



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

(21) **PI0611449-0 A2**

(22) Data de Depósito: 02/05/2006  
(43) Data da Publicação: 08/09/2010  
(RPI 2070)



\* B R P I O 6 1 1 4 9 A 2 \*

(51) *Int.Cl.:*

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

(54) Título: **COMPOSIÇÃO AQUOSA CURÁVEL LIVRE DE FORMALDEÍDO BASEADA EM ÁLCOOL POLIVINÍLICO**

(30) Prioridade Unionista: 06/05/2005 US 60/678,229

(73) Titular(es): Dynea Oy

(72) Inventor(es): ALEXANDER TSEITLIN, ELENA PISANOVA, ROBERT SCHMIDT

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

(86) Pedido Internacional: PCT IB2006001129 de 02/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/120523 de 16/11/2006

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO AQUOSA CURÁVEL LIVRE DE FORMALDEÍDO BASEADA EM ÁLCOOL POLIVINÍLICO. A presente invenção refere-se a uma composição aquosa curável isenta de formaldeído contendo álcool polivinílico, um agente de reticulação multifuncional, e, opcionalmente, um catalisador. A composição pode ser usada como um aglutinante para produtos não-tecidos tal como isolamento de fibra de vidro. Os produtos não-tecidos são formados através de contato de composição aquosa curável isenta de formaldeído com componentes fibrosos e a mistura é curada para formar um polímero termoendurecido rígido provendo excelente resistência e resistência a água do produto não-tecido curado.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO AQUOSA CURÁVEL LIVRE DE FORMALDEÍDO BASEADA EM ÁLCOOL POLIVINÍLICO**".

5 Este pedido de patente não-provisório reivindica prioridade sob 35 U.S.C 119(e) sobre pedido de patente 60/678 229 depositado em 6 de maio de 2005, o inteiro conteúdo do qual é aqui incorporado por referência.

Campo da Invenção

10 Esta invenção refere-se a resinas isentas de formaldeído auto-reticulantes termoendurecíveis, um processo para preparação das ditas resinas e seu uso como aglutinantes para não-tecidos.

Antecedentes da Invenção

15 Resinas baseadas em formaldeído, por exemplo, resinas fenol - formaldeído (PF), melamina - formaldeído (MF), Uréia - Formaldeído (UF) são amplamente usadas como aglutinantes de não-tecidos para várias aplicações industriais tais como indústria de isolamento de fibra de vidro, impregnação de papel, meios de filtração, e materiais de telhado. Estas resinas baseadas em formaldeído são baratas, têm baixa viscosidade, e são capazes de curarem para formação de um polímero rígido, pelo que provendo o produto acabado com excelentes propriedades físicas.

20 Produtos de isolamento de fibra de vidro consistem em fibras de vidro ligadas com resinas aglutinantes reticuladas covalentemente. Processos para fabricação de isolamento de fibra de vidro genericamente incluem estiramento de correntes fundidas de vidro para rodas girando onde elas são fiadas em fibras finas através de força centrífuga. As fibras são então sopradas em uma câmara de formação, espargidas com um aglutinante aquoso e depositadas como uma esteira sobre um transportador. A seguir, a esteira revestida é transferida para um forno de cura onde ar aquecido é soprado através da esteira para curar o aglutinante e ligar rigidamente as fibras de vidro.

30 Resinas PF, tipicamente diluídas com uréia, são amplamente usadas por toda indústria de isolamento de fibra de vidro.

Resinas PF também são usadas como um aglutinante para mei-

os de filtração não-tecidos. Estes produtos de filtração são tipicamente fabricados através de uma técnica depositar-úmido onde fibras, por exemplo, fibras de vidro ou celulose, são dispersas em pasta fluida de aglutinante aquosa. As fibras são então depositadas a partir da pasta fluida de aglutinante sobre uma tela ou arame convencional como em uma máquina Fourdrinier para formar uma esteira, que inclui uma resina aglutinante, por exemplo, uma resina fenólica.

Resinas MF são usadas em fabricação de laminados de papel de cobertura. Em geral, um substrato poroso, tal como uma trama de papel ou tecido, é impregnado com uma resina MF e secado. O substrato impregnado com resina secado, junto com outras camadas, são prensados com calor para formação de um laminado.

Esteiras de fibra de vidro para indústria de tetos são fabricadas através de aplicação de um aglutinante baseado em UF a uma esteira de fibra de vidro úmida, seguida por secagem e cura de ligante em temperaturas elevadas.

Uma séria desvantagem de resinas PF, MF e UF é alta concentração de formaldeído livre, que é indesejável por razões ecológicas. Durante a reação de cura, formaldeído é volatilizado do ligante no ambiente circundante. Embora adição de uréia a resinas PF resulte em diminuição de emissões de formaldeído, ao mesmo tempo, emissões de amônia e "fumaça azul" aumentam dramaticamente. Por isso, existe uma contínua necessidade de ligante de não-tecidos alternativo que possa não emitir formaldeído com cura.

Um número de composições isentas de formaldeído foi desenvolvido para uso como um ligante para fabricação de produtos não-tecidos.

U.S. 4 076 917 descreve o uso de beta hidróxi alquil amidas para curar polímeros policarbóxi tal como ácido poliacrílico. Um tal sistema, entretanto, é muito viscoso para uso como um aglutinante de fibra de vidro.

U.S. 5 143 582 mostra não-tecidos termo - resistentes contendo ácidos policarboxílicos neutralizados com amônia, monoméricos ou poliméricos, e beta hidróxi alquil amidas. Entretanto, as composições aglutinantes

são acreditadas liberarem amônia com cura. Emissões de amônia estão sendo crescentemente reguladas.

U.S. 6 221 973 e 6 331 350 descrevem um aglutinante de fibra de vidro isento de formaldeído incluindo um poliácido, tal como ácido poliacrílico, e um poliol com um peso molecular de menos que cerca de 1000, tal como, por exemplo, glicerol, trietanolamina, sorbitol, ou etileno glicol. Um catalisador fosforoso é usado para acelerar a cura da composição.

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, grupos anidrido, ou seus sais; (b) um composto contendo hidrogênio ativo, como poliol ou poliamina, e (c) uma cianamida, uma dicianamida ou uma cianoguanidina. Apropriados aceleradores incluem sais fosforosos ou flúor borato.

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

À despeito destas descrições, existe uma crescente necessidade de novas composições aquosas isentas de formaldeído apropriadas para uso como um aglutinante para isolamento de fibra de vidro, materiais de teto e filtração, assim como para impregnação de papel.

Algumas das desvantagens e limitações dos sistemas descritos acima incluem alto custo, alta viscosidade, baixo pH causando corrosão de partes de metal ao longo de linhas de produção, e altas temperaturas de cura. Assim, novos aglutinantes isentos de formaldeído tendo menor custo e requisitos de energia de cura similares àqueles de resinas fenol - formaldeído são desejados.

