



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1004709-3 B1

(22) Data do Depósito: 30/11/2010

(45) Data de Concessão: 10/09/2019



(54) Título: COMPOSIÇÃO AQUOSA CURÁVEL E MÉTODO PARA FORMAR UM SUBSTRATO TRATADO

(51) Int.Cl.: C08J 7/14; C08L 33/02; C08L 35/00.

(30) Prioridade Unionista: 18/12/2009 CN 2009 10261573.9.

(73) Titular(es): ROHM AND HAAS COMPANY.

(72) Inventor(es): MIAO YANG; ZHIQIANG MAO.

(57) Resumo: CONPOSIÇÃO AQUOSA CURÁVEL, MÉTODO PARA FORMAR UM SUBSTRATO TRATADO, E, SUBSTRATO. São apresentados uma composição aquosa curável, um método para formar um substrato tratado com a composição aquosa curável, e o substrato assim tratado. A composição, o método e o substrato tratado poderão ser isentos de formaldeído. A composição é compreendendo um (co)polímero e um reticulador, o referido (co)polímero sendo composto por unidades (co) polimerizadas, com 0,05 a 10% em peso, com base no peso a seco da composição, de monômero etilenicamente insaturado tendo pelo menos dois grupos de ácido carboxílico, em que o reticulador tem pelo menos dois grupos hidrazino tendo uma relação molar pelo menos de 0,05 do grupo de ácido carboxílico, e em que a composição aquosa é curável em uma temperatura de 100198>C a 250198>C.

“COMPOSIÇÃO AQUOSA CURÁVEL E MÉTODO PARA FORMAR UM SUBSTRATO TRATADO”

Fundamentos

[0001] Esta invenção refere-se a uma composição aquosa curável, a um método para formar um substrato flexível tratado utilizando a composição aquosa curável, e ao substrato assim tratado.

[0002] Substratos flexíveis como papel, panos tecidos e panos não tecidos, com frequência são consolidados ou reforçados pelo tratamento com um aglutinante polimérico para ser colocado dentro ou sobre o substrato. A resistência à tração do substrato tratado no estado seco, imerso em água (molhado), e imerso em álcool isopropílico (IPA) é uma das propriedades mais importantes para refletir a qualidade do aglutinante. Quando um substrato tratado por um aglutinante tem uma resistência à tração a seco elevada, umidificada em IPA, usualmente ele tem propriedades melhoradas, incluindo a resiliência, resistência a quebras, resistência limpa a seco, durabilidade de lavagem, resistência a rasgos e resistência a dobramentos.

[0003] Em várias circunstâncias, o aglutinante está presente em um estado substancialmente termoplástico ou substancialmente não reticulado, de forma que poderá ocorrer escoamento, penetração, formação de filme e semelhantes, após a solução ou dispersão do aglutinante ter contactado o substrato. Para melhorar as propriedades do substrato tratado, com frequência é desejável efetuar-se a reticulação tão logo o aglutinante atinja o seu local final, ou simultaneamente com o processo de secagem. Muitos dos agentes convencionais de reticulação, tais como, por exemplo, N-metilol acrilamida e resinas adicionadas de uréia/formaldeído contêm inerentemente o formaldeído liberado.

[0004] O pedido de patente americano de número 2009/0162669 apresenta uma dispersão aquosa compreendendo um polímero e um reticulador, em que o polímero é um polímero anidrido-funcional cíclico e o reticulador é um derivado multi-funcional de hidrazina. Esta composição é

curável a 100°C durante 30 minutos, dando à acetona um filme transparente, sem cor, com boa resistência química. Para obter-se tal dispersão aquosa contendo anidrido, deve ser utilizado um solvente orgânico (como acetona) para dispersar o (co)polímero contendo anidrido em água. Além disso, o (co)polímero contendo anidrido, usualmente, é obtido de um processo de polimerização isento de água. Ainda é desejada uma série de reações químicas orgânicas, isentas de solvente, amistosas ao meio ambiente.

[0005] A patente americana de número 5.385.756 apresenta um método para o tratamento de um substrato flexível, poroso, com uma composição isenta de formaldeído, gerada em água, que é compreendendo um aglutinante composto por monômero de ácido dicarboxílico copolimerizado ou seus derivados. O método produz os benefícios desejados, ao mesmo tempo mantendo as composições substancialmente isentas de formaldeído, e processos que utilizam os mesmos. No entanto, é requerida uma base fixa antes do tratamento do substrato poroso para neutralizar parcialmente a composição. Para simplificar a aplicação, é desejado um sistema aglutinante de um só pacote com propriedade eficientemente auto-curadora.

