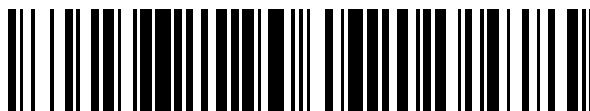


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 642**

51 Int. Cl.:  
**C03C 25/34** (2006.01)  
**C08G 8/10** (2006.01)  
**C08L 61/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00941522 .5**  
96 Fecha de presentación: **16.06.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1194464**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.04.2002**

54 Título: **Procedimiento para preparar una resina de formaldehído de baja emisión para fibras minerales**

30 Prioridad:  
17.06.1999 US 139615 P  
26.06.1999 US 141294 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
27.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
27.07.2012

73 Titular/es:  
**BORDEN CHEMICAL, INC.**  
**180 EAST BROAD STREET, 32ND FLOOR**  
**COLUMBUS, OHIO 43215-3799, US y**  
**CERTAINTEED CORPORATION**

72 Inventor/es:  
**MALHOTRA, Vinay;**  
**WALLISER, Wayne;**  
**WATSON, Susan G.;**  
**HERAULT, Pierre C.;**  
**TESSARI, Domenic;**  
**ESPIARD, Phillipe;**  
**TETART, Serge y**  
**MALHIEUXE, Bruno**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

ES 2 385 642 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar una resina de formaldehído de baja emisión para fibras minerales.

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la fabricación de materiales de aislamiento de fibras minerales y, más particularmente, a la preparación de resina fenólica para fibras de vidrio.

2. Breve descripción de la técnica anterior

10 Las dispersiones acuosas de resinas resólicas se utilizan frecuentemente en la fabricación de materiales de aislamiento de fibras minerales, tales como placas o losas aislantes de fibra de vidrio, instaladas en tejados y techos, cubiertas aislantes para tuberías y elementos similares. Típicamente, una vez que se ha formado la fibra de vidrio, la fibra es rociada, aún caliente, con una dispersión aglomerante acuosa dentro de una cámara o campana de formación, de tal manera que las fibras se recogen sobre una cinta transportadora en forma de una masa similar a la lana, asociada con el agente aglomerante. En algunos casos, se rocía una banda de fibra de vidrio con la dispersión acuosa. Tanto las resinas resólicas como las resólicas modificadas con urea se han venido empleando para este propósito, de modo que la urea contribuye a la resistencia a la "tostadura" o calcinación del agente aglomerante (es decir, la resistencia a la descomposición exotérmica a temperaturas elevadas) y reduce las sustancias volátiles liberadas cuando la resina se cura o solidifica a una temperatura elevada. Un problema que aparece en ocasiones en este proceso es la "presolidificación" o solidificación prematura del agente aglomerante. Idealmente, primero se volatiliza el agua asociada con el agente aglomerante, dejando tras ella el agente aglomerante resinoso, y, a continuación, el agente aglomerante se solidifica o cura. Si el agente aglomerante se solidifica demasiado rápido, el subsiguiente secado del producto puede verse dificultado, de manera que se requiere energía adicional y disminuye la calidad del producto.

15 Se utiliza, por lo común, un exceso de formaldehído sobre el fenol con el fin de minimizar el fenol libre en el producto de reacción. Subsiguientemente, pueden incluirse otros componentes (por ejemplo, urea y/o amoníaco) para la eliminación selectiva del formaldehído libre.

25 Con frecuencia, en la fabricación de materiales de aislamiento de fibras minerales, la resina resólica acuosa se prepara por adelantado a la preparación del agente aglomerante, o bien se suministra por un fabricante de resina y se almacena hasta poco antes de su uso. La sustancia resólica se prepara, típicamente, por reacción del fenol y el formaldehído en condiciones básicas, de manera que la mezcla de reacción resultante se neutraliza hasta tener un pH ligeramente básico mediante la adición de un ácido fuerte, al objeto de proporcionar una sustancia resólica soluble en agua. Si bien la resina resólica acuosa puede ser almacenada a una temperatura reducida, la resina contiene especies químicamente reactivas que continúan reaccionando durante el almacenamiento de la resina, con lo que se incrementa el peso molecular promedio de la resina y disminuye la solubilidad en agua de la resina. Si la resina se almacena durante un periodo de tiempo demasiado largo, puede quedar inutilizable como consecuencia del peso molecular incrementado y de la solubilidad en agua reducida. Por otra parte, a menos que la resina se haya hecho, en efecto, en el lugar donde va a ser utilizada o cerca de él, es inevitable algún almacenamiento y transporte. La minimización de las emisiones de monómeros de las resinas que deben ser almacenadas durante periodos de tiempo prologados presenta problemas significativos. Si se permite que la resina se "cueza" hasta que los niveles o cantidades de monómeros se minimicen, la susceptibilidad para el almacenamiento puede verse seriamente comprometida. Por otra parte, el hecho de que finalice pronto la reacción de condensación puede proporcionar una buena estabilidad en el almacenamiento, pero es probable que las concentraciones de monómeros residuales sigan siendo altas. Una buena estabilidad en el almacenamiento y emisiones de monómeros bajas parecen ser objetivos mutuamente contradictorios.

