



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0718260-0 A2



(22) Data de Depósito: 31/10/2007
(43) Data da Publicação: 07/01/2014
(RPI 2244)

(51) Int.Cl.:
C03C 25/32
C09D 103/06
D04H 1/64
D06M 15/11

(54) Título: AGLUTINANTE RENOVÁVEL PARA
MATERIAIS NÃO TECIDOS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 03/11/2006 US 60/864,253

(73) Titular(es): Dynea Oy

(72) Inventor(es): Barbara Stefke, Elena Pisanova, Hendrikus W.
G. Van Herwijnen

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemens, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT IB2007003307 de 31/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/053332de
08/05/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**AGLUTINANTE RENOVÁVEL PARA MATERIAIS NÃO TECIDOS**".

Este pedido não provisório reivindica prioridade sob 35 U.S.C. § 119(e) no Pedido Provisório U.S. nº 60/864.253 depositado em 3 de novembro de 2006, os conteúdos totais dos quais estão por este meios incorporado por referência.

Campo da Invenção

Esta invenção refere-se a um aglutinante de não formaldeído para produtos não tecidos tal como isolamento de fibra de vidro. Mais particularmente, a invenção pertence a resinas alto reticuláveis termocurável compreendendo uma solução aquosa infinitamente diluível em água de um polímero de carboidrato juntamente com um agente de reticulação multifuncional.

Antecedente da Invenção

Produtos de isolamento de fibra de vidro consistem em fibras de vidro ligadas juntamente com resinas de aglutinante covalentemente reticuladas. Processos para preparar isolamento de fibra de vidro geralmente incluem retirar correntes fundidas de vidro para girar rodas onde elas são giradas em fibras finas por forças centrífugas. As fibras são, em seguida, sopradas em uma câmara de formação, pulverizadas com um aglutinante aquoso e depositadas como uma esteira sobre um transportador móvel. Depois disso, a esteira revestida é transferido para um forno de cura onde ar aquecido é soprado através da esteira para curar o aglutinante e rigidamente ligar as fibras de vidro juntas.

Agglutinantes de fibra de vidro usados no presente sentido não deveriam ser confundidos com resinas matriz que são um campo completamente diferente e não análogo da técnica. Ao mesmo tempo que algumas vezes "aglutinantes" denominados resina matriz agem para carregar o espaço intersticial total entre fibras, resultando em um produto reforçado com fibra, onde a matriz deve transladar as propriedades de resistência da fibra ao composto, visto que "resinas aglutinantes" quando usadas aqui não são para o preenchimento do espaço, porém de preferência reveste apenas as fibras,

e particularmente as junções de fibras. Aglutinantes de fibra de vidro da mesma forma não podem ser comparados com "aglutinantes" de produto de madeira ou papel onde as propriedades adesivas são adaptadas à natureza química dos substratos celulósicos. Muitas tais resinas, por exemplo, resinas de ureia/formaldeído e resorcinol/formaldeído, não são adequadas para uso como aglutinantes de fibra de vidro. Alguém versado na técnica de aglutinantes de fibra de vidro não indicaria aos aglutinantes celulósicos solucionar quaisquer dos problemas conhecidos associados com aglutinantes de fibra de vidro.

Aglutinantes úteis em produtos de isolamento de fibra de vidro geralmente requerem uma viscosidade inferior no estado não curado, e ainda tem a capacidade característica para formar uma esteira polimérica de termocura rígida com as fibras de vidro quando curada. Uma viscosidade de aglutinante inferior no estado não curado permite a esteira ser feita sob medida corretamente. Da mesma forma, aglutinantes viscosos tendem ser pegajosos ou grudentos e conseqüentemente eles levam ao acúmulo de fibra nas paredes de câmara de formação. Esta fibra acumulada pode cair posteriormente sobre a esteira causando áreas densas e problemas de produto. Um aglutinante que forma uma matriz rígida quando curado é desejado de forma que um produto de isolamento térmico de fibra de vidro acabado, quando comprimido para empacotar e transportar, recuperará a sua dimensão vertical especificada quando instalado em uma construção.

Resinas de fenol-formaldeído (PF), bem como resinas de PF estendidas com uréia, são amplamente usadas através da indústria de isolamento de fibra de vidro. Tais resinas são econômicas, têm viscosidade inferior, e curam para formar um polímero rígido, desse modo fornecendo para o produto acabado com propriedades físicas excelentes.

Uma desvantagem séria de resinas de PF é a concentração alta de formaldeído livre, que é normal e parcialmente limpo com uréia. Durante a reação de cura, compostos de fenol-formaldeído de peso molecular baixo e formaldeído são volatilizados a partir do aglutinante no ambiente circundante. Portanto, há uma necessidade contínua quanto a aglutinante de fibra

de vidro alternativo que não emitiria formaldeído na cura.

Várias composições livres de formaldeído foram desenvolvidas para uso como um aglutinante para preparar produtos de isolamento de fibra de vidro.

5 A U.S. 4.076.917 descreve o uso de beta-hidroxialquilamidas para curar polímeros de poliacarbóxi tal como ácido poliacrílico. Tal sistema, entretanto, é muito viscoso para uso como um aglutinante para fibras de vidro.

10 A U.S. 6.221.973 e 6.331.350 descrevem um aglutinante de fibra de vidro livre de formaldeído incluindo um poliácido, tal como ácido poliacrílico, e um poliol, com um peso molecular menor do que cerca de 1000, tal como, por exemplo, glicerol, trietanolamina, sorbitol, ou etileno glicol. Um catalisador de fósforo é usado para acelerar a cura da composição.

15 U.S. 5.932.689 descreve uma composição aquosa curável para isolamento de fibra de vidro que contém (a) um poliácido compreendendo pelo menos dois grupos ácido carboxílico, grupo anídrido, ou sais destes; (b) um composto contendo hidrogênio ativo, tal como poliol ou poliamina, e (c) uma cianamida, um dicianamida ou um cianoguanidina. Aceleradores adequados incluem sais de fluoroborato ou fósforo.