[0006] O problema analisado por esta invenção é o de superar os defeitos acima na técnica, apresentando uma composição aquosa curável preparada por uma série de reações químicas orgânicas isentas de solvente para o tratamento de substratos flexíveis ou não tecidos, com uma capacidade de processamento melhorada e um desempenho aceitável.

Declaração da invenção

[0007] Em um primeiro aspecto da invenção atual, é apresentada uma composição aquosa curável, compreendendo um (co)polímero e um reticulador, o referido (co)polímero sendo constituído, como unidades copolimerizadas, de 0,05 a 10% em peso, com base no peso a seco da composição, de monômero etilenicamente insaturado tendo pelo menos 2 grupos de ácido carboxílico,

em que o reticulador tem pelo menos 2 grupos hidrazino, em que a relação molar entre o grupo hidrazino no reticulador e o grupo de ácido carboxílico na composição é pelo menos 0,05; e

em que a composição é curável em uma temperatura de 100°C a 250°C.

[0008] Em um segundo aspecto da invenção atual, é apresentado um método para formar um substrato tratado, constituído pelas etapas de:

1) formação de uma composição aquosa curável do primeiro aspecto da invenção atual;

2) o contato de um substrato flexível com a composição aquosa;

e

3) o aquecimento da composição aquosa em uma temperatura de 100°C a 250°C para curar a composição.

[0009] Em um terceiro aspecto da invenção atual, é apresentado um substrato tratado formado pelo método do segundo aspecto da invenção atual.

Descrição detalhada

[00010] Para fins de descrição dos componentes nas composições desta invenção, todas as frases que contêm parênteses significam qualquer ou ambos os assuntos incluídos entre parênteses e a sua ausência. Por exemplo, a palavra "(co)polímero" inclui, na alternativa, polímero, (co)polímero de misturas dos mesmos; e a frase "metacrilato" significa acrilato, metacrilato, e/ou misturas dos mesmos.

[00011] A composição aquosa curável da invenção atual é compreendendo um (co)polímero em uma mistura a frio de (co)polímero. A frase "curável" aqui significa capaz de uma alteração estrutural ou morfológica, que é suficiente para alterar as propriedades, e um substrato flexível no qual foi aplicado uma quantidade efetiva de aglutinante polimérico, como por exemplo, uma reação química covalente, uma interação iônica ou formação de aglomerados, a adesão melhorada ao substrato, a

transformação ou inversão de fase, a ligação com hidrogênio, e semelhantes. O (co)polímero aqui é um (co)polímero preparado pela polimerização por adição de monômeros etilenicamente insaturados em um processo de polimerização em emulsão ou solução aquosa; a mistura fria de (co)polímero aqui é a mistura de dois ou mais (co)polímeros em emulsão ou solução. "Composição aquosa" aqui significa uma composição na qual a fase contínua é água ou uma mistura, incluindo predominantemente água, mas também incluindo o solvente miscível em água. Uma "composição curável" aqui é uma que sofre um processo químico até um certo ponto, como a formação de ligação covalente, sob o efeito de energia adicionada, mais tipicamente, de aquecimento.

[00012] O (co)polímero contém, como unidades copolimerizadas, de 0,05 a 10% em peso, de preferência, de 2 a 6% em peso, com base no peso a seco, da composição aquosa, monômero ácido etilenicamente insaturado tendo pelo menos 2 grupos de ácidos carboxílicos, como por exemplo, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, incluindo os seus sais, e misturas dos mesmos. É preferido o ácido itacônico.

[00013] O (co)polímero, opcionalmente, poderá ser constituído por até 99,95% em peso, de preferência, de 75% a 98% em peso, mais de preferência, de 90% a 98% em peso, com base no peso a seco do (co)polímero, um ou mais monômeros copolimerizados etilenicamente insaturados diferentes, tais como, por exemplo, um monômero de éster metacrílico, incluindo metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de butila, metacrilato de 2-etilexila, metacrilato de decila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, metacrilatos e acetoacetatos ureído-funcionais, acetamidas ou cianoacetatos de ácido metacrílico; estireno ou estirenos substituídos; vinil tolueno; butadieno; acetato de vinila ou outros vinil ésteres; vinil monômeros, tais como cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, N-vinil pirrolidona; e metacrilonitrila. De preferência, os monômeros que possam gerar formaldeído

durante a polimerização ou durante o processamento subsequente, como por exemplo, N-alquilol metacrilamida, são excluídos.

[00014] Em certas realizações, o (co)polímero é constituído por 0 a 5% em peso, de preferência, de 0 a 2% em peso, ainda mais de preferência, de 0 a 1% em peso, com base no peso a seco do (co)polímero, por um monômero copolimerizado multi-etilenicamente insaturado. O monômero multi-etilenicamente insaturado inclui, por exemplo, metacrilato de alila, dialil ftalato, 1,4-butileno glicol dimetacrilato, 1,2- etileno glicol dimetacrilato, 1,6-hexanodiol dimetacrilato e divinil benzeno.

