

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 081**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

D04H 1/64 (2012.01)

C08L 79/00 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2016 PCT/US2016/058419**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017 WO17074853**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2016 E 16805918 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3368588**

54 Título: **Composiciones acuosas curables que tienen una mejor resistencia a la tracción en húmedo y usos de las mismas**

30 Prioridad:

30.10.2015 US 201562248414 P

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

24.06.2020

73 Titular/es:

ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)

100 Independence Mall West

Philadelphia, PA 19106 , US y

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, LLC (50.0%)

72 Inventor/es:

ENDRES, SILVIA ISABEL;

FINCH, WILLIAM C. y

WILLIAMS, DREW E.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 769 081 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones acuosas curables que tienen una mejor resistencia a la tracción en húmedo y usos de las mismas

La presente invención se refiere a composiciones acuosas curables que tienen una mejor resistencia a la tracción en húmedo, a métodos de uso de las mismas como aglutinantes para sustratos y artículos fibrosos, tales como materiales no tejidos, y a los productos producidos por esos métodos. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones aglutinantes termoendurecibles acuosas que comprenden uno o más poliácidos, uno o más polioles, pentaeritritol y una resina que contiene un grupo azetidinio, y el uso de los mismos como aglutinantes para fibras y materiales no tejidos resistentes al calor.

En la producción de lana de roca y vidrio, las resinas de fenol formaldehído se utilizan convencionalmente para unir material fibroso y formar material de aislamiento mecánicamente intacto. Los procedimientos de producción se han diseñado en torno a esta familia de aglutinantes debido a su excelente razón coste/rendimiento. En los últimos años, los productores de lana mineral han cambiado a aglutinantes termoendurecibles que contienen carbohidratos de menor coste y que no contienen formaldehído. En el cambio a estos aglutinantes, siguen existiendo varios desafíos técnicos que les impiden dominar todo el mercado, en particular, la resistencia al agua, tal como el rendimiento mecánico en mojado o en condiciones de humedad. Sin embargo, los ingredientes que no forman parte de la matriz curada no se pueden bruñir y, por lo tanto, se pueden eliminar del sustrato.

La publicación de patente de Estados Unidos núm. 2004/0082241, de Rodríguez et al., describe composiciones aglutinantes curables acuosas de un aglutinante copolimérico que tiene tanto una funcionalidad ácido como hidroxilo, y una poliamina, tal como una poliamidamina de epíclorhidrina, como agente de entrecruzamiento. Las composiciones pueden comprender adicionalmente un catalizador tal como un catalizador que contiene fósforo. Las composiciones de Rodríguez tienen un bajo contenido de sólidos, son demasiado costosas para uso comercial y no proporcionan un aglutinante sostenible o de base biológica. Además, Rodríguez no reconoce ninguna ventaja de resistencia en húmedo.

Por consiguiente, los autores de la presente invención se han esforzado en proporcionar composiciones acuosas curables o termoendurecibles para sustratos fibrosos y materiales compuestos que permiten una mejor resistencia a la tracción en húmedo en composiciones acuosas curables que contienen carbohidratos, sustancialmente libres de formaldehído.

Exposición de la invención

1. De acuerdo con la presente invención, las composiciones acuosas curables comprenden (i) uno o más poliácidos que comprenden al menos dos grupos ácido carboxílico, o sales de los mismos, preferiblemente, una combinación de al menos un poliácido polimérico y un ácido polibásico orgánico; (ii) una mezcla de dos o más polioles que incluyen pentaeritritol y uno o más polioles adicionales que tienen al menos dos grupos hidroxilo; (iii) de 0,5 a 12% en peso, preferiblemente, de 1 a 5% en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de una o más resinas que contienen grupos azetidinio, y (iv) de 25 a 70% en peso, o, preferiblemente, de 30 a 60% en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de uno o más carbohidratos, en donde la razón del número de equivalentes de los grupos ácido carboxílico o sales de los mismos en (i) los uno o más poliácidos, con respecto a el número total de equivalentes de los grupos hidroxilo en (ii) la mezcla de dos o más polioles es de 1/0,01 a 1/10, o, preferiblemente, de 1/0,2 a 1/3, o, más preferiblemente, de 1/0,2 a 1/1.

2. De acuerdo con las composiciones acuosas curables del apartado 1 anterior, en donde las composiciones comprenden adicionalmente (v) uno o más aceleradores que contienen fósforo.

3. De acuerdo con las composiciones acuosas curables de uno cualquiera de los apartados 1 o 2, anteriores, en donde (i) los uno o más poliácidos comprenden poliácidos poliméricos, preferiblemente ácido poliacrílico (pAA) y copolímeros en solución acuosa de pAA.

4. De acuerdo con las composiciones acuosas curables de uno cualquiera de los apartados 1, 2 o 3 anteriores, en donde los uno o más polioles adicionales en (ii) la mezcla de polioles comprende un poliol dihidroxilado o un poliol trihidroxilado, preferiblemente, trietanolamina (TEA), glicerol, dietanolamina o trimetilolpropano (TMP).

5. De acuerdo con las composiciones acuosas curables de uno cualquiera de los apartados 1, 2, 3 o 4 anteriores, en donde (i) los uno o más poliácidos son un poliácido polimérico presente como una sal carboxilato de alcanolaminas con al menos dos grupos hidroxilo que son (ii) polioles adicionales, tales como, por ejemplo, dietanolamina, trietanolamina, dipropanolamina y diisopropanolamina.

6. De acuerdo con las composiciones acuosas curables de uno cualquiera de los apartados 1, 2, 3, 4 o 5 anteriores, en donde (iii) las resinas que contienen grupos azetidinio se eligen entre las aminoamidas de epíclorhidrina, tales como, preferiblemente, las aminoamidas de epíclorhidrina.

7. De acuerdo con las composiciones acuosas curables de uno cualquiera de los apartados 1 a 6 anteriores, en donde (iv) los uno o más carbohidratos se eligen entre uno o más monosacáridos, disacáridos, alcoholes de azúcares o

polisacáridos, preferiblemente, un polisacárido elegido entre un almidón o una maltodextrina, o, preferiblemente, un azúcar reductor.

8. De acuerdo con las composiciones acuosas curables de uno cualquiera de los apartados 1 a 7 anteriores, en donde la composición acuosa curable tiene un pH de 2 a 8, o, preferiblemente, de 2 a 6.

5 9. De acuerdo con las composiciones acuosas curables de uno cualquiera de los apartados 1 a 8, anteriores, en donde, preferiblemente, para reducir la viscosidad de la composición, las composiciones acuosas curables comprenden adicionalmente uno o más catalizadores ácidos fuertes que tienen un $pK_a \leq 3,0$, tal como un ácido mineral, y puede tener un $pH \leq 4,5$, preferiblemente $\leq 3,5$.

10 10. En un segundo aspecto, la presente invención comprende composiciones acuosas curables que comprenden (iA) de 10 a 50% en peso, preferiblemente, de 15 a 30% en peso basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de uno o más estabilizadores inorgánicos que contienen aminas; (iii) de 0,5 a 12% en peso, preferiblemente, de 1 a 5% en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de una o más resinas que contienen grupos azetidinio, y (iv) de 38 a 89,5 % en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de uno o más carbohidratos, preferiblemente, un azúcar reductor.

11. De acuerdo con las composiciones acuosas curables del apartado 10 anterior, en donde (iA) los estabilizadores inorgánicos que contienen amina se eligen entre sales ácidas de amina de ácidos inorgánicos y sales ácidas de amonio de ácidos inorgánicos, tales como sales de amonio de ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido carbónico, ácido tungstico, tal como tungstato de amonio, para y meta, polifosfatos de amonio y sales mixtas de los mismos, preferiblemente, que tienen un pK_a de 7,5 o menos, o, preferiblemente, bicarbonato de amonio, nitrato de amonio o sulfato de amonio. Tales estabilizadores inorgánicos que contienen amina pueden ser monobásicos, dibásicos o polibásicos dependiendo del ácido. Por ejemplo, el ácido fosfórico (H_3PO_4) tiene potencialmente tres protones ácidos. Así, por ejemplo, el fosfato de amonio monobásico, $(NH_4)H_2PO_4$, fosfato de amonio dibásico, $(NH_4)_2HPO_4$, y fosfato de amonio tribásico, $(NH_4)_3PO_4$, pueden encontrar uso en la composición aglutinante de esta invención. También se contemplan las sales de amonio mixtas de ácido fosfórico, tales como el fosfato de sodio y amonio $(NH_4)_2NaPO_4$, e hidrógeno fosfato de sodio y amonio $Na(NH_4)HPO_4$. Como se emplea en la presente memoria, el término "amonio" incluye "alquilamonio".

12. De acuerdo con las composiciones acuosas curables de uno cualquiera de los apartados 10 u 11 anteriores, en donde el pH de la composición aglutinante acuosa minimiza la corrosión de cualquier equipo de mezcla o almacenamiento o procesamiento y varía de 7 a 12, por ejemplo, menor o igual a aproximadamente 10.