Álcool polivinílico (PVOH) é um polímero solúvel em água conhecido ter vários usos em vista de suas excelentes propriedades. PVOH é um polímero com alta resistência à tração, excelente flexibilidade, boa resistência a água e notável capacidade aglutinante (Finch, C.A., Ed., "Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications", John Wiley & Sons, 1973, pp. 227-

230). Em vista destas propriedades vantajosas, PVOH tem sido usado na indústria de processamento de papel para colagem de papel na superfície e interna e para proporcionar resistência a água para papel. Composições aquosas baseadas em PVOH também são usadas como soluções de revestimento. Entretanto, tais sistemas genericamente são muito viscosos para uso como um ligante de fibra de vidro.

O pedido de patente U.S. 20030008586 mostra o uso de PVOH como uma solução ligante isenta de formaldeído para esteira de fibra não-tecida de baixo ligante útil para fabricação de laminados de produtos de madeira. O aglutinante produz alta resistência de ligação com madeira e é caracterizado por boa estabilidade de estocagem. O aglutinante é usado em concentração de 5%.

U.S. 6.444.750 descreve uma solução de revestimento baseada em PVOH aquosa curável para substratos poliméricos. Ácidos orgânicos como ácido láctico, ácido maléico, e ácido cítrico são usados como promotores de reticulação. O pH das soluções é 3,5 ou menos, o que provê substancialmente 100% de cura de PVOH com secagem. As soluções de revestimento exibem aperfeiçoada estabilidade de viscosidade. Entretanto, reticuladores contendo formaldeído são usados como o agente de reticulação.

U.S. 6.379.499 descreve uma composição aquosa para tratamento de papel, que contém PVOH, um aldeído multifuncional e um catalisador. Glutaraldeído e glicoxal são usados como agente de reticulação em uma concentração de cerca de 50% a cerca de 800% do peso de PVOH. As composições aquosas para tratamento de papel contiveram cerca de 1% de PVOH. Após cura das composições em uma temperatura entre 100°C e 200°C por 0,5-5 minutos, o papel demonstrou aperfeiçoada resistência à tração e resistência de dobra.

U.S. 5 354 803 descreve um aglutinante não-tecido contendo um copolímero de enxerto de PVOH de peso molecular baixo ou ultra-baixo (12-35%) e um monômero vinílico e/ou acrílico (65-88%). O aglutinante é usado como um látex (emulsão), que é aplicado a esteira de teto de poliéster não-tecida. Após cura das composições em uma temperatura de 149-154°C por

3-5 minutos, os produtos não-tecidos exibem resistência a alta temperatura, resistência à tração e resistência à elongação.

U.S. 6 884 849 (daqui por diante "a patente '849") descreve uma composição ligante baseada em poliálcool compreendendo um ácido policarboxílico de baixo peso molecular e um poliálcool de baixo peso molecular, tal como PVOH tendo um peso molecular numérico médio de <7000. A solução aglutinante preferivelmente compreende pelo menos um catalisador ou acelerador de cura, tal como hipofosfito de sódio. O aglutinante exibe uma alta taxa de cura e provê uma boa recuperação do produto não-tecido final. Entretanto, um uso prático de uma tal composição para produção de isolamento é limitado por sua antes baixa concentração (10-30%) e a alta acidez causa corrosão de linhas de produção e problemas com resistência de cura do produto aglutinante final.

Embora estas referências e outros sistemas da técnica anterior mostrem várias composições curáveis baseadas em PVOH, elas têm certas limitações com relação a desenvolvimento de um ligante de não-tecido. Um número destes sistemas têm a desvantagem de uso de reticuladores baseados em formaldeído. Outros agentes de reticulação liberam formaldeído durante a cura, por exemplo, N-metilol acrilamida. Ainda, estes sistemas convencionais são usados como ligantes diluídos contendo, como uma regra, 1-5% de PVOH. Esta limitação é devida à alta viscosidade de soluções aquosas de PVOH.

Assim, há uma necessidade de desenvolvimento de novos aglutinantes para não-tecidos baseados em PVOH que possam ser curados por reticuladores não-formaldeído. É desejável que tais composições de PVOH curáveis contenham maiores quantidades de não-voláteis (algumas vezes aqui referidos como "NV") (cerca de 25-40% em peso da resina), e ao mesmo tempo são estáveis e infinitamente diluídas em água.

#### Sumário da Invenção

Esta invenção é dirigida a uma composição aquosa curável compreendendo: (a) um polímero contendo hidróxi; (b) um agente de reticulação multifuncional que é pelo menos um selecionado do grupo consistindo

em um poliácido não-polimérico, seus sais, um anidrido, e um polialdeído não-polimérico, e opcionalmente (c) um catalisador; onde a razão em peso de (a) : (b) é de 95:5 a cerca de 35:65, e onde a composição curável tem um pH de pelo menos 1,25.

5 A invenção é também dirigida a um processo para formação de uma composição aquosa curável compreendendo: uma etapa de combinação de (a) um polímero contendo hidróxi com (b) um agente de reticulação multifuncional que é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, seus sais, um anidrido, e um polialdeído não-polimérico em uma razão em peso de (a) : (b) de 95:5 a cerca de 35 : 65, e  
10 opcionalmente (c) um catalisador para formar uma composição aquosa curável; e se a composição aquosa curável tem um pH abaixo de 1,25, então o processo ainda compreende uma etapa de adição de suficiente base para elevar o pH para pelo menos 1,25.

15 A invenção também é dirigida a uma composição curada compreendendo uma fibra não-tecida em um aglutinante curado onde a composição curada é formada por combinação de fibras não-tecidas com a dita composição aquosa curável para formar uma mistura e curando a mistura.

A invenção também é dirigida a um processo para formação de  
20 um material não-tecido compreendendo: combinação de fibras não-tecidas com a dita composição aquosa curável, e aquecimento de mistura a 130°C a 230°C por tempo suficiente para efetuar cura.

Ainda escopo de aplicabilidade da presente invenção tornar-se-á aparente a partir da descrição detalhada dada a seguir. Entretanto, deve ser  
25 entendido que a descrição detalhada e exemplos específicos, embora indicando modalidades preferidas da invenção, são dados a título de ilustração somente, uma vez que várias mudanças e modificações dentro do espírito e escopo da invenção tornar-se-ão aparentes para aqueles versados na técnica a partir desta descrição detalhada.

### 30 Descrição Detalhada da Invenção

Uma modalidade da invenção é uma composição aquosa curável compreendendo: (a) um polímero contendo hidróxi; (b) um agente de re-

ticulação multifuncional que é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em poliácido não-polimérico, seus sais, um anidrido, e um polialdeído não-polimérico, e opcionalmente (c) um catalisador; onde a razão em peso de (a) : (b) é de 95:5 a cerca de 35:65, e onde a composição curável tem um pH de pelo menos 1,25. Preferivelmente, a razão em peso de (a) : (b) é de 80:20 a 45:55, e mais preferivelmente, a razão em peso de (a) : (b) é de 65:35 a 50:50.