[00015] Em uma realização da invenção atual, o (co)polímero é um homopolímero de monômeros de ácido dicarboxílico que tem dois grupos de ácido carboxílico, tais como, por exemplo, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, incluindo os seus sais, e misturas dos mesmos. São preferidos o ácido maleico e o ácido itacônico. A quantidade de homopolímero varia de 0,05 a 10% em peso, de preferência, de 2 a 6% em peso, com base no peso a seco da composição aquosa.

[00016] A composição aquosa compreendendo pelo menos dois (co)polímeros diferentes também é considerada. Para uma mistura de dois ou mais polímeros em emulsão ou solução, o teor de monômero de ácido dicarboxílico copolimerizado deve ser determinado a partir da composição total de (co)polímeros, sem levar em conta o número de (co)polímeros na mesma. De preferência, um aglutinante macio e um aglutinante rígido são misturados para ajuste do tratamento do substrato tratado.

[00017] As técnicas de polimerização em emulsão ou solução usadas para a preparação dos (co)polímeros em emulsão ou solução aquosa são bem conhecidas na técnica, tais como, por exemplo, conforme apresentado nas patentes americanas de número 4.325.856; 4.654.397; 5.314.943 e 4.814.373. Poderão ser utilizados tensoativos convencionais, tais como, por exemplo, emulsificantes aniônicos e/ou não iônicos, tais como, por

exemplo, alquil sulfatos alcalino metálicos ou de amônio, ácidos alquil sulfônicos, ácidos graxos, e alquil fenóis oxietilados. A quantidade de tensoativos usada, usualmente é de 0,1% a 6% em peso, com base no peso do monômero total. Poderão ser utilizados quaisquer processos de iniciação térmica ou redox. Poderão ser utilizados iniciadores convencionais de radical livre, tais como, por exemplo, peróxido de hidrogênio, t-butil hidroperóxido, t-amil hidroperóxido, persulfatos de amônio e/ou álcali, tipicamente, em um nível de 0,01% a 3,0% em peso, com base no peso do monômero total. Os sistemas Redox que utilizam os mesmos iniciadores acoplados com um redutor adequado, como por exemplo, hidrossulfito de sódio, ácido iso-ascórbico, sulfato de hidroxilamina e bissulfito de sódio, poderão ser usados em níveis semelhantes, opcionalmente em combinação com íons metálicos, tais como, por exemplo, ferro e cobre, opcionalmente, incluindo ainda agentes complexantes para o metal. Agentes de transferência de cadeia, tais como mercaptanas poderão ser utilizados para o ajuste do peso molecular dos (co)polímeros. A mistura de monômeros poderá ser adicionada pura ou como uma emulsão em água. A mistura de monômeros poderá ser adicionada em uma só adição, ou em adições múltiplas, ou continuamente durante o período de reação, usando uma composição uniforme ou variada. Ingredientes adicionais, tais como, por exemplo, iniciadores de radical livre, oxidantes, agentes redutores, agentes de transferência de cadeia, neutralizantes, tensoativos e dispersantes, poderão ser adicionados antes, durante, ou após qualquer dos estágios. Processos que produzem distribuições polimodais de tamanho de partícula, tais como aquelas apresentadas nas patentes americanas de número 4.384.056 e 4.539.361, por exemplo, poderão ser utilizados.

[00018] Em outra realização, o (co)polímero em emulsão aquosa poderá ser preparado através de um processo de polimerização em emulsão de estágios múltiplos, no qual pelo menos dois estágios de composição diferente

são polimerizados na forma sequencial. Tal processo usualmente resulta na formação de pelo menos duas composições poliméricas mutuamente incompatíveis, dessa forma resultando na formação pelo menos de duas fases dentro das partículas poliméricas. As partículas são constituídas por duas ou mais fases com várias geometrias, tais como, por exemplo, partículas com núcleo/carcaça ou carcaça/revestimento, partículas de núcleo/carcaça com fases da carcaça encapsulando o núcleo de forma incompleta, partículas de núcleo/carcaça com uma multiplicidade de núcleos, e partículas de rede interpenetrante. Cada um dos estágios do polímero em emulsão de estágios múltiplos poderá conter monômeros, tensoativos, agentes de transferência de cadeia, etc, selecionados daqueles apresentados aqui acima para o polímero em emulsão. Para um polímero em emulsão de estágios múltiplos, o teor de monômero de ácido dicarboxílico copolimerizado deve ser determinado a partir da composição total do polímero em emulsão, sem considerar o número de estágios ou fases no mesmo. As técnicas de polimerização usadas para preparar tais polímeros em emulsão de estágios múltiplos são bem conhecidas na técnica, tais como, por exemplo, as patentes americanas de número 4.325.856; 4.654.397; e 4.814.373.