13. En otro aspecto de la presente invención, los métodos para tratar, recubrir o impregnar fibras y sustratos de artículos fibrosos, tales como no tejidos, no tejidos resistentes al calor como el aislamiento de fibra de vidrio, comprenden formar una composición acuosa curable que comprende mezclar con agua o uno o más disolventes acuosos (i) uno o más poliacidos que comprenden al menos dos grupos ácido carboxílico, o sales de los mismos, preferiblemente, una combinación de al menos un poliacido polimérico y un ácido polibásico orgánico; (ii) una mezcla de dos o más polioles que incluyen pentaeritritol y uno o más polioles adicionales que tienen al menos dos grupos hidroxilo; (iii) de 0,5 a 12% en peso, preferiblemente, de 1 a 5% en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de una o más resinas que contienen grupos azetidinio, y (iv) de 30 a 70 % en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de uno o más carbohidratos, en donde la razón del número de equivalentes de los grupos ácido carboxílico, o sales de los mismos en (i) los uno o más poliacidos con respecto al número total de equivalentes de dichos grupos hidroxilo en (ii) la mezcla de dos o más polioles es de 1/0,01 a 1/10, o, preferiblemente, de 1/0,2 a 1/3, o, más preferiblemente, de 1/0,2 a 1/1;

poner en contacto el sustrato con la composición acuosa curable o, alternativamente, aplicar la composición acuosa curable al sustrato; y

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

14. De acuerdo con los métodos de 13 anterior, la composición acuosa curable puede ser la composición de uno cualquiera de los apartados 1 a 9 anteriores.

15. En otro aspecto más de la presente invención, los métodos para tratar, recubrir o impregnar fibras y sustratos fibrosos, tales como no tejidos o no tejidos resistentes al calor, como el aislamiento de fibra de vidrio, comprenden formar una composición acuosa curable que comprende mezclar con agua o uno o más disolventes acuosos (iA) de 10 a 50% en peso, preferiblemente, de 15 a 30% en peso basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de uno o más estabilizadores inorgánicos que contienen amina; (iii) de 0,5 a 12% en peso, preferiblemente, de 1 a 5% en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de una o más resinas que contienen grupos azetidinio, y (iv) de 45 a 89,5 % en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de uno o más carbohidratos, preferiblemente, un azúcar reductor;

poner en contacto el sustrato con la composición acuosa curable o, alternativamente, aplicar la composición acuosa curable al sustrato; y

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

16. En otro aspecto más de la presente invención, los artículos fibrosos o los artículos no tejidos se preparan por los métodos de cualquiera de los apartados 13 a 15 anteriores, incluidos los no tejidos resistentes al calor, p. ej., aislamiento de fibra de vidrio y materiales compuestos, tales como láminas o paneles de techo.

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

- 10 Como se emplea en la presente memoria, la frase "alquilo" significa cualquier grupo alquilo alifático que tenga uno o más átomos de carbono, incluyendo el grupo alquilo, grupos n-alquilo, s-alquilo, i-alquilo, t-alquilo o alifáticos cíclicos que contengan uno o más estructuras de anillo de 5, 6 o siete miembros.

Como se emplea en la presente memoria, la frase "acuoso" incluye agua y mezclas que comprenden agua y disolventes miscibles en agua y una "composición acuosa" puede ser una composición granular o secada por pulverización que tiene agua solo en forma de hidratos de sales o ácidos.

- 15 Como se emplea en la presente memoria, la frase "basándose en los sólidos totales" se refiere a cantidades en peso de cualquier ingrediente dado en comparación con la cantidad en peso total de todos los ingredientes no volátiles en el aglutinante (p. ej., poliácidos, polioles, polímeros o resinas, carbohidratos, estabilizadores, silanos, cargas etc.).

- 20 Como se emplea en la presente memoria, la frase "DE" o "equivalente de dextrosa" se refiere al "contenido de azúcar reductor expresado como porcentaje de dextrosa en materia seca" y se utiliza para caracterizar el peso molecular de los polisacáridos. Véase Handbook of Starch Hydrolysis Products and Their Derivatives (página 86, 1995 Por M. W. Kearsley, S. Z. Dziedzic. Su valor teórico, que es inversamente proporcional al peso molecular promedio en número (Mn), se calcula como $DE = M_{\text{glucosa}}/M_n \times 100$ o $180/M_n \times 100$. Véase Rong Y, Sillick M, Gregson CM. "Determination Of Dextrose Equivalent Value And Number Average Molecular Weight Of Maltodextrin By Osmometry", J Food Sci. enero-febrero 2009; 74 (1), pág. C33-C40. Por ejemplo, la dextrosa tiene un DE de 100, mientras que el almidón puro (p. ej., maíz) tiene un valor DE de 0).

- 25 Como se emplea en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, la frase "copolímero" incluye, independientemente, copolímeros, terpolímeros, copolímeros de bloque, copolímeros segmentados, copolímeros de injerto, y cualquier mezcla o combinación de los mismos.

- 30 Como se emplea en la presente memoria, la frase "sustancialmente libre de formaldehído" se refiere a composiciones libres de formaldehído añadido, y que no liberan formaldehído sustancial como resultado del secado y/o curado. Preferiblemente, tal aglutinante o material que incorpora el aglutinante libera menos de 100 ppm de formaldehído, más preferiblemente menos de 25 y lo más preferiblemente menos de 5 ppm de formaldehído, como resultado del secado y/o curado del aglutinante.

Como se emplea en la presente memoria, la frase "fibras resistentes al calor" significa fibras que no se ven sustancialmente afectadas por la exposición a temperaturas de 125°C a 400°C durante el procesamiento.

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

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

- 40 Como se emplea en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, la frase "peso molecular" se refiere al peso molecular promedio en peso de un polímero medido por cromatografía de penetración en gel (GPC), donde la GPC se mide frente a patrones de ácido poliacrílico si el polímero es soluble en agua y frente a patrones de poliestireno si el polímero es dispersable en agua.

- 45 Como se emplea en la presente memoria, el "pKa" de un estabilizador se tratará como el pKa del protón más ácido de un estabilizador ácido o el pKa más bajo del estabilizador de ácido o sal, es decir, se entiende que el pKa es el producto conjugado de protón o base más fuerte.

Como se emplea en la presente memoria, la frase "polibásico" significa que tiene al menos dos grupos funcionales ácidos reactivos o sales o anhídridos de los mismos (véase, p. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 14^a Ed.*, 2002, John Wiley and Sons, Inc.).

- 50 Como se emplea en la presente memoria, las frases "poliol" y "polihidroxlado" se refieren a compuestos orgánicos o porciones estructurales de compuestos orgánicos que contienen dos o más grupos hidroxilo.

Como se emplea en la presente memoria, la frase "% en peso" representa el porcentaje en peso.

Las formas singulares "un", "uno", "una" y "el" y "la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A menos que se defina lo contrario, los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica.

Los extremos de todos los intervalos dirigidos al mismo componente o propiedad incluyen el extremo y se pueden combinar de forma independiente. Así, por ejemplo, un intervalo descrito de un peso molecular promedio en peso de 1.000 o más, y tan alto como 1.000.000 o, preferiblemente, tan alto como 250.000, o, más preferiblemente, tan alto como 100.000, incluso más preferiblemente, tan alto como 10.000, incluso aún más preferiblemente, tan alto como 5.000, significará un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 1.000.000, o de 5.000 a 1.000.000, o de 10.000 a 1.000.000, o de 250.000 a 1.000.000, o de 100.000 a 250.000, o de 100.000 a 1.000.000 o, preferiblemente, de 1.000 a 250.000, o, preferiblemente, de 5.000 a 250.000, o, preferiblemente, de 10.000 a 250.000, o, más preferiblemente, de 1.000 a 100.000, o, más preferiblemente, de 5.000 a 100.000, o, más preferiblemente, de 10.000 a 100.000, o, aún más preferiblemente, de 1.000 a 10.000, o, aún más preferiblemente, de 5.000 a 10.000, o, incluso aún más preferiblemente, de 1.000 a 5.000.

A menos que se indique lo contrario, todas las unidades de temperatura y presión son temperatura ambiente (~20-22°C) y presión convencional (STP), también denominadas "condiciones ambientales"

Todas las frases que comprenden paréntesis indican cualquiera o ambas de la materia entre paréntesis incluida y su ausencia. Por ejemplo, la frase "(co)polímero" incluye, como alternativa, polímero, copolímero y mezclas de los mismos.