35 El agente aglomerante se prepara añadiendo a la resina resólica un catalizador ácido para solidificar la resina, agua para diluir la dispersión y, opcionalmente, otros componentes, tales como un agente favorecedor de la adhesión a vidrio de silano, un lubricante de emulsión de aceite u oleosa, y urea para reducir los materiales volátiles liberados durante el endurecimiento. Alternativamente, puede prepararse una "premezcla" para el agente aglomerante mediante la mezcla de la resina con un agente de eliminación selectiva de formaldehído, tal como urea y/o amoníaco, previamente a la adición de los componentes que restan del agente aglomerante.

45 La Patente norteamericana N° 5.296.584 divulga dispersiones de melamina resólica para uso como adhesivos a alta temperatura, en las cuales la melamina se disuelve en un material de fundición de resina resólica con bajo contenido de formaldehído y que tiene una alta relación básica o alcalina. Las composiciones resinosas no solidificadas resultantes muestran una solubilidad en agua mejorada.

La reducción del formaldehído libre residual puede conseguirse mediante una "sobrecondensación" de la resina, tal y como se divulga en la Solicitud de Patente Internacional WO 9903906.

55 El documento EP 0 913 413 divulga resinas de melamina resólica que tienen propiedades funcionales similares a las proporcionadas en la Patente norteamericana N° 5.296.584 anteriormente citada, pero que son solubles en agua y

estables en el almacenamiento.

La mencionada resina es el producto de reacción de (A) una resina de fenol-formaldehído, acuosa y alcalina, que contiene aproximadamente entre el 0,5% y el 2,5% de formaldehído libre, y (B) de 1 a 12 partes de una triacina simétrica seleccionada de entre el grupo consistente en melamina y amelina. La resina contiene menos del 0,7% de formaldehído libre.

La Patente norteamericana N° 4.663.419 divulga una resina líquida soluble en agua y estable en el almacenamiento, destinada a ligar o aglomerar fibras minerales. Dicha resina se obtiene por condensación de fenol, formaldehído y urea en presencia de un catalizador básico. Dicha resina contiene menos del 3% en peso de formaldehído libre.

El documento EP 0 253 488 divulga una composición fenólica de urea resólica soluble en agua, que es ilimitadamente soluble en agua y está libre de sedimentos tras un almacenamiento de un mes a 0°C.

Dicha composición de resina se obtiene por reacción de la urea con el formaldehído libre en una sustancia resólica, en condiciones ácidas, seguida de la adición de urea en condiciones neutras o ligeramente básicas.

Dado el gran volumen de composiciones de agentes aglomerantes resinosos requerido en la en la producción de aislamientos de fibra de vidrio y para otros usos, y la necesidad de minimizar las perjudiciales emisiones de formaldehído y de otros compuestos durante la fabricación, sigue existiendo la necesidad de composiciones de resina de fenol-formaldehído que presenten bajas emisiones durante su solidificación y que, con todo, muestren una buena estabilidad en su almacenamiento.

### SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un método o procedimiento mejorado para preparar una resina fenólica destinada a utilizarse como agente aglomerante para fibras minerales, y que proporciona emisiones más bajas durante la cura o solidificación que los procedimientos de la técnica anterior, así como una resina mejorada y un agente aglomerante mejorado, y productos de fibra mineral fabricados utilizando el agente aglomerante mejorado.

Ventajosamente, el presente procedimiento proporciona una reducción tanto en la proporción o cantidad del formaldehído residual como en el de fenol residual, al tiempo que conserva la solubilidad en agua y la estabilidad en el almacenamiento de la resina fenólica resultante en altas proporciones, con un pH neutro. La presente invención proporciona un producto que tiene un buen equilibrio entre su vida en almacén, unas emisiones de monómeros reducidas, buenas características de tratamiento o procesamiento y facilidad de uso, así como eficiencia como agente aglomerante, al tiempo que minimiza los costes globales de producción. En comparación con los procedimientos de la técnica anterior, tanto el fenol libre residual como el formaldehído libre residual son, ventajosamente, reducidos en virtud del procedimiento de la presente invención. Si bien la técnica anterior proporciona diversas estrategias para reducir el formaldehído libre, la reducción del fenol libre se ha revelado más problemática, puesto que el fenol es el reactivo limitador. La presente invención proporciona una reducción en el fenol libre que supera una significativa deficiencia de los procedimientos semejantes de la técnica anterior. Simultáneamente, la presente invención proporciona una resina con una estabilidad o vida en almacén prolongada, lo que constituye un resultado significativo e inesperado cuando se considera en asociación con la reducción de los monómeros libres residuales.