[00019] A temperatura de transição de vidro (T_g) do (co)polímero é de - 65°C a cerca de 50°C, de preferência, de - 55°C a 65°C, e mais de preferência, de - 35 ° a 40°C. As T_g s dos polímeros aqui são aquelas calculadas utilizando-se a equação de Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., volume 1, Emissão nr. 3, pagina 123 (1956)). Isto é, para calcular a T_g de um (co)polímero de monômeros M1 e M2.

[00020] $1/T_g(\text{calc}) = w(M1)/T_g(M1) + w(M2)/T_g(M2)$,

em que:

$T_g(\text{calc.})$ é a temperatura de transição de vidro calculada para o (co)polímero

$w(M1)$ é a fração em peso do monômero M1 no (co)polímero

$w(M2)$ é a fração em peso do monômero M2 no (co)polímero

$T_g(M1)$ é a temperatura de transição de vidro do homopolímero de M1

$T_g(M2)$ a é a temperatura de transição de vidro do homopolímero de M2,

todas as temperaturas sendo em ° K.

[00021] A temperatura de transição de vidro dos homopolímeros poderá ser encontrada, por exemplo, no "Polymer Handbook", editado por J. Brandrup e E.H. Immergut, Interscience Publishers.

[00022] O diâmetro médio de partícula das partículas de (co)polímero, tipicamente é de 30 nanômetros a 500 nanômetros, de preferência, de 60 nanômetros a 150 nanômetros, conforme medido por um medidor de partículas Brookhaven, modelo BI-90, fornecido pela Brookhaven Instrument Corp., Holtsville, NY.

[00023] A composição aquosa curável da invenção atual é compreendendo um reticulador, em que a relação molar entre o grupo hidrazino no reticulador e o grupo de ácido carboxílico na composição aquosa, é pelo menos 0,05, de preferência, de 0,05 a 2, mais de preferência, de 0,1 a 1. "Reticulador" aqui significa uma molécula tendo pelo menos dois grupos hidrazino. O reticulador poderá ser um composto com um peso molecular menor do que 1000, contendo pelo menos dois grupos hidrazino, como por exemplo, diidrazidas dicarboxílicas contendo entre 2 e 10 átomos de carbono, especialmente, entre 4 e 6 átomos de carbono. Exemplos do reticulador são, por exemplo, a diidrazida oxálica, diidrazida malônica, diidrazida succínica, diidrazida glutárica, diidrazida adípica (ADH), diidrazida sebacínica (SBDH), diidrazida ftálica, diidrazida isoftálica, diidrazida tereftálica, diidrazida maleica (MDH), diidrazida fumárica e diidrazida itacônica. É também considerado utilizar-se derivados de hidrazina multi-funcionais contendo três ou mais grupos hidrazida, tais como tri-

hidrazida cítrica, tri-hidrazida nitrilo-acética, tri-hidrazida tricarboxílica cicloexanóica, tetra-hidrazida etileno diamina tetracética. De preferência, o derivado de hidrazina multifuncional é selecionado do grupo constituído pela diidrazida adípica, diidrazida succínica e diidrazida sebacínica.

[00024] Em certas realizações, a composição aquosa curável é compreendendo uma espécie contendo fósforo que pode ser um composto contendo fósforo, como por exemplo, um sal de hipofosfito alcalino metálico, um fosfito alcalino metálico, um polifosfato alcalino metálico, um di-hidrogênio fosfato alcalino metálico, um ácido polifosfórico, e um ácido alquil fosfínico, ou ele pode ser um oligômero ou polímero contendo grupos que contêm fósforo, tais como, por exemplo, um polímero de adição de ácido acrílico e/ou maleico formado na presença de hipofosfito de sódio, polímeros de adição, tais como, por exemplo, um polímero preparado a partir de monômeros etilenicamente insaturados na presença de agentes ou terminadores de transferência de cadeia de sal fosforoso, e polímeros de adição contendo resíduos de monômeros funcionais contendo ácido, como por exemplo, fosfoetil metacrilato copolimerizado, e ésteres de ácido fosfônico semelhantes, e monômeros de ácido vinil sulfônico copolimerizado, e seus sais. Em certas realizações, as espécies contendo fósforo são utilizadas em um nível de 0% a 40%, de preferência, de 0% a 5%, ainda mais de preferência, de 0% a 2,5%, mais de preferência, de 0% a 1% em peso, com base no peso a seco do polímero da invenção atual.

