



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 544**

51 Int. Cl.:
C08F 8/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05773481 .6**

96 Fecha de presentación : **17.05.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1753790**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.02.2007**

54

Título: **Utilización de glicerol como aditivo en encolados acuosos sin formaldehído.**

30

Prioridad: **17.05.2004 DE 10 2004 024 380**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2011

73

Titular/es: **SAINT-GOBAIN ISOVER**
Les Miroirs, 18
rue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

72

Inventor/es: **Espiard, Philippe y**
Wagner, Eva

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 366 544 T3

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

DESCRIPCIÓN

Utilización de glicerol como aditivo para encolados acuosos sin formaldehído

La presente invención se refiere a encolados acuosos, sin formaldehído, a base de polímeros acrílicos o acrilatos reticulados por un poliol para la fabricación de lana mineral.

5 Para fabricar lana mineral, en particular de roca y de vidrio, se sabe desde hace mucho tiempo aplicar un encolado a base de resina fenol formaldehído sobre las fibras, preferiblemente en una campana después del fibrado, por ejemplo después del estirado por soplado tal como se describe en la patente alemana DE 35 09 426 A1.

10 En este procedimiento, una resina fenol formaldehído conocida en la mayoría de los encolados del estado de la técnica es pulverizada sobre las fibras, preferiblemente en disolución o en dispersión acuosa y dicha resina comienza a polimerizar en la superficie de las fibras todavía calientes. A continuación, las fibras individuales se unen entre sí bajo el efecto de la polimerización, especialmente en los puntos de cruce, situadas las fibras en el vértice de los puntos que están casi recubiertos de gotitas de resina solidificada; a continuación, la movilidad de las fibras individuales unas con respecto a otras está limitada o impedida cuando son reticuladas por el aire caliente en la estufa.

15 Con el fin de evitar los problemas de contaminación del medio ambiente, cada vez hay más ensayos que se realizan para reemplazar los encolados tradicionales a base de resinas fenólicas que contienen entre otros formaldehído, por encolados que no los contienen.

20 Por ejemplo, en la patente europea EP 0 583 086 B2, se describe una composición de encolado acuosa reticulable sin formaldehído para fibras de vidrio a base de polímeros poliácidos que tienen al menos dos grupos ácido carboxílico o grupos anhídrido, que comprende un poliol que contiene al menos dos grupos hidroxilos y un catalizador que contiene fósforo, en el que la relación de grupos COOH a grupos OH varía de 1 :0,01 a 1:3.

En la patente europea EP 0 583 086 B2, el poliácido es, por ejemplo, un poli(ácido acrílico).

25 Como poliol, se utiliza preferiblemente una β -hidroxialquilamida, por ejemplo la [N,N-di(β -hidroxietil)]-adipamida, sin embargo, se pueden utilizar igualmente por ejemplo, etilenglicol, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, sorbitol, sacarosa, glucosa, resorcinol, catecol, pirogalol, ureas glicoladas, 1,4-ciclohexanodiol, dietanolamina, trietanolamina.

Las composiciones de encolado similares para fibras minerales también se conocen a partir de la patente de EE.UU. 6 331 350 B1, las patentes europeas EP 0 990 727 A1, EP 0 990 728 A1 y EP 0 990 729 A1. Este estado de la técnica utiliza un poli(ácido acrílico) como poliácido. En la presente memoria, las alcanolaminas al igual que los glicoles se utilizan como poliol.

30 La patente europea EP 0 882/074 B1 describe también composiciones de encolado para fibras minerales que contienen poli(ácidos acrílicos) y glicoles como polioles.

Dichas composiciones para fibras minerales están comercialmente disponibles bajo la denominación ACRODUR® de BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen.

35 En todos los documentos citados del estado de la técnica, los polioles se emplean como agentes de reticulación puesto que sus grupos funcionales OH forman enlaces éster con los grupos COOH del poliácido.

