a menudo tienen propiedades de resistencia a la tracción en seco aceptables, sin embargo, la naturaleza soluble de los azúcares compromete invariablemente las propiedades de tracción en húmedo y en caliente de estos sistemas, cuyas propiedades se consideran importantes.

Tabla 2: Tracción (lb.) en húmedo y en caliente tras curado a 190ºC

Muestra	Curado de 30 segundos	Curado de 60 segundos
Comp. A1	0	0
Comp. A2	0	1,5
Comp. A3	0	0
Comp. A4	0	0
Ej. A1	2,6	2,3
Ej. A2	6,4	5,6
Ej. A3	4,7	5,0
Ej. A4	4,4	5,7
Ej. A5	0	2,2
Ej. A6	4,2	4,1
Ej. A7	3,0	3,7
Ej. A8	0	2,5
Comp. A5	0	0

Los datos en la Tabla 2 indican que las formulaciones que comprenden sacáridos y sales de amonio de ácidos inorgánicos (por ejemplo, Ej. A1 y Ej. A2) curan más rápidamente y tiene mayor resistencia mecánica que una formulación que comprende un sacárido y la sal de amonio de un ácido orgánico, tal como ácido cítrico (ver, por ejemplo, Comp. A2). La adición de un ácido de Lewis, tal como sulfato de zinc, puede mejorar adicionalmente la velocidad de curado y la resistencia resultante (ver, por ejemplo, Ej. A3 versus Ej. A1).

La muestra Comp. A5 muestra que el uso de una menor cantidad (~6%) de fosfato de amonio monobásico en la composición aglomerante no produce un producto curado con cualquier resistencia a la tracción significativa. Parece que la sal de amonio del ácido inorgánico no funciona como catalizador.

No mostrada en la tabla, se hizo seguimiento también de la cinética de curado mediante Análisis mecánico dinámico (DMA). El grado de reticulación fue evaluado por DMA (de 30ºC a 250ºC, incrementos de 4ºC/min). La reacción de reticulación (y por tanto el curado) ocurre durante el aumento de temperatura, que se manifiesta por un aumento significativo en el módulo de tracción de la memoria dinámica, E' (véase, por ejemplo, L.E. Nielsen and RF. Landel, *Mechanical Properties of Polymers and Composites, 2nd edn., Marcel Dekker, 1994*). Por tanto, las gráficas de DMA

del Módulo, E' (GPa) vs. Temperatura (ºC) mostraron un marcado gradiente ascendente, comenzando en la temperatura correspondiente a la aparición del curado, y moviéndose hasta un nuevo máximo, tomado como la temperatura de curado final. La composición comparativa Comp. A2 (dextrosa + ácido cítrico + hidróxido de amonio) muestra una temperatura de inicio de 152ºC y un curado final a 170ºC. Por otro lado, las composiciones de dextrosa con fosfato de amonio monobásico (33%), o con fosfato de amonio dibásico (16%), muestran ambas una temperatura de inicio de aproximadamente 137ºC y una temperatura de curado final a aproximadamente 152ºC, lo que muestra que el curado puede lograrse antes y a un consumo de energía inferior.

Ejemplos adicionales de formulaciones aglomerantes acuosas que no son de acuerdo con la invención se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Componentes de la formulación en gramos (g.), excluyendo agua

Denominación	Dex (g.)	CA (g.)	NH_3H_2O (g.)	Componentes adicionales (g.)
Comp. B1	110,0	20,0	17,7	-----
Comp. B2	-----	-----	-----	20,0 Lactosa
Ej. B1	20,0	-----	-----	6,0 $(NH_4)H_2PO_4$.
Ej. B2	20,0	-----	-----	6,0 $(NH_4)_2HPO_4$.
Ej. B3				6,0 $(NH_4)H_2PO_4$ + 20,0 Lactosa
Ej. B4	20,0	-----	-----	6,0 $(NH_4)H_2PO_4$ + 5,2 Tyzor® LA
Ej. B5	20,0	-----	-----	6,0 $(NH_4)H_2PO_4$ + 2,5 $Al(NO_3)_3.9H_2O$

La Tabla 4 detalla el porcentaje de retención de tracción, que se define como la (tracción en húmedo-caliente/tracción en seco) x 100%, para hojas curadas con estas formulaciones aglomerantes (15% de aglomerante adicional).