20 O WO 03/104284 descreve um aglutinante de isolamento livre de formaldeído tipo epóxido contendo uma mistura substancialmente e infinitamente diluível em água ou dispersível em água de um epóxido e um reticulador multifuncional, tal como polímero de poliamidoamina.

25 A U.S. 5.006.140 descreve a aplicação de uso de uma dispersão em água de um sulfamato de amido gelatinizado como um aglutinante para lã de vidro. Tais dispersões têm a desvantagem de ser mais difícil pulverizá-las sobre a fibra. A viscosidade do amido gelatinizado é muito alta, desse modo quando usado em lã, a composição tem fluidez pobre. Da mesma forma, o aglutinante de amido na composição é meramente gelatinado e não
30 quimicamente liga-se como um reticulador à resina.

Apesar destas descrições, há uma necessidade crescente quanto a novas composições aquosas livres de formaldeído adequadas para uso

como um aglutinante para isolamento de fibra de vidro. Algumas das desvantagens e limitações de sistemas descritos incluem custo alto, viscosidade alta, pH baixo causando corrosão de partes de metal das linhagens de produção, e temperatura de cura alta. Além disso, porque recursos fósseis ficarão escassos no futuro, haverá uma necessidade aumentada quanto a aglutinantes feitos a partir de recursos renováveis. Desse modo, novos aglutinantes livres de formaldeído tendo custo mais baixo e utilizando materiais renováveis seriam desejáveis.

Sumário da Invenção

A presente invenção é representada por uma composição aquosa curável e métodos para a preparação da mesma, em que a composição aquosa curável compreende um aduto de: (a) um polímero de carboidrato, e (b) um agente de reticulação multifuncional selecionado a partir de um grupo que consiste em ácido polibásico monomérico, sal do mesmo, anidrido, e misturas dos mesmos, em que o aduto é preparado em um processo compreendendo combinar (a) e (b) em uma relação em peso de (a): (b) dentre 95:5 a cerca de 35:65.

A presente invenção é da mesma forma representada por produtos não tecidos ligados e métodos para a preparação dos mesmos, em que o método compreende contatar fibras não tecidas com a composição aquosa curável para formar uma mistura, e aquecer a mistura a partir de 120°C a 300°C durante tempo suficiente realizar a cura.

Além disso, a presente invenção é representada por materiais agrícolas/hortícolas ou materiais de isolamento de construção compreendendo o produto não tecido ligado.

Outro escopo da aplicabilidade da presente invenção se tornará aparente a partir da descrição detalhada dada em seguida. Entretanto, deve ser entendido que a descrição detalhada e exemplos específicos, enquanto indicando modalidades preferidas da invenção são determinadas apenas por meio de ilustração, visto que várias mudanças e modificações dentro do espírito e escopo da invenção se tornará aparente por aqueles versados na técnica a partir desta descrição detalhada.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção refere-se a composições livres de formaldeído com base em carboidrato. Particularmente, a presente invenção se refere a um aglutinante de fibra de vidro aquoso contendo um aduto substancialmente infinitamente diluível em água de (a) um polímero de carboidrato e (b) agente de reticulação multifuncional tal como um ácido polibásico, sal do mesmo, anidrido ou uma mistura dos mesmos. O aduto é formado combinando-se (a) um polímero de carboidrato e (b) agente de reticulação multifuncional em uma relação em peso de (a) : (b) sendo de 95:5 a cerca de 35:65, e em que a composição curável tem um pH de pelo menos 1,25. Preferivelmente, a relação em peso de (a) : (b) é de 80:20 a 45:55, e preferivelmente, a relação em peso de (a) : (b) é 65:35 a 50:50.

O (a) polímero de carboidrato tem a vantagem de ser feito a partir de matérias-primas de carboidrato renováveis. Estes incluem oligossacarídeos e polissacarídeos tais como derivado de amido nativo de várias plantas (legumes, batatas, milho, etc.), produtos contendo amido cru derivados de plantas contendo resíduos de proteínas, polipeptídeos, lipídios, e carboidratos moleculares inferiores e monossacarídeos; ácido algínico, ágar-ágar, carragenina, tragacanto, goma arábica, goma guar, xantana, caraia, goma tara, pectina, goma de feijão alfarrobeira, e similares.

Amidos naturais têm aproximadamente 20-30% do amido na forma de amilose (tendo cadeias enroladas de resíduos de glicose) com o equilíbrio de amido sendo amilopectina (tendo cadeias ramificadas de resíduos de glicose). Alguns amidos podem alcançar amilose tão alta quanto 70% (tal como HYLON VII), enquanto outros são essencialmente 100% de amilopectina, tal como maisena encerada. É preferido usar um amido tendo amilopectina maior do que 80% devido à solubilidade melhorada resultando das cadeias ramificadas de resíduos de glicose. Mais preferido é usar um amido encerado tendo essencialmente 100% de amilopectina.

Oligossacarídeos microbiologicamente produzidos e polissacarídeos podem da mesma forma ser usados, tal como Levan (um polímero solúvel em água de peso molecular alto de frutose, de Montana Polisacchari-

des Corp.)

Várias matérias-primas renováveis insolúveis podem da mesma forma ser usadas, tal como celulose, glicogênio, pululano (derivado de por exemplo *Aerobasidium pullulans*), laminarina (de espécies de alga marinha),
 5 liquenina (líquens e musgos), quitina, quitosana, e similares. O(s) carboidratos poliméricos variam em sua solubilidade relativa em soluções aquosas.