El procedimiento comprende preparar una resina soluble en agua que tiene un pH de entre 5 y 9, preferiblemente una resina resólica de fenol-formaldehído soluble en agua, a partir de tres componentes: (1) al menos un compuesto aromático con función hidróxido, preferiblemente fenol, (2) al menos un aldehído reactivo, preferiblemente formaldehído, y (3) al menos un catalizador de polimerización básico, preferiblemente una base de metal alcalino o una base de metal alcalinotérreo en una relación molar del componente (2) con respecto al componente (1) que varía entre 2,5:1 y 5,0:1. Se prepara en primer lugar una mezcla acuosa inicial. La mezcla acuosa inicial incluye el al menos un compuesto aromático con función hidróxido y un segundo componente seleccionado entre el al menos un aldehído reactivo y el al menos un catalizador de polimerización básico. El tercer componente, es decir, el al menos un aldehído reactivo cuando el catalizador de polimerización básico se mezcla con el al menos un compuesto aromático con función hidróxido para formar la mezcla acuosa inicial, o el catalizador de polimerización básico cuando el al menos un aldehído reactivo se mezcla con el al menos un compuesto aromático con función hidróxido para formar la mezcla acuosa de polimerización inicial, se añade a continuación a la mezcla acuosa de polimerización inicial.

En el procedimiento de la presente invención, se emplea una elevada cantidad de catalizador para reducir los monómeros residuales y, simultáneamente, minimizar la proporción de especies de elevado peso molecular en el producto. Las especies indeseables de elevado peso molecular reducen la solubilidad en agua del producto de resina y reducen su estabilidad en el almacenamiento. Además, puesto que el formaldehído libre tiende a diluir tales especies de elevado peso molecular, pueden aparecer dificultades de tratamiento cuando se añade un eliminador selectivo de formaldehído libre, tal como la urea, a la resina resólica para formar una premezcla destinada preparar un agente aglomerante para fibras minerales, puesto que este puede provocar que las especies de elevado peso molecular se precipiten.

Por otra parte, la extensión o avance de la reacción es, preferiblemente, cuidadosamente supervisado durante el procedimiento de la presente invención, de tal manera que la sobrecondensación, que tiene como resultado una solubilidad en agua reducida y una estabilidad de almacenamiento disminuida, es evitada.

5 La cantidad de catalizador empleada en el presente procedimiento es al menos 17 moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido. Preferiblemente, la cantidad de catalizador que se emplea en el presente procedimiento es, de preferencia, no mayor que 60 (y, más preferiblemente, no mayor que 40) moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido. Se prefiere que la cantidad de catalizador empleada en el presente procedimiento sea entre 17 y 40 moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido, siendo especialmente preferido emplear 17,6 moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido.

10 De preferencia, se emplea una mezcla de catalizadores básicos. Se prefiere utilizar una mezcla de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, preferiblemente con una relación molar de entre 0,25:1,00 de hidróxido de potasio / hidróxido de sodio y 4:1 de hidróxido de potasio / hidróxido de sodio, más preferiblemente con una relación molar de entre 0,5:2,00 de hidróxido de potasio / hidróxido de sodio y 2:1 de hidróxido de potasio / hidróxido de sodio, siendo especialmente preferida una relación molar de aproximadamente 1:1 de hidróxido de potasio / hidróxido de sodio.

15 En un aspecto del procedimiento de la presente invención, el aldehído reactivo se suministra a la mezcla acuosa inicial que incluye el compuesto aromático con función hidróxido y el catalizador. Alternativamente, el catalizador puede ser suministrado a una mezcla acuosa inicial que incluye el compuesto aromático con función hidróxido y el aldehído reactivo. En cualquier caso, preferiblemente, la relación molar final del aldehído reactivo con respecto al compuesto aromático con función hidróxido es entre 3,0:1 y 4,5:1; más preferiblemente entre 3,2:1 y 4,1:1.

Mientras el tercer componente, tal como el formaldehído, se está suministrando, la temperatura de la mezcla acuosa se mantiene entre 50°C y 75°C; preferiblemente entre 60°C y 70°C; más preferiblemente entre 60°C y 65°C; y es especialmente preferido mantener la temperatura de la mezcla acuosa en 63°C.

20 Una vez completada la adición del tercer componente, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene dentro de un intervalo deseado hasta que se alcanza un punto final predeterminado. La temperatura de la mezcla acuosa se mantiene entre 50°C y 75°C; preferiblemente, entre 60°C y 70°C, más preferiblemente entre 60°C y 65°C; y es especialmente preferida una temperatura de 63°C.

25 La temperatura se mantiene lo suficientemente alta como para que la reacción de condensación pueda producirse fácilmente pero, sin embargo, no tan rápido como para que se reduzca la selectividad del procedimiento. Además, la selectividad de la reacción de metilolación, que es deseable, con respecto a la reacción de condensación, que acumula peso molecular y no es, por tanto, deseable, se reduce con un incremento de la temperatura. De esta forma, el uso de temperaturas elevadas tiende a favorecer el aumento del peso molecular y tiende, indeseablemente, a reducir la solubilidad en agua y la vida en almacén del producto.

30 El punto final puede ser determinado por una técnica analítica que toma muestras de la extensión o avance de la polimerización. El punto final se determina midiendo la tolerancia al agua salada de la mezcla de reacción para un contenido sólido total de entre el 40% y el 50% en peso. A medida que prosigue la polimerización, la tolerancia al agua salada se reduce al formarse especies de peso molecular más elevado. La temperatura de reacción de la mezcla de reacción se mantiene dentro del intervalo deseado hasta que la tolerancia al agua salada se haya reducido hasta entre el 260 por ciento y el 170 por ciento, y, preferiblemente, entre el 230 por ciento y el 200 por ciento.