Antes de la reticulación, las resinas poliacrilamidas reticuladas por un poliol, en particular ACRODUR®, tienen propiedades termoplásticas. Después de la reticulación térmica, estas propiedades se transforman en propiedades termoendurecibles acompañándose de un aumento considerable del módulo elástico. En otras palabras, existe un riesgo de fragilización y envejecimiento de las resinas.

40 Cuando una disolución acuosa de una composición convencional a base de resina de poliacrilamida reticulada por un poliol es pulverizada sobre las fibras minerales, por ejemplo, en una campana después del fibrado, las dificultades importantes sobrevienen después de la reticulación, por ejemplo en una estufa, para que los productos fabricados a base de lana mineral mantengan un nivel de resistencia al envejecimiento o una recuperación de espesor así como una flexión que permanezcan aceptables para el usuario.

45 Estas dificultades proceden entre otros del hecho de que las resinas basadas en una química diferente de la de las resinas fenólicas tienen mecanismos y cinéticas de reacción modificadas que no se corresponden con las condiciones de fabricación habituales de la lana mineral.

50 El objeto de la presente invención es, partiendo del estado de la técnica según la patente europea EP 0 882 074 B1, proporcionar un encolado acuoso exento de formaldehído para la fabricación de productos a base de lana mineral que remedie los inconvenientes expuestos más arriba.

Este fin se consigue gracias al encolado según la presente reivindicación 1, que posee además la ventaja de mejorar la resistencia al envejecimiento de los productos a base de lana mineral obtenidos después de la reticulación del encolado.

5 El uso de glicerol en las composiciones de encolado a base de polímero acrílico o de composiciones de encolado listas para el empleo a base de acrilato reticulado por un poliol tiene por efecto retardar la evaporación del agua. Por consiguiente, los postes de fibras brutas (fieltro primitivo) tienen un índice de humedad más elevado. Un índice de humedad más elevado en los postes de fibras brutas previenen la desecación prematura del encolado de debe penetrar la estufa en un estado de húmedo y pegajoso para establecer los enlaces deseados entre las fibras.

10 Además, las propiedades reológicas y de remojo del encolado son modificadas y tienen un efecto beneficioso sobre la distribución del encolado sobre las fibras minerales.

15 De manera sorprendente, se ha encontrado que la adición de glicerol en un encolado a base de resina acrílica o acrilato mejora de manera significativa la resistencia al envejecimiento de los productos a base de lana mineral. Los resultados de los ensayos realizados durante un estudio piloto han demostrado que las características de envejecimiento después de la adición de glicerol mejoran un 5% para la recuperación del espesor y hasta un 40% para la flexión.

La presente invención se refiere a encolados acuosos, exentos de formaldehído, a base de polímeros acrílicos o acrilatos reticulados por un poliol para la fabricación de lana mineral y su utilización con vistas a mejorar la repitencia al envejecimiento de la lana mineral obtenida después de la reticulación del encolado.

20 A tal efecto, es preferible que se añada el glicerol al encolado acrílico o acrilato según la invención, es decir a una disolución lista para su empleo, en una concentración de aproximadamente 2 a 20% en peso, en particular 5 a 10% en peso.

La adición de glicerol mejora así la recuperación del espesor al menos 5%, en particular aproximadamente 10% y la flexión de aproximadamente 10 a 40%, más en particular aproximadamente 30%.

25 La recuperación de espesor es una medida del exceso de espesor que debe presentar el producto de lana mineral durante la fabricación para conseguir su espesor final en el lugar de utilización después de la eliminación de las fuerzas de compresión considerando la totalidad de los procedimientos de compresión resultantes del embalaje, almacenamiento y transporte.