No evento que o (a) polímero de carboidrato é desse modo insolúvel ao torná-lo não prático para preparar soluções aglutinantes, a solubilidade pode ser aumentada solubilizando-se o (a) polímero de carboidrato em
 10 uma reação de hidrólise utilizando meios ácidos, oxidativos ou térmicos. Da mesma forma, se o (a) polímero de carboidrato for um amido insolúvel, o amido insolúvel pode ser solubilizado por hidrólise catalisada por enzima. O tipo de enzima para hidrolisar o carboidrato pode ser qualquer conhecido na técnica, e é preferivelmente pulanase (α -dextrina endo-1,6- α -glicosidase)
 15 e/ou α -amilase (1,4- α -D-glucan-4-glucanoidrolase). É preferido solubilizar o (a) polímero de carboidrato com um ácido de promoção de hidrólise. Para este procedimento, um ácido orgânico ou inorgânico pode ser usado. É previsto que o ácido de promoção de hidrólise seja igual aos ácidos abrangidos por (b) um agente de reticulação multifuncional como descrito aqui. O uso de
 20 (b) agente de reticulação de multifuncional como o ácido de promoção de hidrólise evita uma etapa do processo. Além disso, o ácido de promoção de hidrólise pode ser qualquer ácido forte, porém é preferivelmente HCl, H₂SO₄, HBr, H₃PO₄, HF, HNO₃ e HClO₄. É mais preferido usar o HCl. A concentração do ácido de promoção de hidrólise é 0,4 a 6,0 N. Preferivelmente, a con-
 25 centração é 0,5 a 4,5 N. Mais preferivelmente, a concentração é 0,5 a 3,0 N. Na modalidade em que o ácido de promoção de hidrólise não for (b) agente de reticulação de multifuncional, a mistura aquosa pode ser neutralizada com uma base e filtrada antes da reação de reticulação.

O (b) o agente de reticulação multifuncional é combinado com o
 30 (a) polímero de carboidrato (hidrolisado ou não hidrolisado) e a mistura é agitada até que um aduto seja formado. É provável que o aduto inclua ligações de éster formadas entre (b) e (a). Para acelerar a formação do adutor,

é preferido elevar a temperatura para acima de temperatura ambiente. Preferivelmente, a temperatura está acima da temperatura de gelação do amido. Mais preferivelmente, a temperatura é 60°C a 120°C. Preferivelmente, a temperatura é 80°C a 100°C.

5 O (b) agente de reticulação multifuncional inclui ácido maleico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido glutárico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido tartárico, ácido aspártico, ácido málico e similares. Os sais dos referidos ácidos podem ser usados igualmente. Alternativamente, o componente carboxílico pode ser um anidrido incluindo anidrido maleico,
10 anidrido succínico, anidrido ftálico e similares. Aqui o termo "multifuncional" significa que o agente de reticulação eficazmente tem mais do que um sítio básico por molécula desse modo permitindo a reticulação usar sua capacidade de se ligar em cada um dos múltiplos sítios básicos.

 Em uma modalidade da invenção, a composição aquosa curável
15 desta invenção pode opcionalmente ser neutralizada com uma base. Em particular, o pH é ajustado com pelo menos uma base selecionada a partir do grupo que consiste em uma base nitrogenosa, hidróxido de sódio, e hidróxido de potássio. É preferido usar uma base nitrogenosa e é especialmente preferido que a base nitrogenosa seja hidróxido de amônia ou trietanolamina. O pH preferido para a composição aquosa curável é até 6,0. Mais
20 preferivelmente, o pH para a composição aquosa curável é de cerca de 2,5 a 6,5. Ainda mais preferivelmente, a faixa de pH é 3,5 a 5,0.

 Em uma modalidade da invenção, outras resinas solúveis em água podem ser adicionadas à composição aquosa curável. Estas resinas
25 incluem álcool polivinílico, acrilatos, resinas de PF, resinas de PUF, resinas de UF, resinas de MF, resinas de MUF, alquidas, resinas de poliuretano e outros poliésteres. Entretanto, uma vantagem da presente invenção é que o aglutinante formado a partir da composição aquosa curável pode ser feito com algumas, nenhuma ou todas estas resinas. Em um aspecto, a composição
30 aquosa curável pode ser feita sem essencialmente qualquer álcool polivinílico.

 A fibra não tecida é fibra de vidro, fibra de lã mineral, celulose,

cânhamo, lã, juta, poliéster, acrílica, náilon, poliamida, e similares. Quando aqui usado, o termo "fibra de vidro" é pretendido abranger fibras resistentes ao calor adequadas para resistir temperaturas elevadas tal como fibras minerais, fibras *aramid*, fibras cerâmicas, fibras de metal, fibras de carbono, fibras de poliimida, fibras de raiom, e especialmente fibras de vidro.

A composição aquosa curável pode da mesma forma incluir outros componentes, por exemplo, emulsificadores, plastificantes, agentes anti-espumantes, aditivos biocidas, antimicóticos incluindo, por exemplo, fungicidas, agentes de promoção de adesão, corantes, ceras, antioxidantes, inibidores de corrosão, retardantes de chama, inibidores de mofo, hidrofobizantes e combinações dos mesmos.

Em uma modalidade da invenção, a composição aquosa curável livre de formaldeído desta invenção pode opcionalmente conter aceleradores de cura (catalisadores). O catalisador de acordo com a presente invenção é selecionado a partir do grupo que consiste em cloreto de zinco, nitrato de zinco, cloreto de amônia, sulfato de amônia, cloreto de magnésio, acetato de magnésio, sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, hipofosfito de sódio, fosfito de sódio, e misturas dos mesmos.