35 El punto final se determina previamente basándose en las propiedades de la resina resólica resultante, y se mide la extensión de la reacción para determinar el punto final de la reacción por el ensayo de tolerancia al agua salada. La reacción se lleva a efecto hasta que se alcanza el objetivo de, simultáneamente, minimizar el contenido de monómeros libres residuales de la resina al tiempo que se maximiza la solubilidad en agua y la estabilidad en el almacenamiento de la resina, a un pH neutro. El punto final se selecciona de tal manera que la resina resólica resultante tenga una suficiente solubilidad en agua, de manera que pueda ser diluida con agua en una proporción de 20:1 tras al menos tres semanas de almacenamiento a una temperatura de aproximadamente 13°C y, preferiblemente, comprendida en el intervalo entre 9°C y 13°C, y tenga, con todo, un contenido de fenol libre no mayor que el 0,5 por ciento en peso de la resina líquida y, preferiblemente, reducido en al menos el 20% en peso de resina líquida con respecto a una resina que tiene la misma composición de monómeros y ha sido producida por métodos de la técnica anterior. En algunos casos en que puede tolerarse una estabilidad en el almacenamiento reducida, la reacción de condensación puede hacerse avanzar hasta reducir aún más el contenido de monómeros libres de la resina fabricada por el procedimiento de la presente invención, en cuyo caso las emisiones que se observan cuando se utiliza la resina se habrán reducido aún más. En tales casos, el punto final predeterminado se selecciona de manera que se proporcione el contenido de monómero libre adicionalmente reducido.

40 Una vez que se ha alcanzado el punto final predeterminado, la mezcla acuosa se enfría. Preferiblemente, la mezcla acuosa se enfría hasta que se alcanza una temperatura de entre 20°C y 30°C.

A continuación, la mezcla acuosa se neutraliza, opcionalmente, mediante la adición de un material ácido. De preferencia, la mezcla acuosa se acidifica hasta alcanzar un pH neutro, tal como hasta un pH comprendido en el intervalo entre 5 y 9. De preferencia, la mezcla acuosa se acidifica utilizando al menos un ácido fuerte seleccionado entre ácido sulfámico, ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido bórico y ácido fosfórico, así como mezclas de los mismos. Pueden también utilizarse sales de ácido sulfámico, ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido bórico y ácido fosfórico. Más preferiblemente, se utiliza una carga dividida de ácido sulfúrico y ácido sulfámico, preferiblemente con una relación molar de 1:3 de ácido sulfúrico con respecto al ácido fórmico.

La resina resólica de fenol-formaldehído resultante puede ser utilizada para preparar una composición de agente aglomerante para aislamiento de fibras minerales. El agente aglomerante puede prepararse añadiendo un catalizador para curar o solidificar la resina resólica. A la hora de completar la preparación de la composición de agente aglomerante acuoso, pueden añadirse a la mezcla acuosa de la resina resólica otros componentes de agente aglomerante típicos, tales como un catalizador ácido de solidificación a elevada temperatura, un lubricante de aceite mineral, un agente favorecedor de la adhesión de órgano-silano, y uno o más reactivos nitrogenados para la eliminación selectiva del formaldehído residual, tales como la urea y/o el amoníaco, al objeto de minimizar las emisiones de formaldehído libre. Tales componentes pueden añadirse a la mezcla acuosa de resina resólica poco antes de la aplicación del agente aglomerante a las fibras de vidrio. Alternativamente, pueden añadirse los reactivos nitrogenados a la resina resólica con el fin de formar una "premezcla" que pueda ser utilizada subsiguientemente en la formulación del agente aglomerante.

El agente aglomerante según se ha descrito en lo anterior puede ser utilizado para producir una placa o losa de fibra mineral rociando el agente aglomerante sobre fibras minerales, tales como fibras de vidrio, para formar una placa, y haciendo solidificar, seguidamente, el agente aglomerante a una temperatura elevada. El procedimiento de la presente invención proporciona, ventajosamente, un agente aglomerante con unas características de solidificación preliminar mejoradas, por cuanto que es más probable que la placa de fibra mineral tratada con resina y mojada se seque antes de que la solidificación avance significativamente, que para los agentes aglomerantes de la técnica anterior.

El método de la presente invención hace posibles, ventajosamente, emisiones globales reducidas durante la preparación de las placas o losas de fibra de vidrio. Las emisiones objetivo incluyen formaldehído, fenol, sustancias fenólicas volátiles, compuestos orgánicos volátiles (VOC –"volatile organic compounds") y carbono orgánico total (TOC –"total organic carbon").

### 30 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

La resina resólica de fenol-formaldehído de la presente invención puede prepararse utilizando componentes convencionales conocidos en la técnica, tales como materiales de fenol y de formaldehído de calidad comercial. Por ejemplo, el formaldehído puede proporcionarse en forma de una solución de formalina acuosa que tiene entre el 30 y el 55 por ciento en peso de formaldehído, si bien pueden utilizarse también otras formas de formaldehído conocidas en la técnica.