Tabla 4: porcentaje de retención de tracción

Denominación	% Retención de tracción (30 segundos de curado a 190ºC)
Comp. B1	0
Comp. B2	0
Ej. B1	28
Ej. B2	32
Ej. B3	24
Ej. B4	52
Ej. B5	37

La Tabla 4, de forma similar a la Tabla 2, muestra que las formulaciones que comprenden sacáridos y sales de amonio de ácidos inorgánicos (muestras, Ej. B1-B5) muestran un mejor curado rápido y desarrollo de resistencia mecánica que una formulación que comprende un sacárido y la sal de amonio de un ácido orgánico que comprende grupos de ácido carboxílico (véase, por ejemplo, Comp. B1). Más aún, un ácido de Lewis acelera el curado y mejora las propiedades mecánicas de las formulaciones que comprenden un sacárido y la sal de amonio de un ácido inorgánico, tal como se muestra, por ejemplo, por la comparación del Ej. B4 y Ej. B2.

Ejemplo 3. Evaluación de amino azúcares como aglomerantes termoendurecibles

Este ejemplo explora el uso de sulfato de glucosamina disponible en el mercado como un aglomerante termoendurecible. También explora el uso de dextrosa más hidroxilamina como un aglomerante termoendurecible. Se muestran formulaciones representativas en la Tabla 5, a continuación.

Tabla 5. Formulaciones, en gramos (g), excluyendo agua

Muestra	Dex	Sulfato de glucosamina (Mw=228,2)	CA	NH_4OH	$ZnSO_4.7H_2O$	$(NH_4)_2SO_4$	Otros
Comp. C1	20,0	------	------	------			
Comp. C2	20,0						3,5 $NH_2OH.HCl$
Comp. C3	20,0		3,6	0,9			
Ej. C1		20,0					
Ej. C2		20,0			2,5	6,0	
Ej. C3	25,0						7,4 $(NH_4)NO_3$
Ej. C4	20,0	------	------		4,6	6,0	

Las composiciones aglomerantes se aplicaron y se curaron sobre hojas de papel de filtro de microfibra de vidrio, según se describe en el Ejemplo 1 (anterior); el contenido adicional fue de aproximadamente 15%.

Los ensayos de tracción en húmedo y en caliente (Tabla 6, a continuación) se realizaron según se describe en el Ejemplo 1, excepto que las hojas curadas se cortaron en tiras de 2,5 cm (1 pulgada) (dirección transversal de la máquina) por 25 cm (5 pulgadas) (dirección de la máquina) y se sometieron a ensayo para determinar su resistencia a la tracción en la dirección de la máquina en una máquina para ensayos de tracción Thwing-Albert EJA Vantage Universal. La separación de sujeción era de 7,5 cm (3 pulgadas), la velocidad de separación de la mordaza era de 2,5 cm/min (1 in/min), y la sensibilidad der de 9 kg (20 lb).

Tabla 6. Resistencia a la tracción en húmedo-en caliente (lb/in) de papel de filtro de microfibra de vidrio

Muestra	90s/90C seco + 190C curado (30, 60, o 180s	Resistencia a la tracción en húmedo-caliente (lbf)		
		30 s	60 s	180 s
Comp. C1	Dextrosa	0,0	0,0	0,0
Comp. C2	Dextrosa con Hidroxilamina – HCl	0,0	0,0	0,2
Comp. C3	Dextrosa + Ácido Cítrico & Hidróxido de amonio	0,0	0,5	6,8
Ej. C1	Sulfato de Glucosamina	0,0	0,2	4,2
Ej. C2	Sulfato de Glucosamina con ZnSO4+(NH4)2SO4	0,0	1,2	3,1
Ej. C3	Dextrosa + Nitrato de amonio	1,2	2,9	4,2
Ej. C4	Dextrosa + (NH4)2SO4+ZnSO4	4,7	5,0	4,8