Em uma modalidade da invenção, a viscosidade da composição aquosa curável é reduzida para melhorar sua conveniência para algumas aplicações industriais. Nestas composições, modificadores de viscosidade/extensores de peso molecular baixo são adicionados para melhorar a capacidade de processamento do aglutinante. Qualquer extensor/modificador de viscosidade conhecido na técnica que é compatível com a composição aquosa curável pode ser usado, porém é preferível usar polióis de peso molecular baixo. O poliol de peso molecular baixo é pelo menos um selecionado a partir do grupo que consiste em glicose, sacarose, sorbitol, glicerol, etileno glicol, dietanolamina, trietanolamina, ou similar. É também pretendido usar materiais renováveis solúveis em água, tais como álcoois de açúcar ou polímeros naturais decompostos semelhantes às dextrinas como o modificador de viscosidade/extensor. Preferivelmente, o modificador de viscosidade/extensor é usado em uma quantidade de 35 a 80 partes com

base em 100 partes (a) o polímero de carboidrato, e mais preferivelmente, o modificador de viscosidade/extensor é usado em uma quantidade de 45 a 65 partes com base em 100 partes (a) o polímero de carboidrato.

Em uma modalidade da invenção, a composição aquosa curável
5 é preparada em uma forma concentrada em seguida referida como uma "resina concentrada". A vantagem para a resina concentrada inventiva é que é infinitamente diluível em água e pode ser facilmente armazenada e transportada em um sítio de aplicação. A resina concentrada é diluída antes da cura, normalmente no sítio de aplicação onde é combinada com as fibras e em
10 seguida é curada. Geralmente, igualmente a forma de resina concentrada e a forma de resina diluída são aqui referidas como a "composição aquosa curável".

A resina concentrada tem uma viscosidade de abaixo de 100 mPas, preferivelmente, abaixo de 75 mPas. As medidas de viscosidade descritas aqui (a menos que de outra maneira notado) são determinadas de acordo com a EN ISO 3219 padrão aplicando uma taxa de cisalhamento de
15 200/s utilizando uma solução aquosa de 30% em peso a 20°C. A resina concentrada é produzida tendo um teor de não voláteis maior do que 25% em peso. Preferivelmente, o teor de não voláteis é maior do que 30% em peso e
20 mais preferivelmente, o teor de não voláteis é 32% em peso a 43% em peso com base no peso da composição de resina concentrada. Imediatamente antes da aplicação à fibra, é diluída por água (e opcionalmente, combinada com outros aditivos) para formar o aglutinante. Mais preferivelmente, a resina concentrada tem uma viscosidade abaixo de 50 mPas. Preferivelmente, a
25 forma de resina diluída compreende mais do que 1% em peso imediatamente antes da cura. Mais preferivelmente, a forma de resina diluída compreende 2 a 12% em peso de não voláteis imediatamente antes da cura. Mais preferivelmente, a forma de resina diluída compreende 3 a 6% em peso de não voláteis imediatamente antes da cura. Aqui, o teor de sólido (não voláteis) é
30 medido secando-se a amostra durante 1 hora a 135°C.

Em uma modalidade da invenção, a composição aquosa curável inclui solventes diferentes de água para promover mistura íntima dos com-

ponentes.

A composição aquosa curável da invenção pode ser usada para preparar produtos não tecidos por uma variedade de métodos conhecidos na técnica, que, em geral, envolvem a impregnação de uma massa livremente
5 reunida de fibras com a solução aquosa curável diluída para formar uma esteira. O produto pode ser usado em aplicações agrícolas/hortícolas. Preferivelmente o produto é usado no isolamento de construção, uma esteira de fibra de vidro para cobertura ou um material de filtração não tecido.

Para produtos de fibra de vidro, o aglutinante curado deve fornecer para uma ligação forte com elasticidade suficiente e recuperação de espessura para permitir a expedição razoável e deformação *in-service*. Da mesma forma deve ser resistente à umidade de forma que não se desmoro-
10 ne sob condições úmidas. Adicionalmente, deve ser livre de odor e não corrosivo aos metais com os quais entram em contato. O aglutinante deve ser capaz de resistir temperaturas que se aproximam das temperaturas que as
15 fibras de vidro podem resistir, particularmente para isolamento de tubo onde o oleoduto é usado para fluidos quentes.

Geralmente, fibras tendo um comprimento de cerca de 3,55 cm a 7,62 cm (1/4 a 3 pol) e um diâmetro de cerca de 3 a 20 microns são usadas
20 no processo de deposição úmida (por exemplo, produção de materiais de cobertura).

Fibras de vidro tipicamente usadas em produtos de isolamento industriais (que são produzidos utilizando técnica soprada por fusão) faixa em diâmetro de cerca de 2 a 9 microns, e tem um comprimento de cerca de
25 3,04 cm a 5,08 cm (1/2 a 2 pol).

O método particular usado para formar fibras de vidro para uso na presente invenção é relativamente sem importância. Processos para preparar produtos de fibra de vidro, especialmente produtos de isolamento de fibra de vidro, utilizando a composição aquosa curável da presente invenção
30 são tipicamente realizados de acordo com um de vários métodos em que um material mineral fundido fluindo de um forno de fusão é dividido em correntes e atenuado em fibras. A atenuação pode ser feita por centrifugação e/ou ja-

tos de fluido para formar fibras descontínuas de dimensões relativamente pequenas, que tipicamente são coletadas por acaso depositando em uma correia transportadora foraminosa móvel (porosa). As fibras são coletadas de uma maneira casual com feltro para formar uma esteira ou manta. O volume de fibra na esteira ou manta será determinada pela velocidade de formação da fibra e a velocidade da correia.

Fibras de vidro contínuas podem também ser empregadas na forma de esteiras ou mantas fabricadas girando-se os filamentos intermináveis ou filamentos de fibras contínuas, ou eles podem ser retalhados ou cortados em comprimentos mais curtos para formação da esteira ou manta. O uso pode ser também feito a partir de fibras ultrafinas formadas pela atenuação de varas de vidro. Da mesma forma, tais fibras podem ser tratadas com um tamanho, agente de âncora ou outro agente de modificação antes do uso.