Además del fenol en sí, pueden emplearse otros compuestos aromáticos con función hidróxido, o bien utilizarse además del fenol. Ejemplos de fenoles sustituidos que pueden utilizarse incluyen fenoles sustituidos con grupo alcalino, tales como el o-cresol, m-cresol y p-cresol, 3,5-xilenol, 3,4-xilenol, 3,4,5-trimetil fenol, 3-etil fenol, 3,5-diethyl fenol, p-butil fenol, 3,5-dibutil fenol, p-amil fenol y p-octil fenol; fenoles sustituidos con grupo cicloalquilo, tales como el ciclohexil fenol y el 3,5-diciclohexil fenol; fenoles sustituidos con grupo alqueno; fenoles sustituidos con grupo arilo, tales como el p-fenil fenol; fenoles sustituidos con grupo alcóxido, tales como el 3,5-dimetoxifenol, p-etoxifenol, p-butoxifenol y 3,4,5-trimetoxifenol; fenoles arilóxidos, tales como el p-fenoxifenol; y fenoles sustituidos con halógeno, tales como el p-clorofenol, así como fenoles policíclicos tales como el naftol, el antranol y sus derivados sustituidos. Similarmente, pueden utilizarse fenoles dihidricos tales como el catecol, el resorcinol, la hidroquinona, el bisfenol A y el bisfenol F. Sin embargo, el fenol es, en sí mismo, especialmente preferido. Pueden utilizarse también mezclas de fenoles, preferiblemente mezclas que incluyen el propio fenol.

De forma similar, otros aldehídos reactivos pueden sustituir, en todo o en parte, al formaldehído con el fin de producir la solución acuosa de resina resólica soluble en agua. Ejemplos de otros aldehídos reactivos que pueden emplearse incluyen el acetaldehído, el propionaldehído, el furfuraldehído, el glutaraldehído y el benzaldehído. El formaldehído es especialmente preferido.

La preparación de resinas fenólicas se revisa y describe en la publicación de R. W. Martín: "The Chemistry of Phenolic Resins" ("La química de las resinas fenólicas") (John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1956), en las páginas 88-97.

El procedimiento de esta invención se refiere a la preparación de una resina soluble en agua, preferiblemente una resina resólica de fenol-formaldehído. Se utiliza para preparar la resina una condensación catalizada con una sustancia básica del compuesto aromático con función hidróxido y del aldehído reactivo. La reacción, que es exotérmica, puede ser iniciada tras la mezcla del compuesto aromático con función hidróxido y el catalizador, mediante la adición de un suministro de aldehído reactivo, tal como una solución acuosa de formaldehído. La

proporción del aldehído reactivo con respecto al compuesto aromático con función hidróxido se selecciona de manera que ofrezca una resina de tipo resólido (exceso estequiométrico de aldehído), y, cuando se utilizan formaldehído y fenol, la relación molar del formaldehído con respecto al fenol es entre 2,5:1 y 5,0:1; preferiblemente entre 3,0:1 y 4,5:1; y más preferiblemente entre 3,2:1 y 4,1:1. Tal y como se utilizan aquí, es la intención que las referencias a la relación molar de formaldehído a fenol hagan alusión a la relación molar inicial, a menos que se indique lo contrario.

El catalizador básico utilizado en el procedimiento de preparación de la resina resólida puede incluir al menos una base de metal alcalino o una base de metal alcalinotérreo. Ejemplos de bases de metal alcalino que se pueden utilizar incluyen los hidróxidos de sodio, de potasio y de litio. Ejemplos de bases de metal alcalinotérreo que se pueden emplear incluyen los óxidos e hidróxidos de calcio, de bario y de estroncio, tales como el óxido de calcio y el hidróxido de calcio. Se prefiere el hidróxido de potasio o el hidróxido de sodio sobre el hidróxido de calcio. Pueden utilizarse también a la hora de catalizar la preparación de la resina resólida otras sustancias solubles en agua y fuertemente básicas que no reaccionan con el formaldehído, tales como aminas terciarias, incluyendo la trietilamina; aminoalcoholes terciarios, tales como el 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol y el 2-(dimetilamino)-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, y similares. Las bases se emplean, de preferencia, en la forma de soluciones acuosas, tales como soluciones acuosas de hidróxido de sodio y de hidróxido de potasio. Preferiblemente, el catalizador se selecciona entre el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio y mezclas de los mismos.

En el presente procedimiento, se emplea un nivel o cantidad relativamente alta de catalizador con el fin de reducir los monómeros residuales y, simultáneamente, minimizar la proporción de especies de elevado peso molecular en el producto, en comparación con los procedimientos de la técnica anterior. Las especies de elevado peso molecular pueden, de forma indeseable, reducir la solubilidad en agua de la resina producida por el procedimiento de esta invención.

La cantidad de catalizador empleada en el presente procedimiento es al menos 17 moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido. Preferiblemente, la cantidad de catalizador empleada en el presente procedimiento es, de preferencia, no mayor que 60 (y, más preferiblemente, no mayor que 40) moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido. Se prefiere que la cantidad de catalizador que se emplea en el presente procedimiento sea entre 17 y 40 moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido (por ejemplo, fenol), de manera que es especialmente preferible una cantidad de 17,6 moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido.