Las composiciones acuosas curables sin formaldehído de la presente invención comprenden carbohidratos de origen biológico y proporcionan un rendimiento mecánico en húmedo significativamente mejorado de un producto de lana mineral curada o un hueso de perro ("dogbone") de esferas de vidrio. La composición acuosa curable proporciona un excelente rendimiento de resistencia a la tracción a niveles sorprendentemente bajos de 0,5 a 12% en peso, por ejemplo, de 1 a 5% en peso, de resinas que contienen grupos azetidinio. Los datos de resistencia a la tracción muestran que las composiciones acuosas curables mantienen el mismo nivel de resistencia a la tracción en húmedo que las composiciones preparadas sin carbohidratos. Además, las composiciones acuosas curables permiten el uso de resinas que contienen grupos azetidinio en formulaciones con alto contenido de sólidos que proporcionan tiempos de secado más rápidos que las composiciones convencionales de las resinas que contienen grupos azetidinio. Adicionalmente, la presente invención permite un mejor acoplamiento de las composiciones acuosas curables a un sustrato de fibra de vidrio, como se muestra por el mejor rendimiento de tracción en seco de las composiciones acuosas curadas.

Las composiciones de la presente invención proporcionan composiciones secas o granulares que tienen solo agua de hidratación y también proporcionan composiciones concentradas estables que tienen un total de sólidos de 25 a 70% en peso, o 30% en peso a 60% en peso. Tales productos concentrados se pueden diluir en agua o en uno o más disolventes acuosos para proporcionar composiciones aglutinantes curables acuosas. Por consiguiente, la presente invención proporciona composiciones aglutinantes termoendurecibles acuosas estables que comprenden un total de sólidos de 0,5 a 70% en peso, preferiblemente, de 20% en peso a 65% en peso, o, preferiblemente, de 30% en peso a 60% en peso, basándose en el peso total de la composición acuosa curable.

Las composiciones acuosas curables de la presente invención contienen (i) uno o más poliacidos. El poliacido debe ser suficientemente no volátil para que permanezca sustancialmente disponible para la reacción con el poliol en la composición durante las operaciones de calentamiento y curado. El poliacido puede ser uno o más poliacidos poliméricos, uno o más ácidos polibásicos orgánicos, o, preferiblemente, mezclas de los mismos.

Se pueden elegir (i) los uno o más poliacidos, por ejemplo, entre ácidos polibásicos orgánicos, poliésteres que contienen al menos dos grupos ácido carboxílico, (co)polímeros de adición que contienen al menos dos, preferiblemente al menos cuatro, monómeros con funcionalidad ácido carboxílico, sal o anhídrido copolimerizados. Preferiblemente, los uno o más poliacidos poliméricos se elige entre los (co)polímeros de adición formados a partir de al menos un monómero etilénicamente insaturado, lo más preferiblemente polímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico. Los (co)polímeros de adición pueden estar en forma de soluciones del (co)polímero de adición en un medio acuoso tal como, por ejemplo, una resina soluble en álcali que se ha solubilizado en un medio básico; en forma de dispersiones acuosas tales como, por ejemplo, una dispersión polimerizada en emulsión; o en forma de suspensiones acuosas.

Los ácidos polibásicos orgánicos pueden ser compuestos que tienen un peso molecular menor de aproximadamente 1.000 que tienen al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido que se hidrolizan a dos grupos ácido carboxílico en medios acuosos, o sales de los mismos, tales como ácidos y anhídridos carboxílicos polibásicos, o sus sales. Los ácidos y anhídridos polibásicos ilustrativos pueden incluir, ácido cítrico, ácido butano tricarboxílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido adipico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácido itacónico, ácido trimelítico, ácido hemimelítico, ácido trimésico, ácido tricarbálico, ácido ciclobutano tetracarboxílico, ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido piromelítico, oligómeros de ácido carboxílico y similares, y sales de los mismos. Preferiblemente, (i) los uno o más poliacidos comprenden ácido cítrico; más preferiblemente, comprenden ácido cítrico mezclado con un poliacido polimérico.

Los (co)polímeros de poliácidos poliméricos adecuados se forman a partir de la polimerización por adición de uno o más ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, anhídridos, que se hidrolizan a ácidos dicarboxílicos en medios acuosos, y sales de los mismos y, opcionalmente, uno o más comonómeros.

Los ácidos o anhídridos carboxílicos etilénicamente insaturados adecuados pueden incluir, por ejemplo, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metil maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido ciclohexenodicarboxílico, ácido 2-metil itacónico, ácido α -metilen glutárico, maleatos de monoalquilo y fumaratos de monoalquilo, y sales de los mismos; anhídridos etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido acrílico y anhídrido metacrílico, y sales de los mismos. Los monómeros preferidos pueden incluir grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales que son ácido (met)acrílico y ácido maleico, y sales de los mismos, y anhídrido maleico. Los monómeros que incluyen grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales se utilizan a un nivel de 10% en peso o más, basándose en el peso del polímero, o, 25% en peso o más, o preferiblemente 30% en peso o más, o, más preferiblemente, 75% en peso o más, o, incluso más preferiblemente, 85% en peso o más, y hasta 100% en peso, por ejemplo, de 90 a 99% en peso.

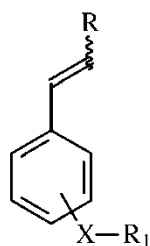
Los comonómeros etilénicamente insaturados adecuados pueden incluir uno o más monómeros de éster acrílico que incluyen acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isodecilo; monómeros que contienen grupos hidroxilo, tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo y monómeros que contienen grupos hidroxilo con funcionalidad alilo; acrilamida o acrilamidas sustituidas con alquilo, tales como monoalquil (met)acrilamida, di-alquil (met)acrilamida o t-butilacrilamida; estireno o estirenos sustituidos; butadieno; acetato de vinilo u otros ésteres de vinilo; acrilonitrilo o metacrilonitrilo; y similares.

Los ejemplos adecuados de comonómeros pueden incluir uno o más monómeros que contienen grupos hidroxilo con funcionalidad alilo; uno o más comonómeros que contienen fósforo, tales como ácido vinilfosfónico, (met)acrilatos de fosfoalquilo o sales de los mismos; o uno o más monómeros con funcionalidad ácido fuerte, tales como monómeros de ácido vinilsulfónico, y sus sales; o mezclas de cualquiera de tales comonómeros. Tales comonómeros se pueden incluir en la mezcla de monómeros de adición en la cantidad de 3% o más en peso, o 10% o más en peso, y hasta 20% en peso o menos, o 15% en peso o menos, basándose en el peso total de los monómeros utilizados para elaborar el copolímero de adición.

Los uno o más monómeros que contienen grupos hidroxilo con funcionalidad alilo preferidos se pueden elegir entre monómeros que incluyen grupos hidroxilo de fórmula I,



en donde R1 y R2 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, metilo y $-\text{CH}_2\text{OH}$; y R3 se selecciona entre hidrógeno, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{C}_2\text{H}_5$, y residuos de poliólicos C_3-C_{12} ; o de Fórmula II,



(II)

en donde R se selecciona entre CH_3 , Cl, Br y C_6H_5 ; X es un enlace covalente, un metileno divalente o un grupo alquileo o alc(ox)ileno C_2 a C_6 ; y R1 se selecciona entre H, OH, CH_2OH , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, glicidilo, $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ y residuos poliólicos C_3-C_{12} , preferiblemente, OH. Tales monómeros que contienen grupos hidroxilo funcionales pueden ser monómeros alilo que se incluyen en la mezcla de monómeros de adición a un nivel de hasta 99% en peso, o hasta 70% en peso, preferiblemente, hasta 30% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de monómeros, y puede utilizarse en cantidades de 1% en peso o más, o 10% en peso o más, basándose en el peso total de la mezcla de monómeros. Los ejemplos de monómeros insaturados adecuados de Fórmula (II) incluyen alcohol alílico, alcohol metalílico, aliloxietanol, aliloxipropanol, 3-alilo-1,2-propanodiol, como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 7,766,975, de Clamen et al. Los monómeros de Fórmula I y Fórmula II, anteriores, se pueden preparar mediante una variedad de rutas sintéticas conocidas por los expertos en la técnica y descritas en la patente de Estados Unidos núm. 7,766,975, de Clamen et al. Por ejemplo, el cloruro de alilo se puede hacer reaccionar con varios compuestos polihidroxilados, por ejemplo, compuestos polihidroxilados C_3-C_6 tales como eritritol, pentaeritritol, glicerina y alcoholes de azúcares para proporcionar los correspondientes derivados alilo de esos compuestos polihidroxilados. Los vinilglicoles se pueden preparar por métodos tales como los descritos en el documento U.S. 5,336,815. Los compuestos alilo que se hidrolizarían a compuestos alilo de Fórmula I en las condiciones de polimerización acuosa, por ejemplo alilglicidiléter, también son útiles como monómeros para producir aditivos poliméricos de la presente invención.

Los (i) uno o más poliácidos puede tener adecuadamente un peso molecular promedio en peso de 1.000 o más, y el peso molecular promedio en peso puede variar de 1.000 o más, y tan alto como 1.000.000 o, preferiblemente, tan alto como 250.000, o, más preferiblemente, tan alto como 100.000, incluso más preferiblemente, tan alto como 10.000, incluso aún más preferiblemente, tan alto como 5.000. Las resinas solubles en álcalis de mayor peso molecular pueden conducir a composiciones acuosas curables que muestran una viscosidad excesiva. Por consiguiente, cuando el polímero de adición es una resina soluble en álcali que comprende el producto de reacción de uno o más ácidos carboxílicos, anhídridos o sales de los mismos, en una cantidad de 10% en peso o más, por ejemplo 30% en peso, basándose en el peso total de los monómeros utilizados para elaborar el polímero de adición, se prefiere un peso molecular de 500 a 20.000.