Em uma modalidade da invenção, a composição aquosa curável isenta de formaldeído desta invenção opcionalmente pode ser neutralizada com uma base. Em particular, o pH é ajustado com pelo menos uma base selecionada do grupo consistindo em uma base nitrogenosa, hidróxido de sódio, e hidróxido de potássio. É preferido usar uma base nitrogenosa e é preferido especialmente que a base nitrogenosa seja hidróxido de amônio ou trietanolamina. O pH preferido para a composição aquosa curável é até 6,0. Mais preferivelmente, o pH para a composição aquosa curável é de cerca de 2,5 a 6,5. Mesmo mais preferivelmente, a faixa de pH é de 3,5 a 5,0. É mais preferido que o pH dependa do tipo de agente de reticulação multifuncional usado, isto é, quando o agente de reticulação multifuncional é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, seus sais, um anidrido, então o pH da composição aquosa curável está na faixa de 3,0-4,0 e quando o agente de reticulação multifuncional é um polialdeído não-polimérico, então o pH é maior que 4,0 até e incluindo 6,5.

Em uma modalidades da invenção, (a) um polímero contendo hidróxi é um álcool polivinílico (PVOH). Entretanto, é imaginado que o polímero contendo hidróxi seja uma combinação de álcool polivinílico e pelo menos um selecionado do grupo consistindo em amido, amido modificado e açúcar. Preferivelmente, o polímero contendo hidróxi é uma combinação de álcool polivinílico e amido. No exemplo quando o (a')PVOH é combinado com (a'') amido e/ou amido modificado e/ou açúcar, a razão de (a') : (a'') preferivelmente varia de 1 : 0,001 a 1:50. Mais preferivelmente, a razão de (a') : (a'') varia de 1 : 0,1 a 1 : 5. Estas razões são baseadas no peso de (a') e o peso de (a'').



O componente amido pode ser um amido nativo ou granular selecionado do grupo consistindo em batatas, arroz, tapioca, milho, ervilhas, centeio, aveias, trigo e suas combinações. Alternativamente, o amido pode ser um amido modificado, tal como um seu produto de hidrólise (por exemplo, dextrina).

Surpreendentemente, foi verificado que certos poliácidos, seus sais e anidridos podem ser dissolvidos em soluções aquosas viscosas de PVOH, pelo que diminuindo sua viscosidade e aumentando o teor de não-voláteis das composições aquosas. Em uma modalidade da invenção, a composição curável aquosa é preparada em uma forma concentrada daqui por diante referida como uma "resina concentrada". A resina concentrada é diluída antes de cura, usualmente no sítio de aplicação onde ela é combinada com as fibras e então curada. Genericamente, ambas, a forma de resina concentrada e a forma de resina diluída são aqui referidas como a "composição aquosa curável".

Em uma modalidade da invenção, está um processo para formação de material não-tecido compreendendo: mistura de fibras com o dito aglutinante, e aquecimento do aglutinante e fibras a 130°C a 230°C por tempo suficiente para efetuar cura. Preferivelmente, a forma de resina diluída compreende mais que 1% em peso de não-voláteis imediatamente antes de cura. Mais preferivelmente, a forma de resina diluída compreende 2 a 12% em peso de não-voláteis imediatamente antes de cura. Mais preferivelmente, a forma de resina diluída compreende 3 a 6% em peso de não-voláteis imediatamente antes de cura.

A resina concentrada é substancialmente infinitamente diluída em água, e o aglutinante pode ser misturado com o material de fibra não-tecido através de espargimento, encharcamento ou outros processos apropriados comumente usados pela indústria. O material é então secado e o aglutinante é curado em um forno em temperaturas elevadas, genericamente a 130-250°C provendo a formação de um polímero termoendurecível rígido. Inicialmente, quando o aglutinante é aplicado ao não-tecido, o aglutinante é usado em uma quantidade excessiva comparada à quantidade de não-

tecido. Entretanto, com cura do aglutinate, o produto final preferivelmente contém até 10% em peso de polímero curado, mais preferivelmente de 2% em peso a cerca de 8% em peso de polímero curado, onde a % em peso é baseada na quantidade de fibra e polímero curado. É imaginado que a superfície de fibra pode ser pré-tratada para aplicação do aglutinante, por exemplo, com promotores de adesão, entretanto, isto não é preferido em vista do custo desta etapa.

Em uma modalidade da invenção, o PVOH é escolhido de modo a permitir a preparação de uma resina concentrada de alto teor de não-voláteis. Uma maior concentração de não-voláteis é importante para o custo de sua expedição e estocagem em vista do reduzido volume da composição. Preferivelmente, o PVOH tem uma viscosidade de até 10 centipoise em uma solução aquosa de 4% em peso a 20°C. Mais preferivelmente, o PVOH tem uma viscosidade de 3,8 a 10,0 cps, e mesmo mais preferivelmente o PVOH tem uma viscosidade de 2,5 a 7,0 cps, e mais preferivelmente, o PVOH tem uma viscosidade de 2,5 a 5,0 cps. Preferivelmente, o PVOH tem um peso molecular numérico médio (como medido por dispersão de luz) maior que 7000. Preferivelmente, o peso molecular numérico médio está na faixa de 12.000 a 85.000.

Mais preferivelmente, o álcool polivinílico tem um peso molecular numérico médio na faixa de maior que 13 000 a 45 000. Preferivelmente, o PVOH tem um peso molecular ponderal médio (como medido por dispersão de luz) de até 85 000. Mais preferivelmente o PVOH tem um peso molecular ponderal médio de 7000 a 55 000, e mais preferivelmente, o PVOH tem um peso molecular ponderal médio de 13 000 a 23 000.

O PVOH pode ser formado a partir de processos convencionais conhecidos na técnica e o processo não é particularmente restrito. É preferido que o PVOH não seja submetido a uma reação de modificação, tal como uma copolimerização de radical livre com monômeros vinila ou acrílicos, antes de reação com o agente de reticulação multifuncional (b). Em uma modalidade da invenção, o PVOH é um acetato de polivinila parcialmente hidrolisado, ou é um copolímero de etenol e acetato de vinila. Graus inteiramente

hidrolisados de PVOH, isto é, pelo menos 98 % em moles hidrolizado, provêm alta resistência à tração do produto final. Entretanto, estes graus inteiramente hidrolisados são caracterizados por uma maior viscosidade de soluções aquosas. Preferivelmente, o PVOH é de 70 % em moles a 90 % em moles hidrolizado. Mais preferivelmente, o PVOH é de 80 % em moles a 90 % em moles hidrolizado.

Em uma modalidade da invenção, os poliácidos usados como reticuladores para PVOH são ácidos tendo pelo menos dois grupos funcionais ácidos que reagirão com as porções álcoois sobre o PVOH. É preferido usar poliácidos não-poliméricos. Estes poliácidos não-poliméricos incluem pelo menos um de ácido maléico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido glutárico, ácido málico, ácido ftálico ou similares, e seus sais.

Em uma realização da invenção, o reticulador para PVOH é o anidrido do poliácido não-polimérico. Estes anidridos incluem pelo menos um de anidrido maléico, anidrido succínico, anidrido ftálico e semelhantes. Entretanto, o uso de anidridos não é preferido em vista da tendência do anidrido diminuir o pH da composição para níveis inaceitavelmente baixos e uma etapa extra de neutralização de composição com uma base ser requerida. Em uma realização da invenção, o PVOH é reticulado sem um anidrido.