En la muestra Comp. C2, se hace reaccionar dextrosa con hidroxilamina, pero la resistencia a la tracción es deficiente bajo el actual ajuste de condiciones en seco/de curado. La muestra Ej. C1 muestra que una amino azúcar tal como la glucosamina puede utilizarse directamente como un aglomerante termoendurecible. Para el Ejemplo 2, anterior, la adición de una sal de amonio de un ácido inórganico (sulfato de amonio) y un ácido de Lewis (sulfato de zinc) parece acelerar el curado (véase la muestra Ej. C2) en estos sistemas.

La Tabla 7 muestra la resistencia a la tracción retenida para estas formulaciones que no son de acuerdo con la invención (15% de aglomerante adicional). Experimentos independientes exploran el uso de lignosulfonato de amonio como reactivo con dextrosa (con y sin el ácido de Lewis, sulfato de zinc). Aunque estos sistemas muestran buenas resistencias a la tracción en seco, se carece de rendimiento con respecto a la resistencia a la tracción en húmedo-caliente.

Tabla 7. % de Resistencia a la tracción retenida (en húmedo/seco) del papel de filtrado de vidrio tratado

Muestra	90s/90C seco + 190C curado (30, 60, o 180s	% Resistencia a la tracción retenida (en húmedo-seco)		
		30 s	60 s	180 s
Comp. C1	Dextrosa	0	0	0
Comp. C2	Dextrosa con Hidroxilamina – HCl	0	0	2
Comp. C3	Dextrosa + Ácido Cítrico & Hidróxido de amonio	0	5	39
Ej. C1	Sulfato de Glucosamina	0	2	34
Ej. C2	Sulfato de Glucosamina con ZnSO4+(NH4)2SO4	0	12	28
Ej. C3	Dextrosa + Nitrato de amonio	9	21	36
Ej. C4	Dextrosa + (NH4)2SO4+ZnSO4			

Ejemplo 4. Resistencia y Flexibilidad de composiciones termoendurecibles

Las composiciones termoendurecibles de este ejemplo se formularon según se ha descrito anteriormente, mezclando adicionalmente un polímero de emulsión de látex a niveles del 10% y 20% (en base al peso de sólidos; los sólidos de polímeros como porcentaje del contenido en sólidos de los otros componentes de la composición). Las composiciones fueron aplicadas a unas mantas de fibra de vidrio (Tabla 9), o mantas de poliéster de filamento continuo (Tabla 10) y curado tal como se ha descrito anteriormente. Los polímeros de emulsión se prepararon como sigue a continuación:

Síntesis del Copolímero de emulsión A

Después de calentar 340g de agua desionizada y 5,0g de laurilsulfato sódico (28% de sólidos) a 90°C, se añade 2,4% de una mezcla monomérica de 199 g de agua, 7,5 g de laurilsulfato sódico (28%), 349 g de metacrilato de metilo, 100 g de acrilato de butilo, 2,28 g de metacrilato de alilo y 4,55 g de acrilamida, seguido de una solución de 5,2 g de persulfato de amonio (27,3% de sólidos). Esta combinación se mantiene a 88ºC durante 5 minutos. Entonces, la mezcla monomérica se añade gradualmente junto con 19,7 g de una solución de persulfato de amonio acuosa al 1,6%. La mezcla de reacción se enfría a 70°C y se añaden 2,0 g de una solución de sulfato de hierro (0,26% de sólidos). Mientras que a 70° C, se añaden gradualmente 13 g de una solución acuosa de hidroperóxido de t-butilo al 13,4% y 26 g de una solución acuosa al 3,8% de sal monosódica del ácido hidroximetanosulfónico, y a continuación la mezcla se enfría adicionalmente a 40ºC y se añade amoniaco acuoso para ajustar el pH a 8,5. El producto se filtra a través de tamices de 100 y 325 mallas.