[00025] A composição aquosa curável da invenção atual, de preferência, é uma composição curável isenta de formaldeído. "Composição isenta de formaldeído" aqui significa que a composição é substancialmente isenta de formaldeído, nem libera formaldeído substancial como resultado da secagem e/ou cura. Para minimizar o teor de formaldeído da composição curável, é preferível, quando se prepara o polímero em emulsão da invenção atual, utilizar derivados da polimerização, tais como, por exemplo, iniciadores,

agentes redutores, agentes de transferência de cadeia, biocidas, tensoativos, e semelhantes, os quais, eles próprios, são isentos de formaldeído, não geram formaldeído durante o processo de polimerização, e não geram nem emitem formaldeído durante o tratamento de um substrato. Quando são aceitáveis níveis baixos de formaldeído na composição gerada em água, ou quando existem razões indicando a utilização de derivados que geram ou emitem formaldeído, tais composições podem ser usadas.

[00026] A composição aquosa curável poderá conter, além disso, componentes de tratamento convencionais tais como, por exemplo, emulsificantes, pigmentos, cargas ou extensores, auxiliares anti-migração, agentes de cura, coalescentes, tensoativos, biocidas, plastificantes, organo-silanos, agentes anti-espumantes, inibidores de corrosão, corantes, graxas, outros polímeros que não são da invenção atual, e anti-oxidantes.

[00027] Em outro aspecto da invenção atual, é apresentado um método para formar um substrato tratado, que é constituído pelas etapas de: a) formação da composição aquosa curável da invenção atual; b) contato de um substrato flexível com a composição aquosa curável; e c) o aquecimento da composição aquosa curável a uma temperatura de 100°C a 250°C.

[00028] O substrato flexível inclui papel; couro; panos tecidos ou não tecidos; filtros e mantas, ou outros conjuntos de fibras, e fibras. Substratos, incluindo fibras, poderão incluir algodão, fibras sintéticas, tais como, por exemplo, poliéster e raiom, vidro, misturas dos mesmos, e semelhantes.

[00029] O substrato flexível é contatado com a composição aquosa curável utilizando-se técnicas convencionais de aplicação, tais como, por exemplo, a aspersão por ar ou na ausência de ar, enchimento, saturação, revestimento por rolo, revestimento por cortina, impressão, e semelhantes.

[00030] A composição aquosa curável é aquecida a uma temperatura de 100°C a 250°C, de preferência, de 100°C a 200°C, e mais de preferência, de 125°C

a 200°C, durante um tempo suficiente para atingir um nível aceitável de cura, como por exemplo, durante um tempo de 1 minuto a 20 minutos, de preferência, de 2 minutos a 10 minutos. Se desejado, as funções de secagem e cura podem ser efetuadas em duas ou mais etapas distintas. Por exemplo, a composição, primeiramente, pode ser aquecida a uma temperatura e durante um tempo suficiente para secar substancialmente, mas não para curar substancialmente a composição, e então, ser aquecida uma segunda vez em uma temperatura mais elevada e/ou durante um período de tempo mais longo para efetuar a cura. Tal procedimento, referido como "estágio B", pode ser usado para produzir não tecido tratado com aglutinante, por exemplo, na forma de rolo, que pode ser curado em um estágio posterior, com ou sem a formação ou moldagem em uma configuração específica, simultaneamente com o processo de cura.

[00031] Ainda em outro aspecto da invenção atual, é apresentado um substrato tratado formado pelo método da invenção atual.

[00032] A composição aquosa curável, conforme o núcleo da invenção atual, é curável nos grupos de ácido carboxílico do monômero que tem pelo menos dois grupos de ácido carboxílico com os grupos hidrazino do reticulador, a uma temperatura de 100°C a 250°C. Tal processo de cura apresenta uma alternativa, uma composição embalada para o tratamento de substratos flexíveis.

[00033] Na especificação atual, as características técnicas em cada solução técnica preferida, e na solução técnica mais preferida, podem ser combinadas uma com a outra para formar novas soluções técnicas, a não ser que seja indicado de outra forma. Em resumo, o solicitante omite as descrições para estas combinações. No entanto, todas as soluções técnicas obtidas combinando-se estas características técnicas devem ser consideradas como sendo descritas literalmente na especificação atual, de uma forma explícita.

Exemplos

I. Matérias-primas

[00034] Abreviaturas usadas: ADH = diidrazida adípica; SHP = hipofosfito de sódio; IPA = isopropanol; CD = direção transversal à máquina; MD = direção da máquina; SC = teor de sólido; EA = acrilato de etila; BA = acrilato de butila; Sty = estireno; MMA = metacrilato de metila; IA = ácido itacônico; AA = ácido acrílico; MAA = ácido metacrílico; AN = acrilonitrila.