Em uma realização da invenção, o reticulador para PVOH é um polialdeído não-polimérico tendo pelo menos dois grupos aldeído capazes de reagirem com as metades álcoois sobre o PVOH. Preferivelmente, o polialdeído não-polimérico é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em glicoxal ou glutaraldeído. Polialdeídos são efetivos reticuladores de PVOH devido a sua alta atividade. Entretanto, uma desvantagem de uma tal alta atividade pode ser uma baixa estabilidade do ligante baseado em PVOH e/ou a reação de polialdeído com outros componentes da composição antes de cura. Para prevenir estas reações indesejáveis, o polialdeído pode ser bloqueado através de reação com um agente no máximo ou todos os grupos aldeído sobre o polialdeído antes de adição da composição, como foi descrito na patente U.S. 4 695 606; 4 625 029 e 4 656 296, cada uma das quais é aqui incorporada por referência em sua totalidade. O agente de bloqueio ini-

be o polialdeído de reação com outros componentes antes de secagem. O processo inventivo pode tolerar alguns grupos aldeído livres (não-bloqueados), isto é, até cerca de 3% em peso de aldeído livre baseado no peso da composição, mas é preferido ter essencialmente todos os grupos aldeído bloqueados.

5 Apropriados agentes de bloqueio incluem uréia, uréias substituídas (como dimetil uréia), várias uréias cíclicas, carbamatos (como carbamato de isopropila ou metila), glicóis, polióis (isto é, contendo pelo menos três grupos hidróxi), glicóis derivados de glioxal polimérico não-alkilado ou parcialmente alkilado como poli-(N-1',2'-diidroxietil-etileno uréia) e suas mistu-  
10 ras. Preferivelmente, o agente de bloqueio é uma uréia ou uréia cíclica porque as resinas glioxal bloqueadas formadas são muito estáveis provendo longa vida de prateleira.

Exemplos típicos de uréias cíclicas incluem, mas não são limita-  
15 dos a, etileno uréia, propileno uréia, uron, tetraidro-5-(2-hidróxietil)-1,3,5-triazin-2-ona, 4,5-diidróxi-2-imidazolidona, 4,5-dimetóxi-2-imidazolidinona, 4-metil etileno uréia, 4-etil etileno uréia, 4-hidróxietil etileno uréia, 4,5-dimetil etileno uréia, 4-hidróxi-5-metil propileno uréia, 4-metóxi-5-metil propileno uréia, 4-hidróxi-5,5-dimetil propileno uréia, 4-metóxi-5,5-dimetil propileno uréia,  
20 a, tetraidro-5-(etil)-1,3,5-triazin-2-ona, tetraidro-5-(propil)-1,3,5-triazin-2-ona, tetraidro-5-(butil)-1,3,5-triazin-2-ona, diidro-5-metil-2 (1H,3H) pirimidinona, diidro-5,5-dimetil-2 (1H) pirimidinona, tetraidro-4,5-metil-2 (1H) pirimidinona, tetraidro-4-(2-hidróxietil)-5,5-dimetil-2 (1H) pirimidinona, e semelhantes, e misturas destes.

25 O poliol pode ser qualquer um de uma ampla variedade de materiais, incluindo mas não limitado a etileno glicol (para obter 2,3-diidroxidioxano), dietileno glicol, dialquilenos glicol (para obter um produto de condensação oligomérico) tal como 1,2-propileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,2-butileno glicol, 1,3-butileno glicol, 1,4-butileno glicol, polietileno glicóis  
30 tendo a fórmula  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  onde  $n$  é 1 a cerca de 50, e semelhantes, e suas misturas. Outros polióis apropriados (isto é, contendo pelo menos três grupos hidróxi) podem ser usados, tais como glicerina, (para obter 2,3-

diidróxi-5-hidróximetil dioxano) assim como glicóis derivados de glioxal polimérico não-alquilado ou parcialmente alquilado como poli-(N-1',2'-diidroxietil etileno uréia), dextrans, monoestearato de glicerila, ácido ascórbico, ácido eritróico, ácido sórbico, palmitato de ascorbila, ascorbato de cálcio, sorbato de cálcio, sorbato de potássio, ascorbato de sódio, sorbato de sódio, monoglicerídeos de gorduras ou óleos comestíveis, inositol, tartarato de sódio, tartarato de potássio, monocaprato de glicerol, sorbose monoglicerídeo citrato,  $\alpha$ -D-metil glucosídeo, sorbitol, dextrose, e suas misturas.

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

Em uma modalidade da invenção, a viscosidade da composição aquosa curável é reduzida para aperfeiçoar sua adequação para algumas aplicações industriais. Nestas composições, diluidores de baixo peso molecular e/ou modificadores de viscosidade são adicionados para aperfeiçoar a capacidade de processamento do aglutinante. Qualquer diluidor conhecido na técnica pode ser usado, mas é preferido que o diluidor seja uréia, ou suas misturas, em uma quantidade de 5 a 100 partes baseado em 100 partes de PVOH. Preferivelmente, o diluidor é usado em uma quantidade de 20 a 70 partes, e mais preferivelmente, o diluidor é usado em uma quantidade de 35 a 50 partes baseado em 100 partes de PVOH. Qualquer modificador de viscosidade conhecido na técnica que seja compatível com a composição aquosa curável pode ser usado, mas é preferível usar polióis de baixo peso molecular. O poliol de baixo peso molecular é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em glicose, sacarose, sorbitol, etileno glicol, dietanol amina, trietanol amina, ou semelhantes. Preferivelmente, o modificador de viscosidade é usado em uma quantidade de 35 a 80 partes baseado em 100 partes de PVOH, e mais preferivelmente, o modificador de viscosidade é

usado em uma quantidade de 45 a 65 partes baseado em 100 partes de PVOH.

Em uma modalidade da invenção, a composição aquosa curável inclui outros componentes, por exemplo, emulsificantes, plastificantes, agentes antiespumantes, aditivos biocidas, antimicóticos incluindo, por exemplo, 5 fungicidas, e inibidores de mofo, agentes de promoção de adesão, corantes, ceras, antioxidantes, inibidores de corrosão e suas combinações.

Em uma modalidade da invenção, a composição curável aquosa inclui solventes outros que não água para promoção de íntima mistura dos 10 componentes.

A maneira na qual o PVOH é combinado com o reticulador pode afetar a concentração dos não-voláteis formados. Um processo da presente invenção compreende uma etapa de preparação de uma solução de PVOH e uma solução de reticulador e uma segunda etapa de mistura de duas solu- 15 ções. Entretanto, um processo preferido da presente invenção compreende uma primeira etapa de formação de uma solução de PVOH e uma segunda etapa de adição de reticulador diretamente à solução de PVOH. Este processo preferido é surpreendente uma vez que ele pode ter a vantagem de aperfeiçoada viscosidade enquanto aumentando a concentração dos não- 20 voláteis formados, por exemplo, foi surpreendente que dissolução de anidrido maléico sólido permite simultânea diminuição na viscosidade com o aumento em concentração de sólidos.