Produtos de fibra de vidro, incluindo produtos de isolamento de fibra de vidro, podem da mesma forma conter fibras que não são elas mesmas resistentes ao calor, por exemplo, certas fibras de poliéster, fibras de raiom, fibras de náilon, e fibras superabsorventes, na medida em que elas não materialmente e adversamente afetam o desempenho do produto.

Para produzir a maioria dos produtos de fibra de vidro, incluindo produtos de isolamento de fibra de vidro, as fibras devem ser ligadas juntamente em uma estrutura integral. Para obter esta ligação, a composição aquosa curável da presente invenção é aplicada à manta ou esteira de fibra de vidro. A camada de fibra com aglutinante é em seguida suavemente comprimida e moldada na forma e dimensões do produto desejadas. O produto de fibra de vidro, especialmente o produto de isolamento de fibra de vidro, é em seguida passado através de um forno de cura onde o aglutinante é curado fixando o tamanho e forma do produto acabado.

A composição aquosa curável pode ser aplicada às fibras de vidro por técnicas convencionais tal como, por exemplo, pulverização a ar ou sem ar, absorção, saturação, revestimento de rolo, revestimento de cortina, deposição de batedor, e coagulação. Por exemplo, a composição aquosa

curável pode ser aplicada às fibras de vidro inundando a manta ou esteira coletada de fibras de vidro e drenando o excesso, aplicando-se a composição de aglutinante sobre as fibras de vidro durante a formação de esteira ou manta, pulverizando-se a esteira de fibra de vidro ou similar. Como notado
5 acima, a camada da fibra com aglutinante é em seguida suavemente comprimida e moldada na forma e dimensões do produto de fibra de vidro desejados, especialmente produto de isolamento de fibra de vidro, tal como tubo, bloco de material fibroso ou tábua e passado através de um forno de cura onde o aglutinante é curado, desse modo fixando o tamanho e forma do pro-
10 duto acabado ligando-se a massa de fibras uma a outra e formando uma estrutura de composto integral.

Em uma modalidade da invenção, é um método para formar um material não tecido compreendendo: misturando fibras não tecidas com o aglutinante aquoso curável, e aquecendo o aglutinante e fibras a 120°C a
15 300°C durante tempo suficiente para efetuar cura, normalmente 1 a 10 minutos. Preferivelmente, a reação é realizada em uma temperatura entre 130°C e 250°C durante 2 a 9 minutos, e mais preferivelmente, a reação é realizada em uma temperatura entre 150°C e 215°C durante 2 a 7 minutos. Pretende-se que a superfície da fibra possa ser pré-tratada antes da aplicação do a-
20 glutinante, por exemplo, com promotores de adesão, entretanto, isto não é preferido devido ao custo desta etapa.

No aquecimento, água presente na composição de aglutinante evapora, e a composição de aglutinante sofre cura. Estes processos podem ocorrer em sucessão ou simultaneamente. A cura no presente contexto deve
25 ser entendida como significando a alteração química da composição, por exemplo, reticulação através da formação de ligações covalentes entre os vários componentes da composição, formação de interações iônicas e grupos, e/ou formação de ligações de hidrogênio. Além disso, a cura pode ser acompanhada por mudanças físicas no aglutinante, por exemplo, transições
30 de fase ou inversão de fase.

Como notado, as funções de secagem e cura podem ser realizadas em duas ou mais etapas distintas, se desejado. Por exemplo, a com-

posição pode ser primeiramente aquecida em uma temperatura e durante um tempo suficiente para substancialmente secar, porém, não substancialmente curar a composição de aglutinante e em seguida aquecida durante uma segunda vez e em temperatura mais alta e/ou durante um período mais longo de tempo para realizar a cura (reticulação). Tal procedimento, referido como "preparação B", pode ser usado para fornecer um produto de fibra de vidro tratado com aglutinante, tal como um produto de isolamento de fibra de vidro, por exemplo, na forma de rolo, que pode em um estágio posterior ser curado, com ou sem formar ou moldar em uma configuração particular, simultânea com o processo de cura. Este processo torna possível, por exemplo, usar as composições desta invenção para produzir semifabricados impregnados por aglutinante que podem ser moldados e curados em outro lugar.

Produtos de fibra de vidro podem ser formados como um produto relativamente fino de cerca de 0,63 a 3,81 cm (0,25 a 1,5 pol) ou pode ser uma manta ou esteira espessa de 30,48 a 35,56 cm (12 a 14 pol) ou mais. O tempo e temperatura para cura dependerão em parte da quantidade de aglutinante na estrutura final e da espessura e densidade da estrutura que é formada.

Os produtos de fibra de vidro, e particularmente os produtos de isolamento de fibra de vidro podem ser usados para aplicações tal como, por exemplo, rolos ou blocos de material fibroso de isolamento, como esteira de reforço para aplicações em pavimentação ou cobertura, quando itinerante, como substrato com base em microvidro para preparar tábuas de circuito impresso laminadas ou separadores de bateria, como matéria-prima de filtro, como matéria prima de fita, e como *scrim* de reforço em revestimentos cementosos e não-cementosos para alvenaria.

A menos que de outra maneira indicado, todas as concentrações em percentual em peso descrito aqui estão com base no peso total da composição.

Exemplo 1

Preparação de Resina

Em um frasco de 3 gargalos de 1 litro equipado com um agitador mecânico, condensador de refluxo, e termômetro foram carregados 190 g de água e 1 ml de 37% de HCl. A solução foi aquecida a 85°C. Em um béquer, uma suspensão foi preparada a partir de 100 g amido de milho encerado e 190°C g de água. Esta suspensão foi lentamente adicionada à solução de HCl em uma mistura contínua. A temperatura foi mantida na faixa de 83-85°C. Depois que todo amido foi adicionado, o líquido foi misturado durante 5 horas a 85°C. Depois disso, foi resfriado a 60°C. À mistura, 81 g de anidrido maleico sólido, 38 g de glicerol, e 20 g de ácido cítrico sólido foram adicionados. A composição foi agitada a 60°C até que cristais foram dissolvidos, e em seguida resfriada até 25°C. Depois disso, a composição foi neutralizada por adição lenta de hidróxido de amônio e em seguida filtrada. A composição de resina neutralizada foi um líquido infinitamente diluível em água claro com NV = 31,1%, e pH = 3,5.