30 Por ejemplo, si un rollo de lana mineral laminada para el aislamiento entre las espigas de techados debe tener un espesor requerido de aproximadamente 140 mm, debe ser fabricado con un espesor significativamente más grande, por ejemplo aproximadamente 155 mm, para presentar el espesor deseado de 140 mm después del desenrollamiento en el lugar de la colocación. El producto recobra prácticamente el espesor que tenía en el origen después de su fabricación. La explicación de este efecto está basada en el hecho de que las propiedades elásticas son conferidas a las fibras durante la fabricación, siendo debidas estas propiedades por una parte a un amontonamiento puramente mecánico de las fibras y por otra parte a los aditivos, tales como los encolados y sus aditivos, que hacen que la lana reticulada pueda ser comprimida de manera relativamente importante para las necesidades del transporte, es decir, que es comprimida y que se pierde así una cierta elasticidad.

35 La presente invención presenta aquí una ventaja particular: el exceso de espesor necesario en el contexto de la recuperación de espesor va acompañado naturalmente de una masa más importante de fibras en el producto. Desde un punto de vista económico, sobre la base de una producción de lana mineral de 60.000 a 90.000 toneladas al año dicho exceso de espesor se traduce en un número de toneladas considerables para obtener el efecto de "recuperación de espesor".

40 Los cálculos efectuados por los inventores han demostrado que gracias a la modificación del encolado acrílico por el glicerol, se puede ganar hasta el 4% en peso de materia fibrosa para un aumento de la recuperación de espesor de solamente el 5% en función del espesor bruto del producto fabricado. Para una producción media de 75.000 toneladas al año, eso representa una ganancia anual de aproximadamente 3.000 toneladas de material.

45 El polímero acrílico que entra en la constitución del encolado puede ser un polímero de ácido acrílico o un copolímero de ácido acrílico y otro monómero etilénicamente insaturado, en particular anhídrido maleico.

50 Un encolado sin formaldehído que está probado particularmente adaptado contiene un polímero obtenido por polimerización radicalica de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, pudiendo los grupos ácido carboxílico formar un grupo anhídrido, en una proporción que consiste en 5 a 100% en peso de polímero, conteniendo una alcanolamina al menos dos grupos hidroxilo y menos de 1,5% en peso de un acelerador que contiene fósforo con respecto al peso total de polímero y alcanolamina. Dichos encolados están disponibles por ejemplo bajo la marca ACRODUR® de la compañía BASF, Ludwigshafen.

Otras ventajas y características de la invención se exponen en los ejemplos y los dibujos siguientes.

Se describe:

Fig. 1 evolución del módulo de elasticidad en función de la temperatura para un encolado de referencia a base de resina de fenol formaldehído, un encolado de acrilato sin adición de glicerol es el mismo encolado de acrilato con diferentes proporciones de glicerol.

5 Fig. 2 dispositivo de ensayo para la medida de la flexión.

Ejemplo 1

Se ha utilizado para la preparación de encolados una resina de acrilato comercialmente disponible, en el caso presente ACRODUR DS 3530 de la compañía BASF, Ludwigshafen, a la que se ha añadido un aceite de encolado y un silano (Tabla 1).

10 Tabla 1: composición de los encolados.

	Encolado ACRODUR 100/0	Encolado ACRODUR 95/5	Encolado ACRODUR 90/10
ACRODUR® DS 3530	6,5	6,5	6,5
Aceite de encolado	0,5	0,5	0,5
Silano	0,03	0,03	0,03
Glicerol	0	0,3	0,6
Agua	complemento	complemento	complemento

Las disoluciones de encolado tienen un pH igual a 3,3.

Los efectos del glicerol se explican más adelante.

1. Propiedades del encolado (propiedades de elasticidad)

15 Las medidas de la reactividad del encolado y las propiedades del ligante se efectúan por análisis mecánico dinámico [DMA] desarrollado por la solicitante, que permite determinar el carácter viscoelástico de un polímero.

Un papel filtro (Whatmann GF/C) es impregnado con el encolado y mantenido horizontalmente entre mordazas fijadas. Se dispone un cabezal móvil que permite medir la tensión en función de la deformación cerca de la cara superior del papel de filtro. A partir de estas medidas, se puede calcular el módulo de elasticidad.