Los uno o más (co)polímeros de adición como (i) poliácidos poliméricos se preparan preferiblemente mediante polimerización en solución acuosa, y también se pueden preparar mediante técnicas de polimerización en emulsión que son bien conocidas en la técnica. La reacción de polimerización puede iniciarse mediante varios métodos conocidos en la técnica, tales como, preferiblemente, utilizando la descomposición térmica de uno o más iniciadores, por ejemplo, utilizando una reacción de oxidación-reducción ("reacción redox") para generar radicales libres para efectuar la polimerización. Los métodos, medios y reactivos para la polimerización para elaborar un poliácido polimérico se describen en la patente de Estados Unidos núm. 7,766,975, de Clamen et al.

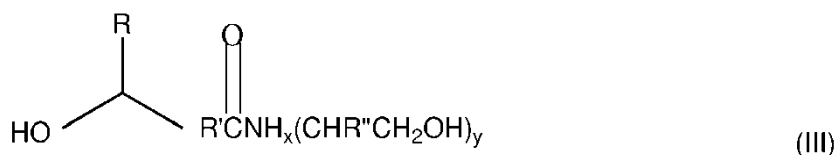
Preferiblemente, el poliácido polimérico (i) se forma por polimerización en solución de adición gradual en agua como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 7,766,975, de Clamen et al.

El (co)polímero de adición se puede polimerizar en presencia de uno o más agentes de transferencia de cadena para preparar (co)polímeros de bajo peso molecular promedio. Se pueden utilizar reguladores habituales, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen grupos SH, tales como 2-mercaptoetanol; sales de hidroxilamonio, tales como sulfato de hidroxilamonio; ácido fórmico; bisulfito de sodio; o un regulador que contiene fósforo, tal como, por ejemplo, un acelerador que contiene fósforo como el ácido hipofosforoso y sus sales, p. ej., hipofosfito de sodio, como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 5,294,686. Los agentes de transferencia de cadena, con la excepción del acelerador que contiene fósforo, se utilizan generalmente en cantidades de 0 a 15% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso, basándose en el peso de los monómeros en la composición acuosa curable. Los aceleradores que contienen fósforo se analizan a continuación.

Para mejorar la solubilidad en medios acuosos, los grupos ácido carboxílico o sales de los mismos de uno o más (co)polímeros de adición se pueden neutralizar con una o más bases fijas o volátiles. Preferiblemente, los grupos ácido carboxílico, o sales del (co)polímero de adición se pueden neutralizar con una base volátil. Por "base volátil" se entiende en la presente memoria una o más bases que son sustancialmente volátiles en las condiciones de tratamiento del sustrato con la composición acuosa curable. Las bases volátiles adecuadas incluyen, por ejemplo, amoníaco o alquilaminas inferiores volátiles. Por base "fija" se entiende en la presente memoria, una base que es sustancialmente no volátil en las condiciones de uso y curado de la composición acuosa curable. Las bases multivalentes fijas tales como, por ejemplo, hidróxido de calcio o carbonato de calcio, pueden tender a desestabilizar las dispersiones acuosas si el componente de copolímero se utiliza en forma de dispersión acuosa y preferiblemente no se utiliza; sin embargo, se pueden utilizar en cantidades minoritarias.

La cantidad de una o más bases utilizadas puede ser tal que los grupos ácido carboxílico, o las sales de los mismos del (co)polímero de adición se neutralicen en un grado de menos de 35%, o menos de 20%, o menos de 5%, calculado sobre una base equivalente. Se prefiere no utilizar ninguna base neutralizante.

La (ii) mezcla de dos o más polioles de la presente invención contiene uno o más polioles además de pentaeritritol, que contiene dos, tres o más de tres grupos hidroxilo o, preferiblemente, tres o más. El poliol debe ser suficientemente no volátil para que permanezca sustancialmente disponible para la reacción con el poliácido en la composición durante las operaciones de calentamiento y curado. El poliol se puede elegir, por ejemplo, entre (poli)etilenglicol, dietanolamina (DEA), ureas glicoladas, 1,4-ciclohexano-diol, resorcinol, catecol y (poli)alquilenglicoles C₃ a C₈; uno o más polioles trihidroxilados que contienen tres o más grupos hidroxilo, tales como glicerol, trimetanol propano (TMP), trimetanoletano, trietanolamina (TEA), 1,2,4-butanetriol, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, trimetilol propano propoxilado, pentaeritritol propoxilado, β-hidroxiamidas de la siguiente fórmula (III):



en cuya fórmula, R y R' representan independientemente H, o radicales alquílicos lineales o ramificados C₁ a C₁₈ monovalentes que pueden contener grupos arilo, cicloalquilo y alqueno; R' representa un radical alqueno C₁ a C₅ divalente o un enlace covalente; y es el número entero 1 o 2; x es 0 o 1, de manera que (x + y) = 2; y mezclas de los mismos. Otros polioles trihidroxilados adecuados que tienen al menos tres grupos hidroxilo pueden comprender polioles reactivos tales como, por ejemplo, β-hidroxialquilamidas tales como, por ejemplo, bis-(N,N-di(β-hidroxietil))adipamida, que se puede preparar según las enseñanzas de la patente de Estados Unidos Núm. 4,076,917;

y (co)polímeros de adición que comprenden el producto de polimerización de monómeros que contienen grupos hidroxilo; o mezclas y combinaciones de los mismos.

Adicionalmente, los polioles adecuados distintos del pentaeritritol pueden comprender (i) los uno o más poliácidos poliméricos de la presente invención que comprenden el producto de polimerización de uno o más ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y uno o más monómeros que contienen grupos hidroxilo, tales como los monómeros de fórmula (I) o (II), anteriores.

Preferiblemente, los uno o más polioles distintos del pentaeritritol comprenden un alcohol trihidroxilado, dietanolamina o un poliol dihidroxilado de fórmula (III). Los alcoholes trihidroxilados preferidos son glicerol, TEA, β -hidroxiamidas trihidroxiladas de fórmula (III) y mezclas de los mismos.

En las composiciones de poliácidos de la presente invención, la razón del número de equivalentes de carboxi, o sales de los mismos en las composiciones acuosas curables, es decir, los uno o más poliácidos (i), con respecto al número total de equivalentes de hidroxilo en el poliol (ii) más el pentaeritritol, sin contar los grupos hidroxilo en los uno o más carbohidratos, es de aproximadamente 1/0,1 a aproximadamente 1/10, preferiblemente de 1/0,2 a 1/1, y puede, por ejemplo, variar hasta 1/3. Para evitar un exceso de compuestos orgánicos volátiles (COV) y asegurar la formación de una buena red de curado, se prefiere un exceso de equivalentes de carboxi, anhídrido o sales de los mismos con respecto a los equivalentes de hidroxilo en el poliol (ii) más el pentaeritritol en las composiciones acuosas curables. Como se emplea en la presente memoria, el número total de equivalentes de hidroxilo en la (ii) mezcla de dos o más polioles no incluye ningún grupo hidroxilo de carbohidratos.

La composición aglutinante acuosa puede comprender (iv) uno o más carbohidratos, tales como un monosacárido, disacárido, alcohol de azúcar o polisacárido. El término "carbohidrato" se refiere a compuestos polihidroxilados de fórmula $(CH_2O)_n$ muchos de los cuales contienen grupos aldehídicos o cetónicos o producen tales grupos en la hidrólisis. El carbohidrato debe ser suficientemente no volátil para maximizar su capacidad de permanecer en la composición aglutinante durante el calentamiento o curado de la misma.

Los carbohidratos adecuados incluyen azúcares, tales como monosacáridos o disacáridos, preferiblemente azúcares reductores. Los monosacáridos adecuados pueden consistir en una triosa, una tetrosa, una pentosa, una hexosa o una heptosa, preferiblemente, con cinco o seis átomos de carbono denominados pentosas y hexosas. Los azúcares pueden contener un aldehído, conocido como una aldosa; o una cetona, denominada cetosa. Los azúcares de aldopentosa adecuados incluyen ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa; y los azúcares cetopentosos incluyen ribulosa, arabulosa, xilulosa y lixulosa. Los ejemplos de azúcares de aldohexosa incluyen glucosa (por ejemplo, dextrosa), manosa, galactosa, alosa, altrosa, talosa, gulosa e idosa; y los azúcares de cetohexosa incluyen fructosa, psicosa, sorbosa y tagatosa. Los azúcares de cetohexosa incluyen sedoheptulosa. Otros estereoisómeros naturales o sintéticos o isómeros ópticos de tales carbohidratos también pueden ser útiles como componente carbohidrato de la composición aglutinante acuosa.