De preferencia, se emplea una mezcla de catalizadores básicos, tal como una mezcla de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. El uso de una mezcla de catalizadores hace que sea menos probable que se produzca la cristalización de sal durante el uso de la resina. Cuando se utiliza una mezcla de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, estos se encuentran, preferiblemente, en una relación molar de entre 0,25:1,00 de hidróxido de potasio con respecto al hidróxido de sodio y 4:1 de hidróxido de potasio con respecto al hidróxido de sodio, más preferiblemente, en una relación molar de entre 0,5:2,00 de hidróxido de potasio con respecto al hidróxido de sodio y 2:1 de hidróxido de potasio con respecto al hidróxido de sodio, siendo especialmente preferida una relación molar de 1:1 de hidróxido de potasio / hidróxido de sodio.

En el procedimiento de la presente invención, un reactor se carga con una mezcla de reacción acuosa de fenol y un segundo componente, tal como el catalizador básico, y, a continuación, se añade el tercer componente, tal como el formaldehído, a la mezcla de reacción acuosa, de tal modo que el formaldehído reacciona exotérmicamente con el fenol en presencia del catalizador básico. De preferencia, se añade en primer lugar el fenol al reactor, y el segundo componente, tal como el catalizador básico, preferiblemente en la forma de una solución acuosa, tal como una solución acuosa de hidróxido de potasio y una solución acuosa de hidróxido de sodio, se añade a continuación al fenol con el fin de proporcionar una mezcla de reacción acuosa. Alternativamente, en la práctica del procedimiento de la presente invención, puede emplearse el formaldehído como el segundo componente y puede emplearse el catalizador básico como el tercer componente, de tal manera que el fenol y el formaldehído se cargan inicialmente en el reactor y el catalizador básico es añadido a la mezcla de reacción.

En el procedimiento de la presente invención, es importante controlar la reacción exotérmica del fenol y el formaldehído, tal como mediante el control de la tasa o velocidad a la que se suministra el tercer componente, esto es, el formaldehído o el catalizador básico, a la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla acuosa se mantiene, mientras se está suministrando el formaldehído, dentro de un intervalo entre 50°C y 75°C, más preferiblemente entre 60°C y 70°C, y, aún más preferiblemente, entre 60°C y 65°C, siendo especialmente preferida una temperatura de aproximadamente 63°C.

Cuando se inicia la adición del segundo componente, es decir, el formaldehído o el catalizador básico, la temperatura de la mezcla de reacción acuosa se permite ascender desde la temperatura ambiental hasta una temperatura según se ha referido anteriormente. La temperatura se mantiene entonces dentro del intervalo deseado mediante el ajuste de la velocidad o tasa de alimentación del formaldehído y/o mediante el enfriamiento de la vasija de reacción. El tiempo requerido para que se produzca la reacción depende de la escala a la que se está llevando a cabo la reacción exotérmica.

5 La temperatura de la mezcla de reacción acuosa se mantiene, preferiblemente, dentro de un intervalo deseado hasta que se alcanza un punto final predeterminado. De preferencia, hasta que se alcanza el punto final predeterminado, la temperatura de la mezcla acuosa se mantiene entre 50°C y 75°C; más preferiblemente, entre 60°C y 70°C; y, aún más preferiblemente, entre 60°C y 65°C. Es especialmente preferido que la temperatura de la mezcla acuosa se mantenga a 63°C.

10 En el presente procedimiento, el punto final de la reacción entre el fenol y el formaldehído se selecciona de manera que sea el punto en el que los monómeros residuales de formaldehído libre y de fenol libre se minimizan, al tiempo que la estabilidad en el almacenamiento de la resina, según se mide por la solubilidad en agua, sigue permaneciendo en una magnitud aceptable desde un punto de vista práctico. En particular, en el presente procedimiento, el punto final se selecciona de manera que sea el punto o instante de la reacción en que el producto de resina resólica tiene la suficiente solubilidad en agua como para poder ser diluido con agua en una relación o proporción de 20:1, después de al menos tres semanas de almacenamiento a una temperatura de aproximadamente 13°C, y tiene un contenido de formaldehído libre de menos del 10 (y, preferiblemente, menos del 9,8) por ciento en peso de la resina líquida, y un contenido de fenol libre no mayor que el 0,50 (más preferiblemente, el 0,40, y, aún más preferiblemente, el 0,30) por ciento en peso de la resina líquida. Es especialmente preferible seleccionar el punto final de manera que dé lugar a un producto que tiene un contenido de fenol libre entre el 0,15 y el 0,35 por ciento en peso de la resina líquida. El contenido de formaldehído libre y el contenido de fenol libre del producto de resina resólica dependen de la relación molar inicial del formaldehído y el fenol a partir de los cuales se prepara el producto. Cuando la relación molar entre el formaldehído y el fenol es 3,5:1, el procedimiento de la presente invención proporciona un producto que tiene un contenido de formaldehído libre al menos tan bajo como el 9,8 por ciento en peso de sólidos de resina, y un contenido de fenol libre al menos tan bajo como el 0,35 por ciento en peso de sólidos de resina.