20 Se calienta el papel de filtro impregnado a 300°C, partiendo de 20°C a la velocidad de 5°C/min. El módulo de elasticidad E (en Pa) en función de la temperatura se da en la Fig. 1. El método de medida se describe con detalle en la patente francesa FR 0 304 750 publicada el 16 de abril de 2.004, que se incorpora en la presente memoria por referencia.

25 El método sirve bien para comparar las propiedades de los encolados viscoelásticos y termoactivos con las del encolado convencional a base de resina fenol formaldehído utilizada en la industria de la lana mineral. Esta comparación es importante ya que el procedimiento de fabricación aplicó estufas cuyas condiciones se adaptan para la reticulación de la resina fenol formaldehído y no permiten tener resultados fiables cuando el perfil de propiedades difiere considerablemente de estas condiciones; desde un punto de vista práctico, es difícil optimizar el método para estas condiciones.

30 Como se puede ver en la Fig. 1, la medida del módulo de elasticidad de los encolados reticulados examinados demuestra que la adición de glicerol en el encolado de acrilato [ACRODUR® DS 3530 - glicerol (95/5)], sobre la base de materias sólidas, tienden a unir propiedades viscoelásticas a las de la resina fenol formaldehído [resina R 150]. La utilización de 10% de glicerol [ACRODUR® DS 3530 - glicerol (90/10)] tiene un efecto similar mientras el encolado de acrilato - sin glicerol adicionado - [ACRODUR® 3530] presenta propiedades elásticas que varían
35 considerablemente con respecto al encolado de fenol formaldehído clásico.

El análisis de la reticulación con ayuda del módulo de elasticidad hecho a partir de la Tabla 1 muestra que la adición de glicerol permite adaptar la viscosidad y la aptitud a la reticulación a las de la resina fenólica.

2. Propiedades de los productos a base de lana mineral.

El ensayo práctico sobre una línea de producción ha estado limitado a dos encolados sin glicerol y con una proporción de glicerol añadido de 5%.

5 Se ha pulverizado el encolado, como de costumbre, en una campana sobre las fibras aún calientes antes de la agrupación de las fibras.

Las propiedades de los productos que contienen estos dos tipos de encolado se han comparado con las de los productos encolados con una resina fenol formaldehído tradicional.

2.1. Índice de humedad sobre los postes de fibras brutas.

10 El índice de humedad de los postes de fibras brutas (Tabla 2) antes de su entrada en la estufa aumenta por adición de glicerol. Esta mejora de la humedad de los postes de fibras brutas de aproximadamente 15% por adición de 5% de glicerol, impide el secado prematuro del encolado, el cual debe entrar en la estufa en el estado de humedad y pegajosidad que permita establecer puntos de contacto entre las fibras que pretenden fijar el desplazamiento y amontonamiento de las fibras en un cierto estado mecánico.

Tabla 2: índice de humedad de los postes de fibras brutas.

Producto	Índice de humedad del poste de fibras brutas
ACRODUR® sin glicerol	8%
ACRODUR® con 5% de glicerol	15%

15

2.2. Propiedades mecánicas.

La adición de glicerol tiene un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas, en particular respecto al envejecimiento. Los resultados de los ensayos de envejecimiento acelerado se dan en la Tabla 3.

Tabla 3: mejora de las propiedades de envejecimiento.

Flexión	Resina fenólica [mm]	ACRODUR® [mm]	ACRODUR® + 5% de glicerol [mm]	Ganancia [%]
Después fabricación	44	45	62	
Después entrega	85	116	99	15
Después CA/2	131	166	115	31
Después almacenamiento exterior	116	193	117	39

Recuperación de espesor	Resina fenólica [mm]	ACRODUR® [mm]	ACRODUR® + 5% de glicerol [mm]	Ganancia [%]
Después fabricación	171	155	160	
Después entrega	168	147	156	6
Después CA/2	161	142	150	5
Después almacenamiento exterior	162	143	150	5

En la Tabla 3, los ensayos « CA/2 » y « Después de almacenaje exterior » se realizan de la siguiente manera:

- 5
- CA/2 : los productos a base de lana mineral son tratados a una temperatura de 35°C, bajo una humedad relativa de 95 % y un punto de rocío de 34°C durante 48 horas, después se mide la flexión y la recuperación de espesor según la norma DIN 18165-1 representativa de las condiciones de envejecimiento.
 - Almacenaje exterior: los productos a base de lana mineral son almacenados en el exterior durante 12 semanas antes de medir la flexión y la recuperación de espesor.