[00035] AIRFLEXTM® 192 é um (co)polímero em emulsão auto-reticulado com uma $T_g + 12^\circ\text{C}$, disponível comercialmente da Air Products and Chemicals, Inc.

[00036] Papel WHATMAN® #4 é um produto da Whatman Ltd.

[00037] Poliéster não tecido (30 g/m², ligação em espiral e não tratado)

II. Métodos de teste

[00038] Um pedaço de papel WHATMAN® ou poliéster não tecido (28 cm x 46 cm) foi mergulhado em uma composição aquosa curável de 200 ml. O substrato tratado foi tratado por material Mathis e então secado e curado a 150°C durante 3 minutos. O substrato curado foi cortado em pedaços de 1 pol (2,54 cm) x 5 pol (12,7 cm). A resistência à tração dos espécimes foi testada de acordo com o tratamento a seco (não tratado), umidificado (depois de 30 minutos de imersão em solução X-100/solução aquosa a 0,1% Triton) e "IPA" (depois de 30 minutos de imersão em isopropanol).

Exemplo 1

[00039] Um (co)polímero em emulsão (denominado de E1) incluindo 5% de IA, 76% de EA e 19% de Sty por peso, com base no peso a seco do (co)polímero, foi preparado de acordo com os ensinamentos do exemplo 1 da patente americana de número 5.451.432.

[00040] O (co)polímero em emulsão acima foi formulado com ADH e SHP para obter-se uma composição aquosa curável (Comp. A). Um produto comercial AIRFLEX® 192, denominado de CK, foi usado como o controle.

[00041] Um substrato celulósico saturado e um substrato de poliéster saturado foram avaliados em relação à resistência a água e solvente. Os dados

dos Comp. A e CK são mostrados na Tabela II e na Tabela III.

Tabela 1 Formulação do Comp. A e CK

Unidade: gramas	CK	Comp. A
SC	50%	45%
AIRFLEX® 192	200	0
E1	0	200
ADH	0	3,1
SHP	0	2
Água	200	175,3

Tabela 2 Avaliação da resistência à tração da composição aquosa curada saturada sobre um substrato de papel

Resistência à tração (kgf/pol) (1pol = 2,54 cm)	CK	Comp. A
Seco (CD)	10,4	10,3
Úmido (CD)	5,1	4,9
IPA (CD)	2,7	2,8

Tabela 3 Avaliação da resistência à tração da composição aquosa curada saturada sobre um substrato de poliéster

Resistência à tração (kgf/pol) (1pol = 2,54 cm)		CK	Comp. A
CD	Seco	2,1	2,1
	Úmido	1,8	1,6
	IPA	0,8	0,6
MD	Seco	4,8	4,5
	Úmido	4,5	4,4
	IPA	3,2	2,1

[00042] A Comp. A mostrou um desempenho de tração a seco e úmido comparável ao CK sobre o substrato natural e o substrato sintético. A resistência em IPA do Comp. A era um pouco menor do que o CK. Na maioria das aplicações têxteis e não tecidas, tais como panos de limpeza úmidos e impressão de pigmentos, a resistência a solvente tem uma prioridade menor do que a resistência a água. Assim sendo, o desempenho final daqueles dois aglutinantes é comparável.

Exemplo 2

[00043] Um (co)polímero em emulsão (denominado de E2) incluindo 1% de AA, 4% de IA, 76% de EA e 19% de Sty por peso, com base no peso a seco do (co)polímero, foi preparado e foi então formulado como ADH e SHP

para obter-se uma composição aquosa curável (Comp. B) utilizando-se o mesmo método do exemplo 1.

[00044] Um substrato celulósico saturado foi avaliado em relação à resistência a água e solvente. Os dados do Comp. B são mostrados na Tabela 5.

Tabela 4 Formulação do Comp. B

Unidade: gramas	CK	Comp. B
SC	50%	45%
AIRFLEX® 192	200	0
E1	0	200
ADH	0	2,5
SHP	0	2
Água	200	173,4

Tabela 5 Avaliação da resistência à tração da composição aquosa curada e saturada sobre um substrato de papel

Resistência à tração (kgf/pol) (1pol = 2,54 cm)	CK	Comp. A
Úmido (CD)	4,8	4,4
IPA (CD)	2,7	2,5

[00045] O Comp. B mostrou desempenho da tração úmida e IPA comparáveis com o CK sobre o substrato de papel.

Exemplos 3 a 5

[00046] O mesmo que o exemplo 1, exceto que o copolímero em emulsão (denominado de E3~E5) consistia de monômeros copolimerizados, por peso, com base no peso a seco do copolímero:

[00047] E3: 1% de IA, 2% de MAA, 78,1% de BA e 18,9% de AN

[00048] E4: 2,5% de IA, 87,1% de EA e 10,4% de MMA

[00049] E5: 6% de IA, 76% de EA e 18% de Sty

[00050] Então E3~E5 foram respectivamente formulados com ADH e SHP para obter-se os Comp. C até o Comp. E (ver a formulação na tabela 6).