25 Expresado de otro modo, el procedimiento de la presente invención produce, de preferencia, un producto de resina resólica en el que el contenido de fenol libre se reduce en al menos el 20 por ciento en comparación con el contenido de fenol libre de las resinas fenólicas que tienen la misma relación molar inicial entre formaldehído y fenol y que se fabrican por un procedimiento en todo lo demás idéntico, pero en el que la relación molar del catalizador total con respecto al compuesto aromático con función hidróxido total que se emplean en el, de otro modo, idéntico procedimiento, es menor que 12 moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido.

30 El procedimiento de la presente invención produce, de manera aún más preferida, un producto de resina resólica en el que el contenido de fenol libre se reduce en al menos el 20 por ciento en comparación con el contenido de fenol libre de resinas fenólicas que tienen la misma relación molar inicial de formaldehído y fenol y que se producen utilizando un procedimiento de la técnica anterior llevado a efecto para producir tan poco resol residual como sea práctico.

35 La determinación del punto final presenta problemas prácticos de control del procedimiento. El punto final ha de ser medido tan rápidamente como sea posible mediante una técnica analítica apropiada. Técnicas adecuadas incluyen la determinación de la tolerancia al agua salada de la mezcla de reacción, magnitud que es un objeto susceptible de rápida medición, tal como en dos o tres minutos. Y a la inversa, si bien dichas cantidades, tales como la concentración de formaldehído libre y la concentración de fenol libre, pueden ser también determinadas, es probable que la medición de estas cantidades requiera un tiempo inaceptablemente largo, tal como de ocho a diez minutos aproximadamente, tiempo durante el cual la reacción puede haber sobrepasado un grado aceptable de polimerización.

45 En la presente invención, la tolerancia al agua salada se emplea para tomar muestras de la extensión de la reacción, a fin de determinar el punto en el que ha de ponerse fin a la reacción, o punto final, y se prefiere que la reacción continúe hasta que el punto final, según se determina mediante la medición de la tolerancia al agua salada de la mezcla de reacción para un contenido de sólidos total de entre el 40% y el 50% en peso, se haya reducido desde el 260 por ciento hasta el 170 por ciento y, más preferiblemente, desde el 230 hasta el 200 por ciento.

Una vez que se ha alcanzado el punto final, la mezcla de reacción acuosa es rápidamente enfriada hasta una temperatura inferior, tal como una temperatura comprendida entre 20 grados centígrados y 30 grados centígrados.

50 La mezcla de reacción acuosa puede ser entonces neutralizada, si se desea, mediante la adición de ácido, preferiblemente hasta un pH de entre 5 y 9. Alternativamente, la mezcla de reacción acuosa puede ser almacenada a un pH alcalino.

55 Si la mezcla de reacción acuosa ha de ser neutralizada, la mezcla acuosa es, preferiblemente, acidificada utilizando al menos un ácido fuerte, al menos una sal de un ácido fuerte, o bien mezclas de ácidos fuertes y/o de sales de ácidos fuertes. Ejemplos de ácidos fuertes que se pueden utilizar incluyen ácidos minerales tales como el ácido sulfúrico, incluyendo solución de ácido sulfúrico al 25%, ácido sulfámico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido bórico y ácido fosfórico, así como ácidos orgánicos tales como el ácido acético, el ácido tricloroacético y los ácidos aromáticos disulfónico y polisulfónico, incluyendo ácidos sulfónicos de fenilo, tales como el ácido sulfónico de p-tolueno y otros ácidos organosulfónicos. Puede utilizarse también una mezcla de ácidos para acidificar la mezcla

acuosa, tal como una mezcla de dos o más ácidos seleccionados de entre el grupo consistente en ácido sulfúrico, ácido acético, ácido bórico y ácido fosfórico. Es especialmente preferible que se utilice una carga de ácido dividida que comprenda ácido sulfúrico y ácido sulfámico. Se prefieren generalmente ácidos tales como el ácido sulfámico, que forman sales solubles con las mitades básicas de la resina, a fin de neutralizar, al menos parcialmente, la resina básica al objeto de incrementar la solubilidad en el agua de la resina. Sin embargo, la cantidad de tales ácidos utilizados es, preferiblemente, limitada con el fin de evitar posibles efectos adversos tales como una excesiva captación de agua excesiva, efectos corrosivos en relación con las fibras de vidrio, y la recuperación de la malla o estera de fibra de vidrio tras la compresión. La cantidad de tales ácidos puede limitarse mediante la sustitución por otro ácido, tal como el ácido sulfúrico, de una porción de la carga del ácido que forma la sal soluble, tal como el ácido sulfámico. Es especialmente preferido que se utilice una carga ácida dividida que comprende ácido sulfúrico y ácido sulfámico. La división de la carga ácida hace a esta menos propensa a que se produzca la cristalización de sal durante el uso de la resina.