Exemplo 2

Em um frasco de 3 gargalos de 1 litro equipado com um agitador mecânico, condensador de refluxo, e termômetro foram carregados com 90 g de água e 1 g de anidrido maleico e a mistura foi aquecida a 85°C. Quando o anidrido maleico foi dissolvido, uma suspensão de 71 g de amido de milho encerado em 163 g de água foi preparada e adicionada lentamente em uma mistura contínua. A temperatura foi mantida na faixa de 83-85°C. Depois que todo amido foi adicionado, o líquido foi misturado durante 5 horas a 85°C. Depois disso, foi esfriado até 40°C. À mistura, 48 g de anidrido maleico, 23 g de glicerol, e 12 g de ácido cítrico foram adicionados. A composição foi agitada a 40°C até que cristais foram dissolvidos, e em seguida resfriada a 25°C. O pH foi em seguida ajustado a 4,0 com trietilamina. A resina neutralizada teve NV=37,5% e uma viscosidade menor do que 20 mPas.

Exemplo 3

Em um frasco de 3 gargalos de 1 litro equipado com um agitador mecânico, condensador de refluxo, e termômetro foram carregados 550 g de

água e 3 g de anidrido maleico e a mistura foi aquecida a 85°C. Uma dispersão de 315 g de amido de milho encerado em 550 mL de água foi preparada e adicionada lentamente à solução de anidrido maleico. Depois que todo amido foi adicionado, o líquido foi misturado durante 3 horas a 85°C. Depois disso, 200 g de anidrido maleico e 50 g de ácido cítrico foram adicionados. O líquido foi em seguida destilado sob vácuo a 85°C até tornar-se claro. Foi em seguida resfriado a 40°C, e 50 g de sorbitol foram adicionados em mistura contínua. O pH foi ajustado a 4,0 com amônia. O teor de sólido desta resina depende do tempo de destilação. Depois de 1 hora de destilação, a resina teve NV=36,1% em peso. A viscosidade permaneceu abaixo de 20 mPas.

Exemplo 4

Em um béquer, uma suspensão aquosa a 40% de amido solúvel em água (Aldrich, reagente de ACS) foi preparada. Em um béquer separado, uma solução aquosa a 40% de ácido maleico foi preparada. A solução de ácido maleico foi em seguida aquecida a 85°C. A suspensão de amido foi lentamente adicionada à solução de ácido enquanto misturando. Mistura foi continuada a 85°C até que o líquido ficou claro. Depois disso, o líquido foi resfriado até 25°C e neutralizado em pH 3,5 com amônia. A resina neutralizada teve NV=37,2% e uma viscosidade menor do que 20 mPas.

Exemplo 5

Este exemplo mostra como melhorar a solubilidade do (a) polímero de carboidrato por meios enzimáticos. 74,5 g de amido de milho encerado foram misturados com 401,4 g de água para produzir uma suspensão homogênea da qual o pH é ajustado ao pH ideal para α -amilase derivado de *Bac. amyloliquefaciens*. 1,75 mL desta preparação de α -amilase, contendo mais ou pelo menos 250 unidades por mg foi adicionado à suspensão em temperatura ambiente (20-22°C). A suspensão foi permitida reagir em temperatura ambiente (20-22°C) durante 75 minutos. A temperatura foi elevada para 80 - 85°C dentro de 20 minutos e a mistura foi diluída com um adicional de 401,4 g de água. 63,9 g da preparação de PVOH, 103,1 g de anidrido de ácido maleico, 25,8 g de ácido cítrico, e 48,4 g de glicerol foram adicionados e permitido dissolver. A mistura foi resfriada em temperatura ambiente quan-

do amônia (25%) foi adicionada para alcançar o pH final (veja Tabela 1 abaixo).

Tabela 1

Características da Resina do Exemplo 5	
Sólidos (135°C/1h)	25,3%
pH	4,3
Capacidade de diluição em água	Infinito
Viscosidade	2 mPas

Exemplo 6

- 5 Este exemplo mostra como melhorar a solubilidade do (a) polímero de carboidrato por meios enzimáticos. 74,5 g de amido de milho encerrado foram misturados com 401,4 g de água para produzir uma suspensão homogênea da qual o pH é ajustado ao pH ideal para pululanase derivada de *bac. acidopullulyticus*. 874 µL desta preparação de pululanase, contendo
- 10 mais ou pelo menos 400 unidades por mL foram adicionados à suspensão na temperatura ideal desta enzima. A suspensão foi permitida reagir durante 60 minutos. O pH e a temperatura foram em seguida ajustados ao ideal para uma α -amilase derivada de *bac. amyloliquefaciens* e 875 µL destes foram
- 15 adicionados à mistura e permitidos reagir durante 30 minutos. A temperatura foi em seguida elevada a 80 - 85°C dentro de 25 minutos e a mistura foi diluída com um adicional de 401,4 g de água. 63,9 g da preparação de PVOH, 103,1 g de anidrido de ácido maleico, 25,8 g de ácido cítrico, e 48,4 g de glicerol foram adicionados à mistura e permitidos dissolver. A mistura foi resfriada em temperatura ambiente quando amônia (25%) foi adicionada para
- 20 alcançar o pH final (veja Tabela 2 abaixo).