Em uma modalidade da invenção, a composição aquosa curável é uma solução concentrada e é produzida tendo um teor de não-voláteis 25 maior que 25% em peso. Preferivelmente, o teor de não-voláteis é maior que 30% em peso, e mais preferivelmente, o teor de não-voláteis é 32% em peso a 43% em peso baseado no peso total da composição de resina concentrada. Esta com posição de resina concentrada é uma solução clara.

A concentração da composição aquosa curável a ser aplicada à 30 fibra depende do tipo de fibra. Em uma modalidade da invenção, a composição aquosa curável a ser aplicada à fibra é produzida tendo um teor de não-voláteis de pelo menos 1% em peso. Preferivelmente o teor de não-voláteis

é 2% em peso a 12% em peso, e mais preferivelmente, o teor de não-voláteis é 3% em peso a 6% em peso baseado no peso do ligante. Este aglutinante é uma solução clara.

Em uma realização da invenção, a resina concentrada tem uma viscosidade de abaixo de 1000 centipoise, preferivelmente abaixo de 750 centipoise quando medida em solução aquosa 30% em peso a 20°C. Como mencionado acima, a resina concentrada pode ser estocada e expedida para um local de aplicação. Imediatamente antes de aplicação à fibra, ela é diluída com água (e opcionalmente, combinada com outros aditivos) para formar o aglutinante. Mais preferivelmente, a resina concentrada tem uma viscosidade de abaixo de 500 centipoise.

Em uma modalidade da invenção, a reação de reticulação opcionalmente pode ser realizada com um catalisador. É preferido realizar a reação de cura sem um catalisador. O PVOH e o agente de reticulação multifuncional podem ser auto-reticulados através de calor provendo a formação de um polímero termoendurecido rígido. Esta reação de cura é realizada em uma temperatura entre 130°C e 250°C por 3-10 minutos. Preferivelmente, a reação é realizada em uma temperatura entre 130°C e 220°C por 3 a 10 minutos, e mais preferivelmente, a reação é realizada em uma temperatura entre 150°C e 210°C por 3 a 7 minutos.

A quantidade de reticulação está relacionada ao grau da cura de uma composição curável e é aqui medida através de % de retenção. Uma maior a retenção é indicativo de maior grau de reticulação.

A composição aquosa curável da invenção pode ser usada para preparar produtos não-tecidos através de uma variedade de processos conhecidos na técnica, que, em geral, envolvem a impregnação de uma massa frouxamente montada de fibras com a solução aglutinante para formar uma esteira. As fibras podem compreender fibra natural tal como celulose, lã, juta; fibras sintéticas como poliésteres, acrílicos, náilon, poliamidas, cerâmicas, fibras de vidro, e semelhantes, sozinhas ou em combinações umas com as outras. Preferivelmente o produto é usado em impregnação de papel, isolamento de construção, uma esteira de fibra de vidro de teto ou um material

de filtração não-tecido.

5                   Genericamente, fibras tendo um comprimento de cerca de 0,63 centímetros e 7,62 centímetros e um diâmetro de cerca de 3 a 20 micra são usadas no processo de deposição - úmida (por exemplo, produção de materiais de teto).

Fibras de vidro tipicamente usadas em fabricação de produtos de isolamento (que são produzidos usando técnica de sopro de fusão) variam em diâmetro de cerca de 2 a 9 micra, e têm um comprimento de cerca de 1,27 centímetros a 5,08 centímetros.

10                   Aqui, o peso molecular numérico médio dos polímeros é determinado através da técnica de dispersão de luz. A viscosidade é determinada através de um viscosímetro Brookfield (haste #2, 30 rpm).

15                   Aqui, o termo "não-polimérico" é usado para definir um composto que não formará ligações covalentes com si próprio sob as condições de reação para mistura de componentes e para a reação de cura da presente invenção e o termo inclui compostos que são preliminarmente formados através de ligação covalente de até três monômeros idênticos antes de cura com PVOH.

20                   A menos que de outro modo indicado, todas as concentrações em porcentagem em peso como aqui descritas são baseadas no peso inteiro da composição.

#### Exemplos

##### Uso de polialdeídos como reticuladores:

##### Exemplo 1 (Comparativo):

##### 25   Preparação de ligante contendo PVOH e um polialdeído:

30                   Solução de PVOH foi preparada através de adição de uma quantidade suficiente de PVOH sólido (CELVOL 205S, por Celanese, 88,5% hidrolisado), a água para formar uma solução 25% em peso onde a % em peso é baseada no peso da composição. 100 gramas de solução de PVOH foram misturados com 31 gramas de glicolal 40% em peso. A composição final teve capacidade de diluição em água infinita (WD). Entretanto, ela gelificou em 10 minutos em temperatura ambiente.



Exemplo 2 (Inventivo):Preparação de glioxal bloqueado (1)Condensado de etileno uréia - etileno glicol - glioxal (EEG):

5 A um frasco de 3 gargalos de 1 litro equipado com um agitador mecânico, condensador de refluxo, e termômetro foram carregados 102 gramas de etileno uréia (40% em peso), 39 gramas de etileno glicol, e 97 gramas de glioxal (40% em peso). O pH inicial da mistura foi 4,3. A mistura foi agitada, aquecida a 70°C, e mantida nesta temperatura por quatro horas. O produto (EEG) foi um líquido amarelo claro com % NV = 43,6%, pH = 3,9 e  
10 WD infinita. A composição foi estável por pelo menos 3 meses (clara, sem gelificação, WD infinita).

Exemplo 3 (Inventivo)Preparação de glioxal bloqueado (2)Condensado de sorbitol - glioxal (SG):

15 A um frasco de 3 gargalos de 1 litro equipado com um agitador mecânico, condensador de refluxo, e termômetro foram carregados 130 gramas de sorbitol (70% em peso) e 145 gramas de glioxal (40% em peso). A mistura foi agitada, aquecida para 75°C, e mantida nesta temperatura por quatro horas. O produto (SG) foi um líquido incolor claro com % NV = 54,3%,  
20 pH = 2,3, e WD infinita. A composição foi estável por pelo menos 3 meses (clara, sem gelificação, WD infinita).

Exemplo 4 (Inventivo):

200 gramas de solução aquosa 25% em peso de PVOH (CEL-VOL 205S) foram misturados em temperatura ambiente com 115 gramas de  
25 EEG (Exemplo 2), em uma razão de 1:1 (em peso por não-voláteis). A composição de resina teve % de NV = 30,7%, pH = 5,7, uma WD infinita, e foi estável por pelo menos 2 meses em temperatura ambiente.

Exemplo 5 (Inventivo):

200 gramas de solução aquosa 25% em peso de PVOH (CEL-VOL 205S) foram misturados em temperatura ambiente com 92 gramas de  
30 SG (Exemplo 3), em uma razão de 1:1 (em peso por não-voláteis). A composição de resina teve % de NV = 32,8%, pH = 5,3, uma WD infinita, e foi

estável por pelo menos 2 meses em temperatura ambiente.