Los azúcares reductores adecuados pueden incluir, por ejemplo, fructosa, gliceraldehídos, lactosa, arabinosa, maltosa, glucosa, dextrosa, xilosa y levulosa. Adicionalmente, se pueden utilizar varias fuentes de azúcar reductor adecuadas, tales como jarabe de maíz, jarabe de maíz con alto contenido en fructosa, hemicelulósicos de mazorca de maíz, madera designificada y bambú, y otros equivalentes de fructosa, xilosa y dextrosa. Un jarabe de maíz disponible comercialmente adecuado es, por ejemplo, el jarabe de maíz ADM 97/71 con un contenido de dextrosa de 97% o mayor (Archer Daniels Midland Company Decatur, IL). Los azúcares reductores preferidos son azúcares reductores de 5 carbonos y 6 carbonos.

Los alcoholes de azúcares adecuados pueden ser, por ejemplo, xilitol, sorbitol y manitol. Los disacáridos adecuados pueden incluir sacarosa, lactosa o maltosa.

Los polisacáridos adecuados (que incluyen los tri-sacáridos o tri-sacáridos superiores) pueden ser, por ejemplo, almidón, celulosa, gomas tales como guar y xantana, alginatos, quitosano, pectina, gelanos y derivados eterificados, esterificados, hidrolizados con ácido, dextrinizados, oxidados o tratados con enzimas de los mismos. Tales polisacáridos pueden derivar de productos naturales, que incluyen fuentes vegetales, animales y microbianas.

Los almidones adecuados incluyen maíz o maíz dulce, maíz ceroso, maíz con alto contenido de amilosa, patata, tapioca y almidones de trigo. Otros almidones incluyen variedades de arroz, arroz ceroso, guisantes, sagú, avena, cebada, centeno, amaranto, batata y almidones híbridos disponibles de cultivo de plantas convencionales, p. ej., almidones híbridos con alto contenido de amilosa que tienen un contenido de amilosa de 40% o más tal como almidón de maíz con alto contenido de amilosa. Los almidones modificados genéticamente, tales como los almidones de patata con alto contenido de amilosa y amilopectina de patata, también pueden ser útiles.

Los polisacáridos pueden modificarse o derivatizarse, por ejemplo por eterificación, esterificación, hidrólisis con ácido, dextrinización, oxidación o tratamiento enzimático (p. ej., con alfa-amilasa, beta-amilasa, pululanasa, isoamilasa o glucoamilasa), o modificarse mediante bioingeniería.

El carbohidrato de la composición acuosa puede estar opcionalmente sustituido, por ejemplo con hidroxilo, halo, alquilo, alcoxi u otros grupos sustituyentes. El carbohidrato puede estar en forma de azúcares en polvo o granulados o jarabes

de azúcar, incluyendo jarabe de maíz, jarabe de trigo o jarabe de maíz con alto contenido de fructosa.

Preferiblemente, si el carbohidrato es un jarabe de azúcar, tiene un DE de 50 a 100.

Preferiblemente, si el carbohidrato es un polisacárido, se elige entre almidón, maltodextrina y un polisacárido que tiene un DE de 0 a 35, o, más preferiblemente, de 0 a 30.

- 5 Preferiblemente, la composición acuosa curable también contiene (v) uno o más aceleradores que contienen fósforo que pueden ser un compuesto tal como los descritos en la Patente de Estados Unidos Núm. 6,136,916. Preferiblemente, el acelerador se selecciona del grupo que consiste en hipofosfito de sodio, fosfito de sodio o una mezcla de los mismos. El acelerador que contiene fósforo también puede ser uno o más (co)oligómeros que tienen grupos que contienen fósforo añadido a las composiciones acuosas curables, por ejemplo, un (co)oligómero de ácido
- 10 acrílico formado en presencia de hipofosfito de sodio por polimerización de adición. Adicionalmente, los uno o más aceleradores que contienen fósforo pueden comprender parte de un poliácido polimérico como agente de transferencia de cadena, el poliácido polimérico que tiene grupos que contienen fósforo tales como, por ejemplo, (co)polímeros de adición de ácidos acrílicos y, opcionalmente, comonómeros etilénicamente insaturados, formados en presencia de hipofosfito de sodio.
- 15 Los (v) uno o más aceleradores que contienen fósforo pueden utilizarse a un nivel de 0,1% en peso a 40% en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, o 1% en peso o más, o preferiblemente, 2% en peso o más, o hasta 20% en peso, o, preferiblemente, hasta 15% en peso, y, más preferiblemente, hasta 12% en peso. Cuando el acelerador que contiene fósforo comprende parte de un poliácido polimérico, el % en peso del acelerador que contiene fósforo se determina por el % en peso de sólidos del acelerador que contiene fósforo cargado
- 20 en el reactor como una fracción del total de sólidos por lotes.

Las composiciones acuosas curables de la presente invención pueden comprender uno o más catalizadores ácidos fuertes y tienen un pH bajo de, preferiblemente, $\leq 3,5$, más preferiblemente 2,5 o menos, e incluso más preferiblemente de 2,1 a 2,3. El pH bajo se puede obtener, por ejemplo, mediante la adición de uno o más ácidos adecuados, preferiblemente un ácido mineral a la composición acuosa curable. El ácido mineral se puede añadir ya sea en el punto

25 de aplicación o en la fabricación del aglutinante. El ácido mineral, puede ser ácido sulfúrico o nítrico. Otros ácidos adecuados pueden ser ácidos orgánicos, tales como, por ejemplo, ácidos carboxílicos y sulfónicos, como en el ácido p-toluenosulfónico.

Si la composición acuosa curable comprende catalizadores de esterificación de ácidos fuertes (con un pKa de $\leq 3,0$), los grupos ácido carboxílico o las sales del (co)polímero de adición pueden neutralizarse, preferiblemente con una base fugitiva, tal como una base volátil. Con respecto a la base de equivalentes, cuando se utiliza el semiestér de un ácido dicarboxílico, o el anhídrido de un ácido dicarboxílico, se calcula que los equivalentes de ácido son iguales a los del ácido dicarboxílico correspondiente.

30

La composición acuosa curable puede prepararse mezclando los uno o más poliácidos, los uno o más polioles, el pentaeritritol y, si se desea, los uno o más aceleradores que contienen fósforo y cualquier ingrediente adicional utilizando técnicas de mezcla convencionales. Opcionalmente, uno o más ácidos polibásicos orgánicos o sales de los mismos se pueden mezclar con uno o más polioles (ii), en condiciones reactivas, antes de mezclar con (i) uno o más poliácidos. El agua se puede mezclar con el resto de la composición en el punto de uso, y no antes, para minimizar el peso de transporte.

35

Los sólidos totales de las composiciones acuosas curables de la presente invención pueden ser de 0,5 a 99% en peso. Los sólidos totales de las composiciones pueden variar de 90% en peso o más, o 95% o más, basándose en el peso total de la composición, como en una composición aglutinante seca (p. ej., secada por pulverización) o granular que solo contiene agua de hidratación. Las composiciones líquidas pueden tener contenidos de sólidos totales de hasta 70% en peso, como es el caso con soluciones o dispersiones, o hasta 65% en peso, o hasta 60% en peso; tales sólidos totales pueden oscilar desde tan bajo como 0,5% en peso o más, o 20% en peso o más, o 30% en peso o más.

40

Los sólidos totales de las composiciones acuosas curables se pueden seleccionar para proporcionar composiciones que tengan una viscosidad adecuada para diversos medios de tratamiento de sustratos. Por ejemplo, las composiciones acuosas curables pulverizables pueden tener un total de sólidos de 10% en peso o menos. Sin embargo, los sustratos se pueden sumergir en, o poner en contacto por sí mismos, con composiciones acuosas curables que tienen un total de sólidos de 10% en peso o más.

45

Las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente aditivos, que se pueden añadir en cualquier momento. Los aditivos adecuados incluyen uno o más de cada uno de un emulsionante; un pigmento, una carga o expansor, utilizado en una cantidad de hasta 40% en peso, basándose en el peso total de los sólidos aglutinantes; una ayuda antimigración; un agente de curado, p. ej., uretanos y resinas epoxídicas, tales como resinas epoxídicas de bisfenol; un coalescente; un tensioactivo aniónico o no iónico, que incluye fosfonatos aniónicos,

50 maleatos, sulfonatos y ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA), preferiblemente tensioactivos no iónicos que tienen un HLB de 5-25 y sulfonatos no aromáticos, utilizados en una cantidad de 0,01 a 5% en peso, basándose en el peso total de los sólidos aglutinantes; un agente dispersante; un agente supresor de polvo; un biocida; un plastificante; un agente de acoplamiento tal como un silano, un agente antiespumante; un inhibidor de corrosión, particularmente

55

inhibidores de corrosión y antioxidantes eficaces a $\text{pH} \leq 4$ tales como tioureas, oxalatos y cromatos, p. ej., oxalato de estaño; un colorante; un agente antiestático; un lubricante; un agente supresor de polvo o una cera.