10 La medida de la flexión se efectúa según un método interno de la solicitante expuesto esquemáticamente en la Fig. 2 en la que la parte superior es una vista en corte del dispositivo de ensayo apropiado y la parte inferior es una vista de la parte superior del dispositivo.

15 Se ensayan los paneles en estado libre (3 paneles en cada caso) y los fieltros se ensayan en forma de muestras de 1.000 mm x ≤600 mm (según la anchura del fieltro, 1 a 2 muestras por rollo). Antes del ensayo, las muestras 1 son pretratadas durante 48 horas en atmósfera estándar tal como se define en la norma DIN 50014. Para la medida de la flexión, las muestras 1 se colocan sobre la parte superior de la superficie 2 de tamaño adaptado, en horizontal, de manera que un extremo 3 se extienda libremente más allá del borde de la tabla 4 sobre una longitud de 450 mm. A continuación, se dispone una placa de carga 5 sobre la muestra de manera que el borde delante de la placa 5 aflore del borde de la superficie 4, teniendo la placa una dimensión de 625 mm x 500 mm y una masa de 6,25 kg en el caso de los paneles, correspondiendo a una carga de 0,2 kN/m², y una dimensión idéntica y una masa de 3.125 kg

20

en el caso de los fieltros, correspondiendo a una carga de $0,1 \text{ kN/m}^2$. Sobre cada muestra, se efectúan 1, 4 medidas en el centro de la muestra 6, en las caras superior e inferior, después se gira la muestra 180° según el eje vertical y se analiza de nuevo como se indicó. El valor medio de 4 medidas representa la flexión 7 (en mm).

5 La terminología ACRODUR[®] utilizada en las Tablas 1 y 3 designa un encolado de acrilato de la compañía BASF, Ludwigshafen, disponible comercialmente bajo la referencia ACRODUR[®] 3530. Obviamente, el experto en la materia sabe que todos los encolados acuosos exentos de formaldehído basados en un acrilato reticulado por un poliol pueden ser utilizados en el ámbito de la presente invención.

Como se puede ver a partir de la Tabla 3, los valores de la flexión para ACRODUR[®] mejoran de 15 a 39 % con respecto al encolado de acrilato sin adición de glicerol.

10 Se puede constatar aún que la flexión para una unión de acrilato con adición de 5% de glicerol es igual en todos los casos a la del encolado tradicional a base de resina de fenol formaldehído (Tabla 3, flexión después de almacenaje exterior) incluso superior en ciertos casos (Tabla 3, flexión para CA/2).

15 Además, una ventaja específica reside en el hecho de que la clase de material de construcción (comportamiento al fuego) según la norma DIN EN 13501, parte 1, no es inferior a la de producto con un encolado a base de resina de fenol formaldehído convencional.

20 Con respecto a la segunda propiedad "recuperación de espesor", que figura en la Tabla 3, y que no depende del envejecimiento, se puede decir que los valores de recuperación de espesor para encolado de acrilato con adición del 5% de glicerol son ligeramente inferiores a los valores de los productos a base de lana mineral unidos con una resina fenólica. Con respecto al encolado de acrilato ACRODUR[®] sin glicerol, los valores de la recuperación de espesor mejoran sin embargo, de 5 a 6%. Esto representa una economía considerable en términos de material fibroso como el ya descrito en la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Encolado acuoso, exento de formaldehído,

a base de polímero acrílico o acrilato,

para lana mineral, caracterizado porque comprende:

- 5
- un polímero obtenido por polimerización radicalica de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, en una proporción que consiste en 5 a 100% en peso de polímero,
 - una alcanolamina que contiene al menos dos grupos hidroxilo,
 - menos de 1,5 % en peso de un acelerador que contiene fósforo con respecto al peso total de polímero y alcanolamina y

- 10
- glicerol.