Tabela 2

Características da Resina do Exemplo 6	
Sólidos (135°C/1h)	27,0%
pH	4,4
Capacidade de diluição em água	Infinito
Viscosidade	10 mPas

Exemplo 7

25,5 g ou Levan (peso molecular alto, polímero solúvel em água

de frutose; obtida a partir de Montana Polisaccharides Corp.) foram adicionados lentamente a 73 g de água e agitados até que dissolvidos. 20,5 g ou anidrido de maleico foram adicionados e misturados até que a dissolução fosse concluída. 9,5 g de glicerol e 5 g de ácido cítrico foram em seguida adicionados e misturados durante 5 minutos. A mistura foi neutralizada com amônia *aqua* em pH de 4,0. Isto resultou em uma resina tendo NV=36,1% e a viscosidade abaixo de 10mPas.

Exemplo 8

Este exemplo mostra a preparação de uma composição de resina tendo um teor de sólido alto preparado com amido de batata.

Um frasco de 3 gargalos de 1 litro equipado com um agitador mecânico, condensador de refluxo, e termômetro foi carregado com 186 g de água e 51,5 g de álcool polivinílico (MOWIOL 3 - 85, comprado a partir de Prochema). A mistura foi aquecida a 60°C e quando o PVOH foi completamente dissolvido, 83,3 g de anidrido maleico foi adicionado. Assim que o anidrido maleico foi dissolvido, 21 g de ácido cítrico e 39 g de glicerol foram adicionados. A temperatura foi também aumentada para 85°C. 54,3 g de amido de batata foram adicionados. A mistura foi mantida durante uma hora adicional a 85°C e em seguida arrefecida a 20°C. A mistura foi parcialmente neutralizada por amônia (25% em água). Veja Tabela 3 abaixo para as características de resina.

Tabela 3

Características da Resina	
Sólidos (135°C/1h)	50,2%
pH	4,1
Capacidade de diluição em água	Infinito
Viscosidade	312 mPas

Exemplo 9

737 kg de água foram carregados em um reator de aço em temperatura ambiente. Em seguida 58,4 kg de álcool polivinílico (MOWIOL 3-85, comprado a partir de Prochema) foram adicionados sob agitação e a temperatura foi elevada para 60°C. Assim que todo o álcool polivinílico foi dissolvi-

do, 94,5 kg de anidrido maleico foram adicionados. Quando o anidrido dissolveu, 23,6 kg de ácido cítrico e 44,3 kg de glicerina foram adicionados. A temperatura foi elevada para 85°C. A 80°C, 68,3 kg de amido de milho encebado foram adicionados. A temperatura cai, porém o aquecimento do reator continua a alcançar a temperatura desejada de 85°C. Em 1,5 hora depois de começar a adição do amido, o reator foi resfriado a 25°C. Nesta temperatura, a resina é parcialmente neutralizada com amônia (25% em água). Veja Tabela 4 abaixo para as características de resina.

Tabela 4

Características da Resina	
Sólidos (135°C/1h)	27,5
pH	3,8
Capacidade de diluição em água	Infinito
Viscosidade	8 mPas

Exemplo 10

Preparação de Aglutinante

Uma solução de aglutinante foi preparada adicionando-se uma quantidade suficiente de resinas dos Exemplos 1-7 a água e misturando para formar uma solução a 5,0% em peso. Os aglutinantes foram líquidos claros ou ligeiramente nebulosos com pH 4,2 - 5,7.

Exemplo 11

Teste de tração de espécimes de fibra de vidro curados

Aglutinantes do Exemplo 8 foram aplicados a um substrato de fibra de vidro como segue.

Papel transparente (Whatman 934-AH) foi embebido na solução de aglutinante durante 5 minutos, em seguida o líquido em excesso foi removido a vácuo. As amostras foram postas em um forno a 180 – 200°C durante 5 minutos (veja Tabela 5) para cura da resina de aglutinante.

As amostras curadas foram cortadas em espécimes tendo as dimensões de 6"x1" e testadas quanto a resistência à tração seca colocando-as nas mandíbulas de um testador de tração Lloyd Instruments LRX Plus. Amostras foram extraídas separadamente em uma velocidade de cruzeta de

5,08 cm/minuto (2 pol/min).

Para teste de tração úmido, os espécimes foram tratados com água quente a 80°C durante 10 minutos, e em seguida testados quanto a resistência à tração enquanto ainda úmidas. Retenção foi calculada como uma relação de Resistência Úmida/Resistência Seca. Retenção é uma medida do grau de cura de uma composição curável: retenção mais alta indica grau mais alto de reticulação. A carga em Kgf foi medida na ruptura. Os resultados de teste são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resistência à Tração de espécimes de fibra de vidro curados

Aglutinante formado com a Resina de ...	Temperatura, °C	Resistência seca, kgf	Resistência úmida, kgf	Retenção, %
Exemplo 1	180	4,6	1,4	30
Exemplo 1	200	3,8	2,7	71
Exemplo 2	180	4,1	0,8	20
Exemplo 2	200	4,5	1,7	38

Como pode ser visto a partir da Tabela 5, temperaturas mais altas resultaram na retenção e resistência úmida mais alta.

Exemplo 12

Vidro fundido foi gotejado em uma taxa controlada em um disco de fibra de rotação rápida tendo orifícios pequenos. Forças centrífugas direcionaram o vidro para fora dos orifícios pequenos desse modo criando fibras. Quando as fibras saíram do disco de fibra, uma solução aquosa diluída da resina descrita no Exemplo 9 foi pulverizada sobre elas. As fibras resinadas caíram sobre uma correia transportadora que as transportou através de um forno. Neste forno, ar quente foi soprado através das fibras resinadas para curar a resina, resultando em um produto de isolamento não tecido.

As condições acima foram escolhidas para produzir uma tábua de isolamento de 20 mm de espessura e uma densidade de 80 kg/m³ foi produzida. Resina aquosa diluída com uma concentração de 8,9% foi pulverizada sobre as fibras. A temperatura de forno de cura média foi fixada a 185°C. O tempo residual no forno foi 3 minutos, 25 segundos. L.O.I. (Perda de Ignição) da tábua produzida foi 5,6%, a resistência compressiva (DIN EN

826): $2,4 \pm 0,2$ kPa.