Síntesis de copolímeros de emulsión B, C, y D

Un matraz de fondo redondo de 5 litros equipado con un agitador de palas, Termopar, entrada de nitrógeno, y condensador de reflujo se cargó con 876,4 gramos de agua desionizada, 24,2 gramos de hipofosfito de sodio monohidratado, 28,5 gramos de una solución de tensioactivo de lauril éter sulfato sódico (al 30%), 3,1 gramos de hidróxido de sodio, y 0,058 gramos de un inhibidor. La mezcla se calentó a 88° C.

Para cada síntesis de polímero, se preparó una emulsión de monómero utilizando 459.7 gramos de agua desionizada, 89,2 gramos de una solución de tensioactivo de lauril éter sulfato sódico (30%), 553,9 gramos de acrilato de butilo, 969,7 gramos de estireno, y 268,9 gramos de ácido acrílico. Un alícuota de 97,0 gramos de esta emulsión de monómero se añadió al matraz de reacción, con agitación, seguido de una solución de 7,4 gramos de persulfato de amonio disuelto en 33,3 gramos de agua desionizada. Después de una reacción exotérmica y mientras se mantienen una temperatura de reacción de 85ºC, la emulsión de monómero y una solución separada de 7,4 gramos de persulfato de amonio en 156,9 gramos de agua desionizada se añadieron gradualmente durante un total de 130 minutos. Después de que se completaron estas adiciones, se añadió una solución de 42,6 gramos de hidróxido de sodio disuelto en 397,4 gramos de agua desionizada.Se añadió uUna solución de 0,022 gramos de sulfato de hierro heptahidratado en 4,8 gramos de agua desionizada y una solución de 0,022 gramos de ácido etilendiaminotetraacético, sal tetrasódica, disuelta en 4,8 gramos de agua desionizada, a la mezcla de reacción. Se añadieron gradualmente una solución de 7,9 gramos de hidroperóxido de terc-butilo (70%) diluido con 31,2 gramos de agua desionizada, y una solución de 5,3 gramos de bisulfito de sodio disuelto en 62,8 gramos de agua desionizada, a la mezcla de reacción. Después de mantenerla 15 minutos, se añadió 47,6 gramos de agua desionizada, y la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. Cuando la mezcla de reacción se enfrió por debajo de 40ºC, se añadió un biocida y el látex se filtró a través de un tamiz de 100 mallas. Los polímeros de

emulsión B, C, y D siguieron este procedimiento, pero con las emulsiones de monómero preparadas tal como se muestra en la Tabla 8.

Los látex resultantes tuvieron un contenido en sólidos de aproximadamente 46,0%. Los copolímeros de emulsión B, C, y D tuvieron una Tg (DSC): 55ºC, 10ºC, y 10ºC, respectivamente.

Tabla 8. Fórmulas de emulsión de monómeros para los polímeros de emulsión B, C, y D

	Polímero de Emulsión B (g.)	Polímero de emulsión C (g.)	Polímero de emulsión D (g.)
Agua desionizada	459,7	456,8	456,8
tensioactivo de lauril éter sulfato sódico (30%)	89,2	88,7	88,7
Acrilato de butilo	553,9	1072,3	1072,3
Estireno	969,7	423,9	637,6
Ácido acrílico	268,9	267,2	53,4
Metacrilato de alilo	0,0	17,8	17,8