Las cargas o expansores adecuados pueden comprender sílices microcristalinas, que incluyen caolín y bentonita; silicato de aluminio calcinado, wollastonita; sílice de diatomeas; vidrio esmerilado; sienita nefelínica; hidrotalcita; mica; esmectitas, tales como filosilicatos, dióxido de titanio, óxido de zinc, arcilla calcinada y silicatos calcinados, tales como silicatos de aluminio calcinados y mezclas de los mismos. La arcilla de caolín, las esmectitas o los filosilicatos pueden tratarse o no en superficie para volverlos hidrófobos, por ejemplo, con compuestos de trialquilammonio.

Para facilitar la aplicación por pulverización de las composiciones acuosas curables sobre fibras no tejidas resistentes al calor, p. ej., lana de vidrio o lana mineral, las composiciones pueden comprender adicionalmente uno o más agentes antiespumantes. Los agentes antiespumantes adecuados pueden incluir copolímeros en bloque no iónicos etoxilados e hidrófobos-hidrófilos-hidrófobos, tales como espesantes asociativos, cada uno en la cantidad de 0,001 a 5% en peso, basándose en el peso total de sólidos aglutinantes, o las β -hidroxiamidas a partir de lactonas de fórmula (III) en la cantidad de hasta 10% en peso o más, basándose en el peso total de los sólidos aglutinantes, o hasta 5% en peso, o hasta 1% en peso, o en una cantidad de 0,1% en peso o más, o 0,5% en peso o más.

Preferiblemente, las composiciones acuosas curables para tratar sustratos de lana mineral o de vidrio comprenden agentes de acoplamiento, tales como silanos, particularmente oxisilanos hidrolizables como 3-glicidoxipropilttrialcoxisilano, aminopropilttri(m)etoxi silano, por ejemplo, los compuestos de γ -glicidoxipropilttrimetoxisilano disponibles como SILQUEST™ A-187 (Momentive Performance Materials, Waterford, NY). Tales agentes de acoplamiento se pueden utilizar en una cantidad de 0,1% en peso o más, basándose en el peso total de los sólidos aglutinantes, o 0,2% en peso o más, o 0,5% en peso o más, y tales cantidades pueden variar hasta 5% en peso, o hasta 2% en peso, o hasta 1,5% en peso basándose en sólidos aglutinantes.

Preferiblemente, para promover la cobertura superficial, se añaden uno o más tensioactivos o emulsionantes a las composiciones acuosas curables inmediatamente después de que los sólidos aglutinantes se mezclen juntos. Los uno o más tensioactivos o emulsionantes ayudan a mantener la homogeneidad acuosa a sólidos totales más altos (>30%) y temperaturas de almacenamiento iguales o superiores a la temperatura ambiente. Los tensioactivos adecuados pueden incluir los no iónicos, sulfonatos, sulfatos, fosfonatos, fosfatos, maleatos. Son particularmente útiles los tensioactivos que no contienen silicona y que contienen grupos acetilénicos tales como SURFYNOL™ (Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA) y TERGITOL™ (The Dow Chemical Company, Midland, MI), así como los alcoholes grasos etoxilados, tales como NEODOL™ (Shell Chemicals, Houston TX).

Para su uso en sustratos que contienen materiales finos o finamente divididos, se pueden añadir deseablemente uno o más agentes supresores de polvo. Tales agentes supresores de polvo pueden incluir hidrocarburos que tienen un número de carbonos predominantemente mayor que C_{25} y que hierven por encima de aproximadamente 400°C (752°F). Estos pueden incluir emulsiones de hidrocarburos no humeantes tales como: aceites no combustibles MULREX™ (Exxonmobil Oil Corp., Fairfax, Va) y Garo 217 (G.O.V.I., NV, Drongen, Belgium). Tales agentes supresores de polvo se pueden añadir como una dispersión acuosa emulsionada o directamente sin emulsionar en una cantidad de 1 a 5% en peso, preferiblemente hasta 3,0% en peso, basándose en los sólidos aglutinantes totales.

La presente invención proporciona métodos para tratar uno o más sustratos formando las composiciones acuosas curables de la presente invención, poniendo en contacto el sustrato con la composición acuosa curable o aplicando la composición acuosa curable al sustrato y calentando la composición acuosa curable a una temperatura de 100°C a 400°C para secar y curar la composición. El sustrato puede ponerse en contacto con la composición acuosa curable mediante métodos comúnmente descritos como, por ejemplo, recubrimiento, p. ej., recubrimiento por inmersión, encolado, saturación, unión y combinaciones de los mismos.

Las composiciones acuosas curables se pueden aplicar a un sustrato mediante técnicas convencionales tales como, por ejemplo, pulverización con aire o sin aire, relleno, saturación, recubrimiento con rodillo, recubrimiento de cortina, depósito de batidor o coagulación. Las composiciones acuosas curables que comprenden (co)polímeros de adición de poliácidos que tienen un peso molecular promedio en peso superior a 20.000 y que tienen una alta viscosidad, p. ej., ≥ 600 centipoise a rt y presión convencional, se pueden aplicar preferiblemente a sustratos fibrosos y compuestos mediante recubrimiento por inmersión o rodillo.

Al secar y curar las composiciones acuosas curables, la duración y la temperatura de calentamiento afectarán la tasa de secado, la facilidad de procesamiento o manipulación, y el desarrollo de propiedades del sustrato tratado. Se puede mantener un tratamiento térmico adecuado a 100°C o más, y hasta 400°C durante 3 segundos a 15 minutos. Preferiblemente, las temperaturas de tratamiento térmico varían de 150°C o más; tales temperaturas de tratamiento térmico preferidas pueden variar hasta 280°C o, más preferiblemente, hasta 225°C.

El secado y el curado pueden realizarse en dos o más etapas distintos, si se desea. Por ejemplo, la composición acuosa curable se puede calentar primero a temperaturas y durante tiempos suficientes para que se seque sustancialmente, pero no para curar sustancialmente la composición, seguido de calentamiento por segunda vez, a temperaturas más altas y/o durante períodos de tiempo más largos, para llevar a cabo el curado. Tales procedimientos, denominados "estado B", se pueden utilizar para proporcionar no tejidos tratados con aglutinante, por ejemplo, en

forma de rollo, que se pueden curar más tarde, con o sin formación o moldeado en una configuración particular, concurrente con el procedimiento de curado.

Como los poliácidos (i) pueden ser corrosivos para ciertos tipos de equipos de procesamiento, particularmente aquellos hechos de acero blando, preferiblemente se pueden poner en práctica ciertos tipos de control de la corrosión cuando se manejan soluciones que contienen tales poliácidos. Estas prácticas pueden incluir, por ejemplo, control de pH, p. ej., utilizando TEA o polioles básicos (ii), reduciendo el uso o eliminando ácidos fuertes, reduciendo el uso de aceleradores que contienen fósforo y polímeros que los contienen, y utilizando materiales tales como el acero inoxidable en el equipo de procesamiento en lugar de material más corrosivo.

Los sustratos adecuados pueden incluir fibras y artículos fibrosos, tales como, por ejemplo, fibras tales como vidrio y fibras minerales; no tejidos; telas tejidas y no tejidas resistentes al calor, tales como las que comprenden fibras de aramida, fibras cerámicas, fibras metálicas, fibras de carbono, fibras de poliimida, fibras de poliéster, fibras de rayón, fibras minerales y fibras de vidrio; metal finamente dividido o fibroso y materiales plásticos resistentes al calor, p. ej., poli(imidas aromáticas) o PVC. Los sustratos no tejidos adecuados pueden comprender fibras que se han consolidado por medios puramente mecánicos, tales como, por ejemplo, entrelazado causado por perforación con aguja, por un procedimiento de flujo de aire ("Air-Laid") o por un procedimiento vía húmeda ("Wet-Laid"); por medios químicos, tales como, por ejemplo, tratamiento con un aglutinante polimérico; o mediante una combinación de medios mecánicos y químicos antes, durante o después de la formación de tela no tejida. Los no tejidos resistentes al calor también pueden contener fibras que no son en sí mismas resistentes al calor tales como, por ejemplo, fibras de poliéster, fibras de rayón, fibras de nailon y fibras superabsorbentes, en la medida en la que, o en cantidades tales que, no afecten de manera negativa al rendimiento del sustrato.

Las aplicaciones adecuadas para las composiciones acuosas curables de la presente invención incluyen, por ejemplo, no tejidos para su uso como bloques o rollos de aislamiento para su uso en hornos y en la construcción de edificios, como esteras de refuerzo para aplicaciones en tejados o suelos, como fibra para hilar, como sustrato con una base de microvidrio para placas de circuitos impresos, como separadores de baterías, como material de filtro, p. ej. para filtros de conductos de aire, como material de cinta, como malla de refuerzo en revestimientos cementosos y no cementosos para mampostería, o como abrasivos; tejidos, no tejidos y materiales compuestos para su uso como abrasivos y provisiones de partida o fibras compuestas preimpregnadas, de los mismos, p. ej., zapatas y pastillas de freno, placas de embrague, o en forma de láminas o paneles, por ejemplo en tejas; y telas no tejidas resistentes al calor que contienen fibras minerales o de vidrio impregnadas con composiciones asfálticas calientes, por ejemplo, a temperaturas de 150°C a 250°C para elaborar tablillas para tejados o materiales para tejados en rollo.