Aqui, % de L.O.I. é medida no seguinte procedimento. A amostra é pesada em um cadinho de platina seco com uma precisão de quatro dígitos. Logo após, a amostra é cuidadosamente temperada por meio de um queimador Bunsen. Nenhum pedaço pode cair. Depois, a amostra é novamente temperada em um forno abafado a 600°C sob constância de peso. Depois de permitir a amostra resfriar em temperatura ambiente em um dessecador, o resíduo é pesado. O cálculo do % de L.O.I, é $\% = [\text{Peso de Produção (g)}/\text{Peso Inicial (g)}] \times 100$.

10 Exemplo 13

Similar ao Exemplo 12, uma resina aquosa diluída da resina descrita no Exemplo 9 tendo uma concentração de 8,6% foi pulverizada sobre as fibras. Uma esteira de 60 mm de espessura e uma densidade de 20 kg/m^3 foi produzida. A temperatura do forno de cura média foi fixada a 206°C . O tempo residual no forno foi 2 minutos 39 segundos. L.O.I, da esteira produzido foi 6,5%. A esteira produzida é classificada (EN 13501-1) na reação quanto à classe de desempenho de fogo A2-s1, d0.

A invenção sendo desse modo descrita ficará óbvio que a mesma pode ser variada de muitas maneiras. Tais variações não devem ser consideradas como um desvio do espírito e escopo da invenção, e todas as tais modificações como ficará óbvio por alguém versado na técnica são pretendidas ser incluídas dentro do escopo das seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa curável que compreende um aduto de:
 - (a) um polímero de carboidrato, e
 - (b) um agente de reticulação multifuncional selecionado a partir
- 5 de um grupo que consiste em ácido polibásico monomérico, sal deste, anidrido, e misturas deste, em que o aduto é preparado em um processo compreendendo combinar (a) e (b) em uma relação em peso de (a): (b) dentre 95:5 a cerca de 35:65.
2. Composição aquosa curável, de acordo com a reivindicação
- 10 1, em que o referido (a) polímero de carboidrato é um polímero de carboidrato solubilizado.
3. Composição aquosa curável, de acordo com a reivindicação
- 2, em que o referido (a) polímero de carboidrato é amido.
4. Composição aquosa curável, de acordo com a reivindicação
- 15 3, em que o referido amido tem mais do que 80% de amilopectina.
5. Composição aquosa curável, de acordo com a reivindicação
- 1, que não contém essencialmente nenhum álcool polivinílico.
6. Composição aquosa curável, de acordo com a reivindicação
- 1, em que o agente de reticulação é um ácido multifuncional compreendendo
- 20 pelo menos um grupo anidrido, pelo menos dois grupos carboxílicos, ou sais dos mesmas.
7. Composição aquosa curável, de acordo com a reivindicação
- 6, em que o referido ácido multifuncional é selecionado a partir do grupo que
- consiste em ácido cítrico, ácido maleico, anidrido maleico, ácido succínico,
- 25 ácido glutárico, ácido málico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido tartárico, ácido aspártico, anidrido ftálico, e misturas das mesmas.
8. Composição aquosa curável, de acordo com a reivindicação
- 1, tendo um teor de não volátil maior do que 30% em peso.
9. Composição aquosa curável, de acordo com a reivindicação
- 30 1, também compreendendo adicionar água em uma quantidade suficiente de forma que a composição aquosa curável compreende até 96% em peso de água com base no peso total da composição.

10. Método de formar uma composição aquosa curável compreendendo: combinar (a) um polímero de carboidrato, e (b) um agente de reticulação multifuncional selecionado a partir de um grupo que consiste em ácido polibásico monomérico, sal deste, anidrido deste, e misturas das mesmas, em que a relação em peso de (a): (b) é de 95:5 a cerca de 35:65.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, também compreendendo uma etapa de solubilizar o (a) polímero de carboidrato com um ácido de promoção de hidrólise antes que (a) polímero de carboidrato seja combinado com o (b) o agente de reticulação multifuncional.

12. Método, de acordo com a reivindicação 10, em que o (a) polímero de carboidrato é amido e em que o referido amido tem mais do que 80% de amilopectina.

13. Método, de acordo com a reivindicação 10, também compreendendo adicionar água em uma quantidade suficiente de forma que a composição aquosa curável compreenda até 96% em peso de água com base no peso total da composição.

14. Método, de acordo com a reivindicação 10, em que a composição aquosa curável tem um teor de não volátil maior do que 30% em peso.

15. Método por ligar fibras não tecidas compreendendo:

- contatar as referidas fibras não tecidas com uma composição aquosa curável como definida na reivindicação 9, para formar uma mistura, e
- aquecer a mistura a partir de 120°C a 300°C durante tempo suficiente para efetuar cura.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, em que as fibras não tecidas são fibra de vidro ou lã mineral.

17. Produto não tecido ligado preparado em um processo compreendendo:

- contatar fibras não tecidas com a composição aquosa curável como definido na reivindicação 9 para formar uma mistura, e
- aquecer a mistura de 120°C a 300°C durante tempo suficiente para efetuar cura.

18. Produto não tecido ligado de acordo com a reivindicação 17, em que as fibras não tecidas são fibras de vidro.

19. Isolamento de construção compreendendo o produto não tecido ligado, como definido na reivindicação 18.

RESUMO

Patente de Invenção: **"AGLUTINANTE RENOVÁVEL PARA MATERIAIS NÃO TECIDOS"**.

- 5 Uma composição aquosa curável livre de formaldeído compreendendo um aduto de (a) polímero de carboidrato e (b) agente de reticulação multifuncional tal como um ácido polibásico pode ser usado como um aglutinante para produtos não tecidos tal como isolamento de fibra de vidro.