Las aminoresinas, tales como resinas ureicas de formaldehído (UF), son bien conocidas y se encuentran ampliamente disponibles en el mercado. Se forman, por ejemplo, a partir de la reacción de urea y formaldehído para formar compuestos que contienen grupos metilol, que posteriormente bajo la aplicación de calor, con o sin catalizadores, reaccionan adicionalmente, o condensan, o curan para formar polímeros. Se sabe que los grupos metilol en la resina reaccionen con grupos hidrógeno tales como otros grupos metilol para formar grupos éter o metileno, formando de este modo estructuras poliméricas. Rhoplex™ GL-618 y Rhoplex™ HA-8 (ambos de Rohm and Haas Company, Philadelphia, USA), son polímeros de emulsión acrílicos que contienen metilolacrilamida para proporcionar sitios para la reticulación a dichos aglomerantes de aminoresinas.

Las Tablas 9 y 10, a continuación, muestran las propiedades mecánicas de estas composiciones de sacáridos termoendurecibles que comprenden un polímero de emulsión.

Procedimiento de preparación de la manta de Vidrio y procedimientos de ensayo

Para preparar las mantas de vidrio utilizadas en las muestras en la Tabla 9, se preparan hojas de prueba con el estándar de Johns Manville 137, con partes de vidrio con un tamaño de 3,2 cm (1 1/4 pulgadas) de longitud, utilizando aproximadamente 7,6 gramos de fibra de vidrio por hoja (0,82 kg por 9,3 metros cuadrados; 1,8 libras por 100 pies cuadrados). La fibra de vidrio se dispersa en agua utilizando SUPERFLOC™ A-1883 RS (Cytec Industries Incorporated, West Paterson, NJ, USA), una emulsión de agua en aceite de poliacrilamida aniónica, y RHODAMEEN™ VP-532 SPB (Rhodia Chemical Company, Cranbury, NJ, USA), un agente dispersante catiónico de aminas grasas etoxiladas. Se forman hojas de prueba en un molde de hojas de prueba de Williams (Williams Apparatus Company, Watertown, NY, USA). Las hojas húmedas se transfieren a una estación de vacío y se elimina el agua de las mismas. En cada caso, la composición aglomerante acuosa se aplica a una hoja de la que se ha eliminado el agua y el exceso se aspira. Las hojas se secan/curan en un horno de aire forzado durante 2 ½ minutos a 200ºC. La cantidad de aglomerante en la muestra tiene un 17% de LOI (pérdida por ignición).

Determinación de la LOI (Pérdida por Ignición)

Una pieza de 6,4 cm por 7,6 cm (2,5 pulgadas por 3 pulgadas) de una manta de fibra de vidrio seca/curada, se cortó. La muestra se pesó y a continuación se colocó en un horno de mufla a 650ºC durante 2 minutos. La muestra se retiró y a continuación se volvió a pesar. Se calculó el % de LOI utilizando la ecuación:

% LOI = (peso antes de la calcinación – peso después de la calcinación) X 100 / (peso antes de la calcinación).

Ensayo de resistencia a la tracción

Las hojas de prueba se cortan en tiras de 2,54 cm por 12,7 cm (1 pulgada por 5 pulgadas) para el ensayo de tracción y se cortan para el ensayo de desgarro. El ensayo de desgarro se realiza en siete tiras de cada muestra utilizando una máquina para ensayos de tracción Thwing-Albert EJA Vantage Universal (Thwing-Albert Instrument Co., West Berlin, NJ, USA) con una célula de 90,7 kg (200 lb), velocidad de separación de mordazas 2,54 cm/min (1 pulgada/min), sensibilidad 20%, y una seaparación de 7,6 cm (3 pulgadas). Se realiza tracción en seco en las tiras preparadas. Todos los valores de la tracción se describen en N (libra fuerza (lbf)).

Ensayo de resistencia al desgarro mediante el método de Elmendorf

La resistencia al desgarro de Elmendorf se determina en muestras cortadas de hojas de prueba secas/curadas que son de 6,4 cm por 7,6 cm (2,5 pulgadas por 3 pulgadas). Una única muestra de una chapa se sitúa en una máquina de ensayo de desgarro Thwing-Albert con un brazo de desgarro de 1600 g. La muestra se ranura con un corte de 1,9 cm (0,75 pulgadas) y el brazo se libera. La resistencia al desgarro se registra en gramos (gramos fuerza).