Exemplo 6 (Inventivo):

Composições aglutinantes

- 5 As resinas de Exemplos 4-5 foram combinadas com os catalisadores para renderem composições aglutinantes finais. Estas composições são dadas na seguinte Tabela 1.

Tabela 1

Composições Aglutinantes	Nº Exemplo	Partes de Resina	Aditivo*	Partes de Aditivo
A	4	100	-	-
B	4	95	AC	5
C	5	94	CA	6
D	5	96	AS	4

\*AC - cloreto de amônio, AS - sulfato de amônio, CA - ácido cítrico

Exemplo 7 (inventivo):

10 Testes de tração de espécimes de fibra de vidro curados

Composições Aglutinantes A-D foram cada uma individualmente diluídas com água para render uma solução aglutinante tendo 5% de não-voláteis, e a solução aglutinante foi aplicada a um substrato de fibra de vidro como se segue.

- 15 Papel de vidro (Whatman 934-AH) foi encharcado na solução aglutinante por 10 minutos, então o excesso de líquido foi removido por vácuo. As amostras foram colocadas em um forno a 200°C por 5 minutos para cura da resina aglutinante. As amostras curadas foram cortadas em espécimes tendo as dimensões de 15,24 cm x 2,54 cm e testados para resistência
- 20 à tração seca colocando os mesmos nos prendedores de um Lloyd Instruments LRX Plus tensile tester. Amostras foram puxadas para separação em uma velocidade de cruzeta de 5,08 centímetros/minuto.

- 25 Para testes de tração úmida, os espécimes foram tratados com água quente a 80°C por 10 minutos, e então testados para resistência à tração enquanto ainda úmidos. Retenção foi calculada como uma razão de resistência Úmida/Resistência seca. Retenção é uma medida do grau de cura

de uma composição curável: maior retenção indica maior grau de reticulação.

A carga em kgf foi medida na ruptura. Os resultados de testes são apresentados na Tabela 2.

5 Tabela 2

Aglutinante	Resistência Seca, kgf	Resistência Úmida, kgf	Retenção, %
A	6,5	1,2	18
B	6,3	4,7	75
C	6,1	4,8	79
D	6,9	5,0	72

Os resultados indicam que a cura de sistemas baseados em gli-oxal podem ser significativamente aperfeiçoados com adição de um catalisador ácido. Aglutinante A foi curado sem catalisador, e mostra um grau insuficiente de cura. Ao contrário, composições baseadas em PVOH B-D curadas com um aditivo ácido mostraram alta resistência úmida e retenção.

Uso de poliácidos como reticuladores:

Exemplo 8 (Comparativo)

O exemplo da patente '849 foi repetido como um exemplo comparativo para mostrar que o pH da solução aglutinante final estava fora da presente invenção.

Seguindo as instruções dadas para Exemplo 1 da patente '849, uma solução aquosa 30% foi preparada usando o PVOH de baixo PM (CELVOL 502, Celanese) da patente '849 que é ensinado na coluna 5, linhas 38-39 da patente '849 ter um Mn < 7000. Uma solução aquosa 30% de anidrido maléico foi preparada separadamente. Então ambas soluções foram combinadas. Nesta solução final, a razão de PVOH para anidrido maléico foi 1:1, e pH foi verificado ser 1,0.

Exemplo 9 (Inventivo):

Exemplo Comparativo 8 foi essencialmente repetido, exceto que a composição aglutinante foi neutralizada com hidróxido de amônio 29% para pH = 3,5.

Exemplo 10 (Inventivo):Testes de espécimes de fibra de vidro curados

Os testes de tração para Composições de Resina de Exemplo Comparativo e Exemplo Inventivo 9 foram conduzidos da mesma maneira como descrito acima para composições Aglutinantes A-D no Exemplo 7.

Também, a resistência a água foi avaliada pelo tempo necessário para absorver uma gotícula de água colocada sobre a superfície da folha de fibra de vidro curada. As mesmas amostras foram usadas como testadas para resistência à tração.

Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3

Aglutinante	Resistência Seca, kgf	Resistência Úmida, kgf	Retenção, %	Absorção de Água, minutos
Exemplo Comparativo 8	4,9	2,3	47	0,1
Exemplo Inventivo 9	6,0	4,9	82	2,0

Os resultados indicam que a cura de sistemas baseados em poliácido pode ser significativamente aperfeiçoada com neutralização. A composição neutralizada mostrou aperfeiçoada resistência e retenção, assim como uma melhor resistência a água.

Exemplo 11 (Inventivo):

A um frasco de 3 gargalos de 1 litro equipado com um agitador mecânico, condensador de refluxo, e termômetro foram carregados 200 gramas de uma solução 25% em peso de PVOH (CELVOL 205S). Quando esta foi agitada, 50 gramas de anidrido maléico sólido foram adicionados em temperatura ambiente. Então a temperatura foi elevada para 60°C e a composição foi agitada até o anidrido ser dissolvido.

A solução foi resfriada para 25°C para render um líquido claro incolor de pH 1,5. A composição foi então neutralizada através de lenta adição de hidróxido de amônio 29%. A resina neutralizada teve um pH = 3,6, % NV = 33,8%, e viscosidade de 635 cps.

Exemplo 12 (Inventivo):

33 gramas de anidrido maléico sólido foram adicionados em temperatura ambiente a 200 gramas de PVOH 25% em peso e dissolvidos como no Exemplo 11. Após isto, 17 gramas de ácido cítrico sólido foram adicionados em temperatura ambiente. A composição foi agitada até o ácido cítrico ser dissolvido, e então neutralizada com hidróxido de amônio. A resina neutralizada teve um pH = 3,5, % NV = 33,5%, e viscosidade de 650 cps.

Exemplo 13 (Inventivo):

50 gramas de anidrido maléico foram adicionados em temperatura ambiente a 200 gramas de PVOH 25% em peso e dissolvidos como no Exemplo 11. Após isto, 40 gramas de ácido cítrico 50% e 29 gramas de solução de glicose 70% foram adicionados em temperatura ambiente. A composição foi agitada por 15 minutos, e então neutralizada através de lenta adição de hidróxido de amônio. A composição de resina neutralizada teve um NV = 35,8%, pH = 3,6, e viscosidade de 480 cps.

Exemplo 14 (Inventivo):

A um frasco de 1 litro de 3-gargalos equipado com um agitador mecânico, condensador de refluxo, e termômetro foram carregados 42 gramas de anidrido maléico sólido e 63 gramas de água. A mistura foi agitada a 65°C até o anidrido ser dissolvido. Em um béquer, a pasta fluida foi preparada em 42 gramas de amido (amido solúvel em água, reagente ACS de Sigma-Aldrich), e 63 gramas de água. Esta pasta fluida foi lentamente adicionada à solução de anidrido maléico em uma mistura contínua. A temperatura foi mantida na faixa de 80-85°C. Após todo o amido ser adicionado. O líquido foi misturado por adicionais 15 minutos a 80°C. Após isto, ele foi resfriado para 60°C. À mistura, 224 gramas de PVOH 25% em peso, 42 gramas de anidrido maléico sólido e 14 gramas de ácido cítrico sólido foram adicionados. A composição foi agitada a 60°C até cristais serem dissolvidos, e então neutralizada através de lenta adição de hidróxido de amônio. A composição de resina neutralizada teve NV = 36,1%, pH = 3,5, e viscosidade de 385 cps.