Exemplo 6

[00051] Um copolímero em solução (denominado de S1) incluindo 25% de IA e 75% de AA por peso, com base no peso a seco do (co)polímero, foi preparada de acordo com os ensinamentos do exemplo 1 da patente americana

de número 5.314.943. O S1 foi formulado com os E5, ADH e SHP para obter-se o Comp. F (ver a formulação na tabela 6).

Tabela 6 Formulação dos comp. C a F

Unidade: gramas	Com p. C	Com p. D	Com p. E	Com p. F
E3 (SC: 45%)	200	0	0	0
E4 (SC: 45%)	0	200	0	0
E5 (SC: 45%)	0	0	200	150
S1 (SC: 28%)	0	0	0	64,3
ADH	0,6	1,5	3,7	5,9
SHP	2	2	2	2
Água	167,9	170,6	177,2	79,4

Tabela 7 Avaliação da resistência à tração da composição aquosa curada saturada sobre um substrato de papel

Resistência à tração (kgf/pol) (1pol= 2,54 cm)	Comp. C	Comp. D	Comp. B	Comp. A	Comp. E	Comp. F
Teor de IA (%)*	1	2,5	4	5	6	10
Úmido (CD)	2,3	3,2	4,4	4,9	4,6	4,0
IPA (CD)	2,0	2,5	2,5	2,8	2,8	3,2

* Todos os teores de IA nos exemplos foram apresentados em percentagens por peso, com base no peso a seco da composição aquosa.

[00052] Quando o teor de IA era de 4% a 6% em peso, com base no peso a seco da composição aquosa, o aglutinante mostrou uma resistência úmida e de IPA muito boa sobre substrato não tecido. O desempenho era comparável com os aglutinantes tradicionais em aplicações têxteis e não tecidas. Quando o teor de IA era menor do que 4% ou maior do que 6%, o desempenho era um pouco menor, mas ainda era aceitável para algumas determinadas aplicações com requisitos mais baixos.

Exemplos 7 a 14

[00053] O mesmo que o exemplo 1, exceto que o copolímero em emulsão (denominado de E6) consistia de 5% de IA e 95% de EA por peso, com base no peso a seco do (co)polímero. O E6 foi formulado com ADH e SHP para obter-se os Comp. G até o Comp. N. (ver a formulação na tabela 8)

Tabela 8 Formulação dos Comp. G a N

Unidade: gramas	Comp. G	Comp. H	Comp. I	Comp. J	Comp. K	Comp. L	Comp. M	Comp. N
E6 (SC: 35%)	200	200	200	200	200	200	200	200
Mol _{ADH} / Mol _{IA}	0,05	0,11	0,21	0,43	0,64	0,85	1,06	2
ADH	0,25	0,5	1,0	2,1	3,1	4,1	5,1	9,6
Água	81,6	81,6	83	86,2	89,3	92,3	95,3	108,9

Tabela 9 Avaliação da resistência à tração da composição aquosa curada saturada sobre um substrato de papel

Resistência à tração (kgf/pol) (1pol= 2,54 cm)	Comp. G	Comp. H	Comp. I	Comp. J	Comp. K	Comp. L	Comp. M	Comp. N
Mol _{ADH} / Mol _{IA}	0,05	0,11	0,21	0,43	0,64	0,85	1,06	2
Úmido (CD)	4,0	4,1	4,0	4,1	3,9	4,0	3,8	3,8
IPA (CD)	2,3	3,0	3,5	4,0	4,2	4,3	4,2	3,8

[00054] Quando a relação molar entre o grupo hidrazino e o grupo de ácido carboxílico aumentou de 0,05 para 2, o desempenho da tração úmida e IPA aumentou primeiramente, e então foi reduzida ligeiramente. Apesar do Comp. G apresentar uma a resistência IPA relativamente baixa, a resistência úmida era também muito boa. Em certas aplicações, tais como em panos de limpeza, este desempenho é aceitável.

Exemplos 15 e 16

[00055] O mesmo que o exemplo 1, exceto que o E6 foi formulado com ADH com e sem a presença de SHP. (ver formulação na Tabela 10). As composições aquosas resultantes foram denominadas de Comp. O e P.