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

Las abreviaturas utilizadas a continuación incluyen las siguientes:

pAA = ácido poliacrílico; SHP = hipofosfito de sodio; y TEA = trietanolamina.

Métodos de prueba: Las siguientes pruebas se realizaron sobre las composiciones acuosas curables indicadas:

Prueba de tracción de papel de filtro de microfibras de vidrio tratada: Se preparó un filtro de microfibras impregnado con aglutinante (Whatman International Inc., Maidstone, Inglaterra, GF/A, núm. de catálogo 1820 866) como una lámina de 20,3 cm x 25,4 cm, tirando de la lámina a través de una artesa cargada con la composición acuosa curable premezclada indicada, y haciendo pasar la lámina tratada entre dos rodillos de calandrado (Foulard de Laboratorio Mathis) a una velocidad de 3 m por minuto y 2,96 atm de presión para homogeneizar las láminas y absorber el exceso de aglutinante. Las láminas resultantes se secaron a 200°C durante 2,5 minutos en un horno Mathis que se ventiló con un ventilador configurado a 2.300 rpm. El peso posterior al secado se determinó para calcular el exceso ("add-on") de aglutinante (peso del aglutinante seco como porcentaje del peso del papel de filtro). Todas las láminas tenían aproximadamente 20% de exceso de aglutinante, aproximadamente 53 g de sólidos/m² de lámina. El "exceso" es el % en peso basándose en el peso de la lámina del filtro de los sólidos aglutinantes retenidos en la lámina del filtro después del secado inicial y antes del curado. Las láminas secas se curaron a continuación a 200°C durante 150 segundos en el mismo tipo de horno Mathis utilizado para secar las muestras. Para cada composición acuosa curable indicada, se realizó un total de tres a ocho estudios y se informó sobre la resistencia a la tracción promedio.

Tracción en seco: Las láminas secas y curadas se cortaron en tiras de 168 x 30 mm y cada lámina se probó a 23°C y 50% HR utilizando un probador Zwick (Zwicki™ 1140, Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, DE) a una velocidad de 100 mm/min.

Tracción en húmedo: Las láminas secas y curadas se cortaron en tiras de 168 x 30 mm y cada lámina se probó sumergiéndola en un baño de agua durante 10 minutos y a continuación probándola utilizando un probador Zwick (Zwicki™ 1140) a una velocidad de 100 mm/min.

Prueba de tracción de Hueso de perro: Se elaboró un hueso de perro (75 mm (largo) x 42 mm (ancho) y 25 mm (25) x 6 mm de grosor) mezclando esferas de vidrio (Spherglass™ 2024 CP00, 106 a 212 µm, Especificación 31102, Potters Industries, Kirchenheimbolanden, DE), en un vaso de precipitados, mezclando a mano utilizando una espátula

con la composición acuosa curable indicada con un exceso de aglutinante de 5% en peso) hasta que se obtuvo una suspensión homogénea, llenando un molde de forma de acero inoxidable recubierto con politetrafluoroetileno con las dimensiones anteriores con la mezcla y comprimiendo la suspensión de manera que se pueda fabricar una carcasa con forma de hueso denso y uniforme. A continuación, los huesos de perro se curan a 200°C durante 30 minutos en un horno Mathis. Para tracción en seco, los huesos de perro se acondicionaron a 23°C/50% HR durante >12 h y a continuación se probaron. Para tracción en húmedo, a menos que se indique lo contrario, los huesos de perro se acondicionaron colocándolos sobre un baño de agua en un horno Mathis a 90°C durante 90 minutos, se retiraron del horno, se dejaron enfriar durante 30 minutos y a continuación se probaron. Los huesos de perro curados y acondicionados se probaron a continuación, para determinar la resistencia a la tracción en seco y en húmedo utilizando un probador de tracción Zwick Z005 Zwick GmbH & Co. Kg, Ulm, DE) colocando el hueso de perro en las mordazas del probador y doblando el hueso de perro con las mordazas a una tasa de desplazamiento de 5 mm/min. La prueba registró la fuerza de tracción máxima a la rotura. Para cada composición acuosa curable indicada, se realizó un total de tres a seis estudios y se informó sobre la resistencia a la tracción promedio.

Como se muestra en las Tablas 1 y 1A, a continuación, se utilizaron los siguientes materiales en los Ejemplos:

Tabla 1: Materiales

Aglutinante 1	Véase Tabla 1A
Aglutinante 2	Véase Tabla 1A
Aglutinante 3	(96,6 % en peso de aglutinante 2 + 3,4% en peso de resina que contiene grupos azetidinio (p/p sólidos)
Resina de poliamidoamina que contiene grupos azetidinio	resina Kymene™ LX 145 (bajo niveles AOX ¹ , 14% en peso de solución acuosa,) Solenis Int'l, L.P., Wilmington, DE)
gránulos de almidón nativo no solubles en agua	Meritena™ 120, Tereos (DE ~ 0; humedad 12% en peso, Syral Belgium NV, Aalst, BE)
maltodextrina	Maltodextrina DE 18 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
jarabe de trigo (DE 40)	Glucowheat 40/79, DE 40 (Blattmann AG, Wädenswil, CH)
jarabe de trigo (DE 60)	Glucowheat 60/79, DE 60 (Blattmann AG)
monohidrato cristalino de D-glucosa	C* Dex 02001 (Cargill, Decatur, IL)
sulfato de amonio	(Sigma Aldrich)
ácido cítrico	(Sigma Aldrich)
1. AOX = halógenos orgánicos adsorbibles.	

Las composiciones acuosas curables, como se indica en la Tabla 2, a continuación, se prepararon calentando el poliácido polimérico en el aglutinante indicado a 65°C durante 15 minutos en un baño de agua, añadiendo lentamente el pentaeritritol al poliácido, seguido de 30 a 35 minutos de agitación, adición de cualquier SHP y glicerol o poliol y 15 minutos más de agitación para elaborar un aglutinante, seguido de una simple mezcla del almidón, el aglutinante indicado, el ácido cítrico y las resinas que contienen grupos azetidinio

Tabla 1A: Composiciones de Poliácidos Poliméricos

Materiales	Aglutinante 1	Aglutinante 2
pAA SHP (Mw = 1.800)	55,3	65,7
TEA	26,7	
SHP (83% en peso de sólidos en agua)	7,7	13,6
Persulfato de sodio	0,6	0,7
Ácido sulfúrico	9,7	

Materiales	Aglutinante 1	Aglutinante 2
Glicerol (86,5% en peso de sólidos en agua)		9,9
Pentaeritritol (mono)		10,1
Partes ¹ sólidas totales	100	100
SHP como adición posterior, %		6,6
TEA en pAA%	48,3	
TEA en pAA, %	48,3	n/a
Glicerol en pAA, %	n/a	15,1
Sólidos en agua	54 % en peso	55 % en peso

1. Todas las partes de los materiales se mencionan únicamente basándose en los sólidos. Los resultados de las pruebas de tracción de hueso de perro de estas composiciones se presentan en la Tabla 3, a continuación, como un promedio de tres estudios de cada prueba.

5

Tabla 2: Composiciones acuosas curables¹ con Poliacidos Poliméricos

Ejemplo	3*	4*	5*	6
Sólidos materiales				
Aglutinante 1	30			
Aglutinante 2		30	96	28,7
gránulos de almidón nativo no solubles en agua	50	50		48,7
ácido cítrico	20	20		18,6
Poliamidoamina que contiene grupos azetidinio			4	4
Partes totales	100	100	100	100
* - Indica un Ejemplo Comparativo basándose en los sólidos; 1. El contenido de sólidos es de 25% en peso.				

Como se muestra en la Tabla 3, a continuación, las composiciones de la invención del Ejemplo 6 proporcionan una resistencia a la tracción en húmedo al menos comparable con los mismos aglutinantes curables acuosos termoendurecibles sin almidón como en el Ejemplo comparativo 5. La composición de la invención en el Ejemplo 6 con pentaeritritol también proporcionó una excelente resistencia a la tracción en húmedo en comparación con las composiciones elaboradas con TEA en el Ejemplo comparativo 3.

10

Tabla 3: Resultados de tracción de hueso de perro

Ejemplo	3*	4	5*	6
	F (máx.) (N)			
Tracción en seco, RT promedio	152	294	526	524
Tracción en húmedo caliente promedio	116	188	118	309
Resistencia en húmedo/seco, %	76	64	23	59

Las composiciones acuosas curables con alto contenido de carbohidratos mostradas en la Tabla 4, a continuación, se

formularon mediante simple mezclado con un mezclador de turbina en un vaso de precipitados, agitación de la D-glucosa en agua; a continuación adición de sulfato de amonio y agitación 10 min; después adición de la resina que contiene grupos azetidinio y agitación 10 minutos más. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 5, a continuación, como un promedio de tres estudios de cada prueba.