Formulación para aglomerantes modificados con polímeros

Las formulaciones para las muestras presentadas en la Tabla 9 fueron preparadas tal como se ha descrito anteriormente; Comp. D1 utiliza la adición de 175,0 gramos, g., (159,1 g. de peso seco) de dextrosa, 381,6 g. de agua, 28,9 g. de ácido cítrico, y 25,5 g. (7,7 g. de peso seco) de hidróxido de amonio; ejemplos adicionales en la Tabla 9 utilizan 150,0 g. (136,3 g. de peso en seco) de dextrosa, 400,8 g. de agua, 40,9 g. de fosfato de amonio, (más 17,7 g. de sulfato de zinc, si está presente), seguido de la adición de 10% o bien 20% en peso de polímero de emulsión (si está presente) en base a los sólidos de polímeros como un porcentaje del peso total de sólidos de los demás componentes en la formulación.

Tabla 9. Propiedades mecánicas de composiciones termoendurecibles de sacáridos que comprenden un polímero de emulsión en una manta de fibra de vidrio[1]

Muestra	Formulación	Resistencia a la tracción en caliente-húmeod (N (lbf))	Resistencia al desgarro (gramos-f)
Ej.D1	Dex+$(NH_4)H_2PO_4$	66,3 (14,9)	292
Ej.D2	Dex+$(NH_4)H_2PO_4$ + $ZnSO_4$	40,0 (8,9)	490
Ej.D3	Dex+$(NH_4)H_2PO_4$ + 10% Polímero A	63,6 (14,3)	438
Ej.D4	Dex+$(NH_4)H_2PO_4$ + $ZnSO_4$+ 10% Polímero A	59,2 (13,3)	623
Ej.D5	Dex+$(NH_4)H_2PO_4$ + 20% Polímero A	91,2 (20,5)	444
Ej.D6	Dex+$(NH_4)H_2PO_4$ + 20% Polímero B	24,5 (5,5)	402
Comp. D1	Dex + NH_4 Citrato	85,0 (19,1)	333
Comp. D2	UF Resina	93,9 (21,2)	498

1. Contenido adicional del aglomerante es de aproximadamente 17%.

Los datos en la Tabla 9 muestran que la adición de 10% o 20% de polímero de emulsión puede tener un impacto favorable en el equilibrio de las propiedades en estos sistemas de aglomerantes de sacáridos, aunque en algunos casos puede haber una compensación en los atributos del rendimiento.

Preparación de manta de filamento continuo de poliéster y procedimientos de ensayo

Se someten a ensayo sistemas más flexibles en una manta de filamento continuo de poliéster. Una manta de filamento continuo de poliéster (no tratada) del mercado se corta en hojas de 38 cm x 30 cm (15” x 12”). Las hojas se recubren por inmersión en la formulación del aglomerante de ensayo en un baño al 11% en sólidos (en peso). Las hojas impregnadas son acolchadas a 276 kPa (40 psi) y a continuación inmediatamente curadas a 200ºC durante 3 minutos. Contenido adicional del aglomerante: 20% en peso.

Ensayo a temperatura ambiente: Resistencia a la tracción, Elongación para manta de filamento continuo de poliéster

Una máquina de ensayo de tracción Instron 4201 equipada con una célula de carga de 1 kN se utilizó para la elongación y la resistencia a la tracción a temperatura ambiente (Ta).

Para la resistencia a la tracción a Ta y la elongación a Ta, se corta una hoja curada en tras de 3,8 cm x 25 cm (1 ½” x 10”). Las tiras se sometieron a ensayo colocándolas en las mordazas de la máquina de ensayo de tracción y se tiró de ellas a una velocidad de la cruceta de 20 cm/minuto (8 pulgadas/minuto) con una separación de 15 cm (6”). Se

mide la máxima resistencia a la tracción a Ta y se expresa en N (libras fuerza (lbf)). La elongación (alargamiento) se mide a la resistencia de tracción a Ta máxima, y se expresa como %.