Tabela 10 Formulação do Comp. O e P

Unidade: gramas	Comp. O	Comp. P
E6 (SC: 35%)	200	200
ADH	2,4	2,45
SHP	2	0
Água	93,2	87,2

Tabela 11 Avaliação da resistência à tração de composição aquosa curada saturada sobre um substrato de papel

Resistência à tração (kgf/pol) (1pol= 2,54 cm)	Comp. O	Comp. P
Úmido (CD)	3,8	4,1
IPA (CD)	4,2	4,0

[00056] Quando o SHP foi formulado nos aglutinantes, a resistência úmida foi ligeiramente reduzida, enquanto que a resistência IPA foi ligeiramente aumentada. O SHP pode ser formulado na composição aquosa se o desempenho da resistência ao solvente (como a resistência da limpeza a seco) é requerida.

Exemplos 17 a 19

[00057] Quando a composição curável foi curada, foram formadas novas ligações covalentes entre o polímero e o reticulador. O módulo do filme seco obtido da composição curável aquosa aumentou significativamente na temperatura de reticulação. O módulo da composição polimérica seca contra a temperatura de aquecimento foi monitorado pelo método de Análise Mecânica Dinâmica (DMA).

[00058] O filme seco foi obtido secando-se a composição aquosa curável nas RT durante 1 semana. O filme foi cortado em pedaços semelhantes a discos com um diâmetro de 5,5 mm e uma espessura de 2 ~ 3 mm. O filme semelhante a disco foi testado utilizando-se um instrumento TA Ar2000ex. O ponto inicial ($T_{início}$), o ponto intermediário (T_x) e o ponto final (T_{final}) da temperatura de reticulação são apresentados na Tabela 13.

Tabela 12 Formulação dos Comp. Q a S

Unidade: gramas	Comp. Q	Comp. R	Comp. S
E6 (SC: 35%)	200	200	200
ADH	0	2,4	2,4
SHP	0	0	2
Água	80	87,2	93,2

Tabela 13 Temperatura de reticulação de IA /ADH

	$T_{início}^*$	T_x^*	T_{final}^*
Comp. Q	200	212	224
Comp. R	125	151	174
Comp. S	100	128	140

* T_{inicial} : Temperatura em que começa reticulação.

T_x : Temperatura em que ocorre a reticulação mais rápida.

T_{final} : Temperatura em que a reticulação é completada.

[00059] O processo de cura (i.e. reticulação de IA/ADH) foi relacionado com a temperatura de cura e o tempo de cura. Quanto mais elevada era a temperatura, menor era o tempo de cura requerido. O desempenho tem uma diferença limitada quando curando em uma temperatura maior do que a $T_{\text{início}}$ se o tempo de cura utilizado foi aplicado.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa curável, caracterizada pelo fato de compreender um (co)polímero e um reticulador, o referido (co)polímero sendo composto, como unidades (co)polimerizadas,

por 0,05 a 10% em peso, com base no peso a seco da composição, de um monômero etilenicamente insaturado tendo pelo menos dois grupos de ácido carboxílico,

em que o reticulador tem pelo menos dois grupos hidrazino, em que a relação molar entre o grupo hidrazino no reticulador e o grupo de ácido carboxílico na composição é pelo menos 0,05,

em que a composição compreende adicionalmente um acelerador que contém fósforo selecionado do grupo que consiste de um sal de hipofosfito alcalino metálico, e

em que a composição é curável em uma temperatura de 100°C a 250°C.

2. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato do monômero a) ser um ácido dicarboxílico.

3. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato do ácido dicarboxílico ser selecionado do grupo que consiste de ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, os seus sais e misturas dos mesmos.

4. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato do reticulador ser um derivado de hidrazida tendo pelo menos dois grupos hidrazida.

5. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato da composição ser curável nos grupos de ácido carboxílico do monômero a) com os grupos hidrazino do reticulador em uma temperatura de 100°C a 200°C.

6. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato da relação molar entre o grupo hidrazino no reticulador e o grupo de ácido carboxílico na composição ser de 0,05 a 2.

7. Método para formar um substrato tratado, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

1) formação de uma composição aquosa curável, compreendendo um (co)polímero e um reticulador, o referido (co)polímero sendo composto, como unidades (co)polimerizadas, de 0,05 a 10% em peso, com base no peso a seco da composição, de monômero ácido etilenicamente insaturado tendo pelo menos dois grupos de ácido carboxílico,

em que o reticulador tem pelo menos dois grupos hidrazino, em que a relação molar entre o grupo hidrazino no reticulador e o grupo de ácido carboxílico na composição é pelo menos 0,05,

em que a composição compreende adicionalmente um acelerador que contém fósforo selecionado do grupo consistindo de um sal de hipofosfito alcalino metálico;

2) o contato de um substrato flexível com a composição; e

3) o aquecimento da composição a uma temperatura de 100°C a 250°C para curar a composição.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato do referido substrato flexível ser um pano tecido ou não tecido.