Exemplo 15 (Inventivo):Testes de espécimes de fibra de vidro curados

5 Testes para composições de resina de Exemplos 11-14 foram conduzidos da mesma maneira como descrito acima no Exemplo 10. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4

Aglutinante, Nº Exemplo	Resistência Seca, kgf	Resistência Úmida, kgf	Retenção, %	Absorção de Água, minutos
11	6,1	4,9	80	2
12	6,2	5,8	94	48
13	6,0	5,2	87	21
14	6,6	5,1	77	60

10 Os resultados indicam que a cura de sistemas baseados em poliácidos pode ser significativamente aperfeiçoada com adição de ácido cítrico em resistência úmida e % de retenção. Aglutinante 12 contendo ácido cítrico mostra resistência úmida e retenção consideravelmente maiores comparado a aglutinante 11. Os resultados de testes de aglutinantes 13 e 14 mostram que boa resistência seca, resistência úmida e % de retenção podem ser obtidas com a adição de glicose ou amido a um aglutinante baseado em PVOH.

15 Pode ser visto a partir dos resultados que a composição 11 de PVOH/MA não-modificada mostra uma resistência a água bem pobre após cura. Entretanto, a adição de ácido cítrico, assim como amido e glicose, aperfeiçoa a resistência a água do polímero curado, provavelmente devido a adicional reticulação e aumento em densidade de cura.

20 A invenção sendo assim descrita, será óbvio que a mesma pode ser variada de muitas maneiras. Tais variações não são para serem vistas como uma fuga do espírito e escopo da invenção, e todas tais modificações como podem ser óbvias para aqueles versados na técnica são pretendidas serem incluídas no escopo das reivindicações que se seguem.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa curável preparada através de um processo compreendendo combinação de seguintes componentes:

- 5 (a) um polímero contendo hidróxi;  
(b) um agente de reticulação multifuncional que é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, seus sais, um anidrido, e um polialdeído não-polimérico, e opcionalmente  
(c) um catalisador;

onde a razão em peso de (a) : (b) é de 95:5 a cerca de 35 : 65,

10 onde a composição curável tem um pH de pelo menos 1,25.

2. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, tendo um pH na faixa de cerca de 2,5 a cerca de 6,5.

3. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, em que quando o agente de reticulação multifuncional é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, seus sais e um anidrido então o pH da composição aquosa curável é ajustado para estar  
15 na faixa de 3,0 - 4,0.

4. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, em que o polímero contendo hidróxi é álcool polivinílico tendo um peso molecular numérico médio na faixa de mais que 7000.  
20

5. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 4, em que o álcool polivinílico tem um peso molecular numérico médio na faixa de 12 000 a 85 000.

6. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 4, em que o álcool polivinílico tem um peso molecular numérico médio na faixa de mais de 13 000 a 45 000.  
25

7. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, tendo um teor de não-volátil maior que 30% em peso.

8. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, tendo um teor de não-voláteis de 32-43% em peso.  
30

9. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, em que o dito polímero contendo hidróxi é uma combinação de álcool polivi-

nílico e pelo menos um selecionado do grupo consistindo em amido, amido modificado e um açúcar.

5 10. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, em que o dito polímero contendo hidróxi é uma combinação de álcool polivinílico e amido.

11. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 10, em que o álcool polivinílico é formado por hidrólise de acetato de polivinila ou um copolímero de etenol e acetato de vinila, em que o polímero final é 70 % em moles a 99 % em moles hidrolisado.

10 12. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, em que o dito polímero contendo hidróxi tem uma viscosidade de até 10 centipoise quando em uma solução aquosa 4% a 20°C.

15 13. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de reticulação multifuncional é um polialdeído não-polimérico bloqueado.

14. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 13, em que o polialdeído não-polimérico está bloqueado com um agente de bloqueio que é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em uréia, etileno uréia, sorbitol, e etileno glicol.

20 15. Composição curada compreendendo uma fibra não-tecida em um aglutinante curado em que a composição curada é formada em um processo compreendendo combinação de fibras não-tecidas com a composição aquosa curável como definida na reivindicação 1 para formar uma mistura e curando a mistura.

25 16. Composição aquosa curada de acordo com a reivindicação 15, em que o processo inclui uma etapa de diluição de composição aquosa curável com água suficiente de modo que a composição aquosa curável tenha 5% em peso de não-voláteis antes de etapa de cura.

30 17. Composição aquosa curada de acordo com a reivindicação 15, em que a fibra não-tecida é fibra de vidro.

18. Processo de formação de uma composição aquosa curável compreendendo as seguintes etapas:



uma etapa de combinação de (a) um polímero contendo hidróxi com (b) um agente de reticulação multifuncional que é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, seus sais, um anidrido, e um polialdeído não-polimérico, e opcionalmente

5 (c) um catalisador para formar uma composição aquosa curável;  
e

com a condição de que se a composição aquosa curável tem um pH abaixo de 1,25, então o processo ainda compreende uma etapa de adição de suficiente base para elevar o pH para pelo menos 1,25; e

10 em que a razão em peso de (a) : (b) é de 95:5 a cerca de 35:65.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que o agente de reticulação multifuncional é um polialdeído não-polimérico bloqueado ou um anidrido.

20. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que o polí-  
15 mero contendo hidróxi é álcool polivinílico tendo um peso molecular numérico médio na faixa de mais que 7000.

21. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que o agente de reticulação multifuncional é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, seus sais e um anidrido e suficiente  
20 base é adicionada para elevar o pH para estar na faixa de 3,0-4,0.

22. Processo para formação de um material não-tecido compreendendo as seguintes etapas:

combinação de (a) um polímero contendo hidróxi com (b) um agente de reticulação multifuncional que é pelo menos um selecionado do  
25 grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, seus sais, um anidrido, e um polialdeído não-polimérico, e opcionalmente

(c) um catalisador para formar uma composição aquosa curável;  
e

30 com a condição de que se a composição aquosa curável tem um pH abaixo de 1,25, então o processo ainda compreende uma etapa de adição de suficiente base para elevar o pH para pelo menos 1,25; e

combinação de composição aquosa curável com fibra não-

tecida, e

aquecimento de composição aquosa curável e fibra não-tecida a 130°C a 250°C por tempo suficiente para efetuar cura, em que a razão em peso de (a) : (b) é de 95:5 a cerca de 35:65.

5                    23. Processo para preparação de material não-tecido de acordo com a reivindicação 22, ainda compreendendo uma etapa de diluição de composição aquosa curável com água suficiente de modo que a composição aquosa curável tem 95% em peso de água antes de etapa de aquecimento.