2. Encolado según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos ácido carboxílico del ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado forman un grupo anhídrido.

3. Encolado según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la cantidad de glicerol es de aproximadamente 2 a 20% en peso del encolado, preferiblemente 5 a 10%.

- 15
4. Encolado según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende además un aceite y un silano.

5. Producto aislante a base de lana mineral, caracterizado porque la lana mineral está encolado con un encolado según una de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Utilización del encolado acuoso según la reivindicación 1, para mejorar la resistencia al envejecimiento de los productos a base de lana mineral obtenidos después de la reticulación del encolado.

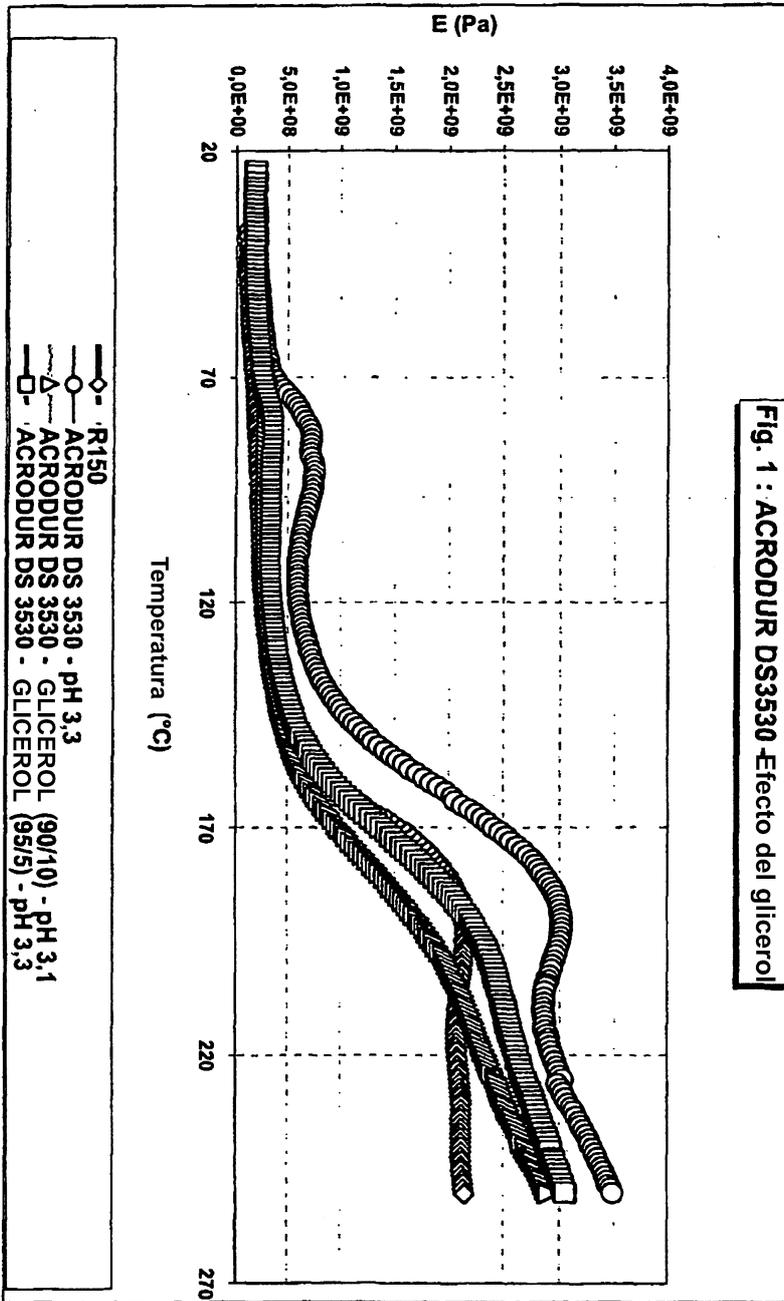


Fig. 1

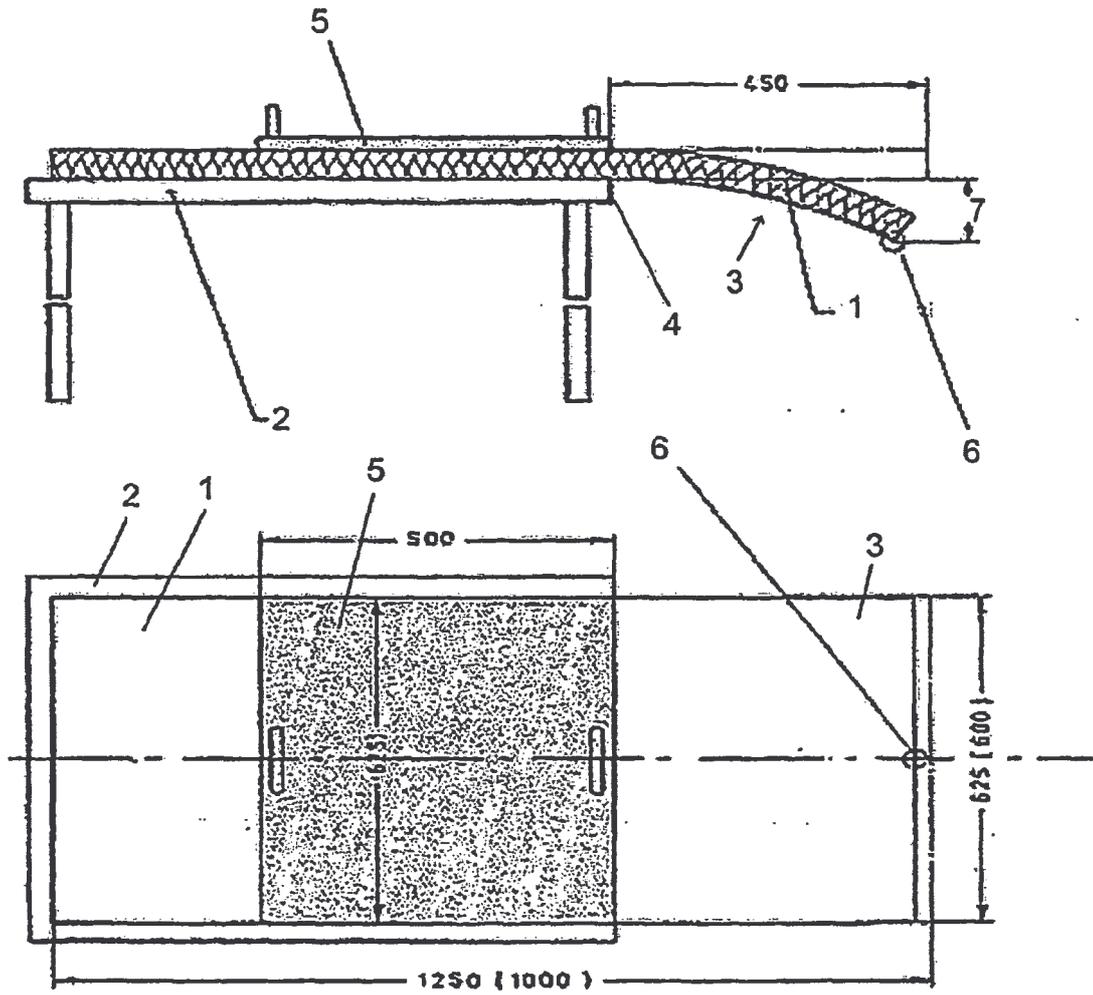


Fig. 2