Tabla 10. Efecto de adición del polímero de emulsión sobre las propiedades termoendurecibles de los sacáridos[1]

Modificador2 de látex	Dextrosa + $(NH_4)H_2PO_4$[3]		Dextrosa + $(NH_4)_2SO_4$ + $ZnSO_4$[3]	
	Tracción Ta (N (lbf))	**% Elongación**	**Tracción Ta (N(lbf))**	**% Elongación**
Ninguno	361 (81,2)	42	340 (76,5)	41
Polímero C	373 (83,9)	46	398 (89,4)	45
Polímero D	405 (91,0)	51	403 (90,7)	50
GL-618	405 (91,1)	45	377 (84,8)	43
HA-8	391 (87,8)	55	403 (90,7)	57

1. En la manta de poliéster de filamento continuo (sustrato flexible); el contenido adicional del aglomerante es aproximadamente 20%.
2. El modificador de látex se añade a un nivel del 10% en peso de sólidos como un porcentaje de los sólidos totales de otros componentes del aglomerante.
3. Las relaciones de formulaciones se describen para las muestras que se muestran en la Tabla 9.

Los datos en la Tabla 10 muestran que la adición de 10% de polímero de emulsión (sólidos de polímeros como porcentaje de los demás sólidos de los componentes de la composición), puede mostrar una mejora en las propiedades tanto de resistencia a la tracción a temperatura ambiente como de % de elongación. Estas composiciones de la invención por tanto proporcionan un aglomerante termoendurecible libre de formaldehído económico que mantiene tanto la flexibilidad como la resistencia después del curado. Las composiciones de la invención se obtienen principalmente de fuentes renovables en oposición a las materias primas del petróleo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa que comprende, como porcentaje en peso de sólidos:

a. de 25% a 87% de uno o más carbohidratos seleccionados del grupo que consiste en: un monosacárido, un disacárido, un polisacárido, un derivado de los mismos, y una combinación de los mismos, en donde el monosacárido, disacárido, polisacárido, o derivado de los mismos comprende al menos un 30% de dextrosa;

b. al menos un 8% de una o más sales, cuya sal es una sal de amonio de un ácido inorgánico, y

c. un polímero de emulsión en una cantidad de 5% a 50% en peso de sólidos de polímeros, como porcentaje de los sólidos totales de la composición.

2. La composición acuosa según la reivindicación 1, en donde la sal de amonio de un ácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en: fosfato de amonio monobásico, $(NH_4)H_2PO_4$, fosfato de amonio dibásico, $(NH_4)_2HPO_4$, y un polifosfato de amonio soluble en agua.

3. La composición acuosa según la reivindicación 1 que además comprende un ácido de Lewis.

4. La composición acuosa según la reivindicación 1 en donde el polímero de emulsión comprende, como unidades polimerizadas, uno o más monómeros multi-etilénicamente insaturados.

5. Un material compuesto que comprende:

(a) un material de sustrato seleccionado de fibras, cintas de fibras, chips, materia particulada, películas, láminas, y combinaciones de los mismos; y

(b) una composición de aglomerante curado derivado de una composición acuosa que comprende, como porcentaje en peso de sólidos:

i. de 25% a 87% de uno o más carbohidratos seleccionados del grupo que consiste en: un monosacárido, un disacárido, un polisacárido, o un derivado de los mismos, en donde el monosacárido, disacárido, polisacárido, o derivado de los mismos comprende al menos 30% de dextrosa;

ii. al menos 8% de una o más sales, cuya sal es una sal de amonio de un ácido inorgánico; y

iii. de 5% a 50% de uno o más polímeros de emulsión.