10                   24. Processo para preparação de material não-tecido de acordo com a reivindicação 22, em que a fibra não-tecida é fibra de vidro.

15                   25. Processo para preparação de material não-tecido de acordo com a reivindicação 22, em que o agente de reticulação multifuncional é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, seus sais e um anidrido e base suficiente é adicionada para elevar o pH para estar na faixa de 3,0 - 4,0.

P10611449-D

## RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO AQUOSA CURÁVEL LIVRE DE FORMALDEÍDO BASEADA EM ÁLCOOL POLIVINÍLICO"**.

5 A presente invenção refere-se a uma composição aquosa curável isenta de formaldeído contendo álcool polivinílico, um agente de reticulação multifuncional, e, opcionalmente, um catalisador. A composição pode ser usada como um aglutinante para produtos não-tecidos tal como isolamento de fibra de vidro. Os produtos não-tecidos são formados através de contato de composição aquosa curável isenta de formaldeído com componentes fi-  
10 briosos e a mistura é curada para formar um polímero termoendurecido rígido provendo excelente resistência e resistência a água do produto não-tecido curado.

Novo quadro reivindicatório (total de 24 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações conforme Artigo 19 PCT.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa curável preparada através de um processo compreendendo a combinação dos seguintes componentes:

5 (a) um polímero contendo hidroxila que é uma combinação de álcool polivinílico e pelo menos um selecionado a partir do grupo consistindo em amido, amido modificado e um açúcar;

(b) um agente de reticulação multifuncional que é pelo menos um selecionado a partir do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, sais do mesmo, um anidrido, e um polialdeído não-polimérico, e  
10 opcionalmente

(c) um catalisador;

em que a razão em peso de (a):(b) é de 95:5 a cerca de 35:65, em que a composição curável tem um pH de pelo menos 1,25.

2. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, apresentando um pH na faixa de cerca de 2,5 a cerca de 6,5.  
15

3. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, em que quando o agente de reticulação multifuncional é pelo menos um selecionado a partir do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, sais do mesmo e um anidrido, então o pH da composição aquosa curável é ajustado para estar na faixa de 3,0 – 4,0.  
20

4. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, em que o álcool polivinílico apresenta um peso molecular ponderal médio na faixa de mais que 7.000.

5. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 4, em que o álcool polivinílico apresenta um peso molecular ponderal médio na faixa de 12.000 a 85.000.  
25

6. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 4, em que o álcool polivinílico apresenta um peso molecular ponderal médio na faixa de mais de 13.000 a 45.000.

30 7. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, apresentando um teor de não-volátil maior que 30% em peso.

8. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1,

apresentando um teor de não-voláteis de 32-43% em peso.

9. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero contendo hidroxila é uma combinação de álcool polivinílico e amido.

5 10. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 9, em que o álcool polivinílico é formado através da hidrólise de acetato de polivinila ou um copolímero de etenol e acetato de vinila, em que o polímero final é 70 % em mol a 99 % em mol hidrolisado.

10 11. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero contendo hidroxila apresenta uma viscosidade de até 10 centipoise quando em uma solução aquosa a 4% a 20°C.

12. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de reticulação multifuncional é um polialdeído não-polimérico bloqueado.

15 13. Composição aquosa curável de acordo com a reivindicação 12, em que o polialdeído não-polimérico está bloqueado com um agente de bloqueio que é pelo menos um selecionado a partir do grupo consistindo em uréia, etilenouréia, sorbitol, e etilenoglicol.

20 14. Composição curada compreendendo uma fibra não-tecida em um ligante curado em que a composição curada é formada em um processo compreendendo a combinação de fibras não-tecidas com a composição aquosa curável, como definida na reivindicação 1, para formar uma mistura e cura da mistura.

25 15. Composição aquosa curada de acordo com a reivindicação 14, em que o processo inclui uma etapa de diluição da composição aquosa curável com água suficiente de modo que a composição aquosa curável apresente 5% em peso de não-voláteis antes de etapa de cura.

16. Composição curada de acordo com a reivindicação 14, em que a fibra não-tecida é fibra de vidro.

30 17. Processo de formação de uma composição aquosa curável compreendendo as seguintes etapas:

uma etapa de combinação de (a) um polímero contendo hidro-

xila com (b) um agente de reticulação multifuncional que é pelo menos um selecionado a partir do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, sais do mesmo, um anidrido, e um polialdeído não-polimérico, e opcionalmente

5 (c) um catalisador para formar uma composição aquosa curável;

e

com a condição de que se a composição aquosa curável apresentar um pH abaixo de 1,25, então o processo compreende ainda uma etapa de adição de base suficiente para elevar o pH para pelo menos 1,25; e

10 em que a razão em peso de (a):(b) é de 95:5 a cerca de 35:65; e em que o referido polímero contendo hidroxila é uma combinação de álcool polivinílico e pelo menos um selecionado a partir do grupo consistindo em amido, amido modificado e um açúcar.

15 18. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que o agente de reticulação multifuncional é um polialdeído não-polimérico bloqueado ou um anidrido.

19. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que o álcool polivinílico apresenta um peso molecular ponderal médio na faixa de mais que 7.000.

20 20. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que o agente de reticulação multifuncional é pelo menos um selecionado a partir do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, sais do mesmo e um anidrido, e base suficiente é adicionada para elevar o pH para estar na faixa de 3,0-4,0.

25 21. Processo para formação de um material não-tecido compreendendo as seguintes etapas:

combinação de (a) um polímero contendo hidroxila com (b) um agente de reticulação multifuncional que é pelo menos um selecionado a partir do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, sais do mesmo, um anidrido, e um polialdeído não-polimérico, e opcionalmente

30

(c) um catalisador para formar uma composição aquosa curável;

e

com a condição de que se a composição aquosa curável apresentar um pH abaixo de 1,25, então o processo compreende ainda uma etapa de adição de base suficiente para elevar o pH para pelo menos 1,25; e

5 combinação da composição aquosa curável com fibra não-tecida, e

aquecimento da composição aquosa curável e fibra não-tecida a 130°C a 250°C por tempo suficiente para efetuar a cura,

em que a razão em peso de (a):(b) é de 95:5 a cerca de 35:65; e

10 em que o referido polímero contendo hidroxila é uma combinação de álcool polivinílico e pelo menos um selecionado a partir do grupo consistindo em amido, amido modificado e um açúcar.

22. Processo para preparação de material não-tecido de acordo com a reivindicação 21, compreendendo ainda uma etapa de diluição da composição aquosa curável com água suficiente de modo que a composição  
15 aquosa curável apresente 95% em peso de água antes de etapa de aquecimento.

23. Processo para preparação de material não-tecido de acordo com a reivindicação 21, em que a fibra não-tecida é fibra de vidro.

20 24. Processo para preparação de material não-tecido de acordo com a reivindicação 21, em que o agente de reticulação multifuncional é pelo menos um selecionado a partir do grupo consistindo em um poliácido não-polimérico, sais do mesmo e um anidrido, e base suficiente é adicionada para elevar o pH para estar na faixa de 3,0 - 4,0.