- 5 Como se muestra en la Tabla 5, a continuación, las composiciones acuosas curables de la invención proporcionaron una resistencia en húmedo y en seco drásticamente mejorada en el Ejemplo 8 incluso a pesar del uso de solo 2% en peso (basándose en los sólidos) de resinas que contienen grupos azetidinio.

Tabla 4: Composiciones Acuosas Curables con Alto Contenido de Carbohidratos¹

Ejemplo	7*	8
Material (basándose únicamente en los sólidos)		
monohidrato cristalino de D-glucosa	80	79
sulfato de amonio	20	19
resina de poliamidoamina que contiene grupos azetidinio		2
Partes totales	100	100
* - Indica un Ejemplo Comparativo; 1. Todas las composiciones a 25% en peso de sólidos.		

10

Tabla 5: Resultados de Tracción de Hueso de perro

Ejemplo	7*	8	8 (repetición)	8 (repetición)
	F (máx.), N			
Tracción en seco, RT promedio	138	370	397	394
Tracción en húmedo caliente promedio	133	255	257	264
Resistencia en húmedo/seco, %	97	69	65	67
* - Indica un Ejemplo Comparativo				

Las formulaciones de composiciones acuosas curables se elaboraron con los materiales indicados en la Tabla 6, a continuación, de la misma manera que las composiciones en la Tabla 2, anterior. Las composiciones acuosas curables se probaron y los resultados se presentaron en la Tabla 7, a continuación, como el promedio de seis estudios.

15

Tabla 6: Efecto de la Cantidad de Resinas que Contienen Grupo Azetidinio^{1, 2}

Ejemplo	9*	10	11	12	13	14*
Material (Basándose únicamente en los sólidos)						
Aglutinante 2	30	29	26	21	15	0
gránulos de almidón nativo no solubles en agua	50	50	50	50	50	50
ácido cítrico	20	20	20	20	20	20
Poliamidoamina que contiene grupos azetidinio		1	4	9	15	30
Partes totales	100	100	100	100	100	100
* - Indica un Ejemplo Comparativo; 1. Los aglutinantes contienen 25% en peso de sólidos; 2. Se añadió epoxi silano a todas las formulaciones (Dow Corning, Midland, MI).						

Tabla 7: Resultados de Tracción de Hueso de perro

Ejemplo	9*	10	11	12	13	14*
	F (máx.) (N)					
Tracción en seco, RT promedio	465	504	434	467	387	182
Tracción en húmedo caliente promedio	147	202	291	285	310	90
Resistencia en húmedo/seco, %	32	40	67	61	80	49

Como se muestra en la Tabla 7, anterior, las composiciones acuosas curables de la invención en los Ejemplos 10, 11, 12 y 13 proporcionan una resistencia a la tracción en húmedo mucho mejor que en los Ejemplos comparativos 9 y 14, respectivamente, con resinas que no contienen grupos azetidinio o con resinas que contienen solo grupos azetidinio. Además, el Ejemplo 13 muestra solo un aumento marginal en la resistencia a la tracción en húmedo y una disminución en la resistencia a la tracción en seco cuando se utilizan 15 partes (sólidos) de resinas que contienen grupos azetidinio, en oposición a 1, 4 y 9 partes, respectivamente, en los Ejemplos 10, 11 y 12.

En la Tabla 8, a continuación, se elaboraron varias formulaciones de la misma manera que las formulaciones en la Tabla 2, anterior, y se probaron. Toda la composición acuosa curable en la Tabla 8 tenía un pH de alrededor de 2,15. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 9, a continuación.

Tabla 8: Efecto de Varios Carbohidratos Sobre la Resistencia

Ejemplo	15*	16*	17*	18*	19*	20	21	22	23	24
Material (Basándose únicamente en los sólidos)										
Aglutinante 2	30	30	30	30	30					
Aglutinante 3						30	30	30	30	30
gránulos de almidón nativo no solubles en agua	50					50				
maltodextrina		50					50			
jarabe de trigo, DE 40			50					50		
jarabe de trigo, DE 60				50					50	
monohidrato cristalino de D-glucosa					50					50
Ácido cítrico	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Partes totales	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Sólidos totales (% en peso en agua)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
* - Indica un Ejemplo Comparativo; 1. El aglutinante 3 contiene 3,4% en peso de sólidos de resinas que contienen grupos azetidinio, basándose en sólidos del aglutinante 3; 2. Se añadió epoxi silano a todas las formulaciones (Dow Corning, Midland, MI).										

Tabla 9: Resultados de Tracción del Papel de Filtro

Ejemplo	15*	20	16*	21	17*	22	18*	23	19*	24
Carbohidrato	almidón		maltodextrina		jarabe de trigo (DE 40)		jarabe de trigo (DE 60)		D-glucosa	
	F (máx.) (N)									
Tracción en seco, RT promedio	4,19	6,30	4,23	6,09	4,77	4,83	4,67	6,34	5,09	5,77
Tracción en húmedo caliente promedio	3,84	4,87	4,06	4,81	4,91	4,27	3,38	4,53	3,60	4,34
Resistencia en húmedo/seco, %	91,61	77,29	95,98	78,92	80,07	88,46	72,24	71,41	70,65	75,21
* - Indica un Ejemplo Comparativo										

Como se muestra en la Tabla 9 anterior, las composiciones acuosas curables de la invención en los Ejemplos 20, 21, 23 y 24 tienen solo 1% en peso de resinas que contienen grupos azetidinio (30 partes sólidas de Aglutinante 3) y aún

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa curable que comprende (i) uno o más poliácidos que comprenden al menos dos grupos ácido carboxílico, o sales de los mismos; (ii) una mezcla de dos o más polioles que incluyen pentaeritritol y uno o más polioles adicionales que tienen al menos dos grupos hidroxilo; (iii) de 0,5 a 12% en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de una o más resinas que contienen grupos azetidinio; y (iv) de 25 a 70% en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de uno o más carbohidratos, en donde la razón del número de equivalentes de los grupos ácido carboxílico o sales de los mismos en (i) los uno o más poliácidos, con respecto al número total de equivalentes de los grupos hidroxilo en (ii) la mezcla de dos o más polioles es de 1/0,01 a 1/10.
2. La composición acuosa curable según la reivindicación 1, en donde la composición comprende adicionalmente (v) uno o más aceleradores que contienen fósforo.
3. La composición acuosa curable según la reivindicación 1, en donde (i) los uno o más poliácidos comprenden una combinación de al menos un poliácido polimérico y un ácido polibásico orgánico.
4. La composición acuosa curable según la reivindicación 1, en donde (i) los uno o más poliácidos son un poliácido polimérico elegido entre ácido poliacrílico (pAA) y copolímeros en solución acuosa de pAA.
5. La composición acuosa curable según la reivindicación 1, que comprende (iii) de 1 a 5% en peso, basándose en el peso total de sólidos de la composición acuosa curable, de una o más resinas que contienen grupos azetidinio.
6. La composición acuosa curable según la reivindicación 1, en donde los uno o más polioles adicionales en (ii) la mezcla de polioles comprenden un poliol dihidroxilado o un poliol trihidroxilado.
7. La composición acuosa curable según la reivindicación 1, en donde (iii) las resinas que contienen grupos azetidinio se eligen entre las aminoamidas de epihalohidrina.
8. La composición acuosa curable según la reivindicación 1, en donde (iv) los uno o más carbohidratos se eligen entre un azúcar reductor, un almidón o una maltodextrina.
9. La composición acuosa curable según la reivindicación 1, en donde la razón del número de equivalentes de los grupos ácido carboxílico o sales de los mismos en (i) los uno o más poliácidos, con respecto al número total de equivalentes de los grupos hidroxilo en (ii) la mezcla de dos o más polioles es de 1/0,2 a 1/1.
10. Un método para tratar, recubrir o impregnar fibras y sustratos de artículos fibrosos que comprende formar una composición acuosa curable que comprende mezclar con agua o uno o más disolventes acuosos (i) uno o más poliácidos que comprenden al menos dos grupos ácido carboxílico, o sales de los mismos; (ii) una mezcla de dos o más polioles que incluyen pentaeritritol y uno o más polioles adicionales que tienen al menos dos grupos hidroxilo; (iii) de 0,5 a 12% en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de una o más resinas que contienen grupos azetidinio, y (iv) de 30 a 70% en peso, basándose en el peso total de sólidos de las composiciones acuosas curables, de uno o más carbohidratos, en donde la razón del número de equivalentes de los grupos ácido carboxílico, o sales de los mismos en (i) los uno o más poliácidos con respecto al número total de equivalentes de dichos grupos hidroxilo en (ii) la mezcla de dos o más polioles es de 1/0,01 a 1/10;
poner en contacto el sustrato con la composición acuosa curable o, alternativamente, aplicar la composición acuosa curable al sustrato; y
calentar la composición acuosa curable a una temperatura de 100°C a 400°C.