Típicamente, el procedimiento se selecciona con el fin de proporcionar una resina resólica acuosa con un contenido total de sólidos de entre el 40 y el 50 por ciento en peso. La resina resólica acuosa puede también incluir pequeñas cantidades de formaldehído residual, tales como hasta el 15 por ciento en peso de la resina líquida, y pequeñas cantidades de fenol residual, tales como hasta el 2 por ciento en peso de la resina líquida, si bien la cantidad del formaldehído libre residual es, preferiblemente, al menos menor que el 12 por ciento en peso de la resina líquida, y la cantidad de fenol libre residual es al menos tan baja como el 0,35 por ciento en peso de la resina líquida. Además, la resina resólica acuosa contendrá, por lo común, pequeñas cantidades de sodio, calcio o sales similares residuales procedentes del catalizador y la neutralización subsiguiente.

A la hora de calcular el fenol residual y el formaldehído residual, y comparar los monómeros residuales medidos para diferentes preparaciones, ha de tenerse cuidado en determinar en qué punto o instante del procedimiento preparativo se determina(n) el (los) monómero(s) residuales. En la presente divulgación, a menos que se indique de otro modo, el monómero residual se expresa como un porcentaje en peso, sobre la base de la resina líquida, antes de que la resina se haya acidificado o neutralizado. Si se desea el porcentaje en peso sobre la base de los sólidos de resina, ha de realizarse una corrección con respecto a los sólidos totales de la resina. Por ejemplo, si se ha determinado que la cantidad de fenol residual es del 0,29 por ciento en peso sobre la base de la resina líquida, y la resina tenía un contenido total de sólidos del 45,7 por ciento, la cantidad de fenol residual sobre la base de los sólidos de resina sería del 0,63 por ciento en peso, sobre la base de los sólidos de resina. Por otra parte, ha de apreciarse que una acidificación o una neutralización de la resina diluirá la resina y puede que sea necesario considerar el efecto de dilución en el monómero residual.

Después de haber completado la preparación de la resina resólica acuosa, la resina acuosa puede ser envasada, tal como mediante embidonado, y almacenada hasta que se necesite, o bien transferida a un vehículo de transporte tal como un vagón cisterna o un coche automotor, y transportada a otro lugar en la que se va a producir un agente aglomerante para artículos de fibras minerales.

La resina resólica acuosa producida puede ser utilizada para la preparación de un agente aglomerante acuoso para artículos formados utilizando fibras minerales. Por lo común, en tales artículos, las fibras minerales, tales como fibras de vidrio, se conforman inicialmente como una malla o estera no tejida. Se rocía, por lo común, un agente aglomerante acuoso que incluye la resina resólica, sobre las fibras de vidrio recién formadas y aún calientes, dentro de una cámara de formación o aparato similar, a fin de obtener una masa semejante a la lana que incluye las fibras de vidrio, unidas por el agente aglomerante de resina. Las características y utilidad del artículo producido vienen determinadas en cierta medida por el tipo de fibra mineral utilizado, por la longitud y el diámetro de las fibras, la densidad, oxidación y concentración de las fibras en el seno de la estera, y factores similares. Para algunas aplicaciones, puede ser deseable tejer las fibras o de otro modo formar una tela a partir de las fibras.

El procedimiento de la presente invención también incluye la preparación de una "premezcla" a partir del producto de resina resólica acuosa fabricado para uso en la preparación del agente aglomerante. La premezcla incluye la resina resólica y al menos otro componente, tal como urea, amoníaco u otro reactivo nitrogenado, destinado a reaccionar con el formaldehído residual del agente aglomerante, a fin de reducir adicionalmente las emisiones de formaldehído. Por ejemplo, puede prepararse una premezcla mezclando resina, urea y, opcionalmente, amoníaco. De preferencia, la premezcla se prepara mezclando de 50 a 80 partes de sustancia resólica (sobre la base de los sólidos de resina), de 20 a 50 partes de urea (sobre la base de los sólidos de urea), y de 0 a 6 partes de amoníaco (sobre la base de los sólidos de amoníaco), y añadiendo a continuación el agua suficiente para ajustar los sólidos de la premezcla en entre el 35% y el 45% de los sólidos. La premezcla es batida con una suave agitación durante aproximadamente entre ocho y diez horas, antes de utilizarse en un agente aglomerante. La resina se añade al contenido de sólidos "según se recibe", típicamente entre el 40% y el 55% en peso. La urea se añade generalmente en forma de una solución con una concentración de entre el 30% y el 50% en peso. El amoníaco acuoso se encuentra, habitualmente, entre el 29% y e 30% en peso.

Dependiendo de la estabilidad de almacenamiento requerida, puede añadirse un eliminador selectivo de formaldehído, tal como urea y/o amoníaco, a la resina resólica acuosa antes de envasar, almacenar y transportar la resina para formar una "premezcla", según se ha descrito en lo anterior. Alternativamente, la "premezcla" puede



prepararse poco antes de que se utilice la resina, o bien puede añadirse una porción en el momento en que se prepara la resina, con una adición subsiguiente de uno o más eliminadores selectivos de formaldehído a la resina, en el momento en que se va a utilizar la resina.

5 El procedimiento de la presente invención incluye, de manera adicional, completar subsiguientemente la preparación del agente aglomerante mediante la adición de un catalizador, tal como un catalizador ácido latente, a fin de solidificar la resina resólica.

10 Ejemplos de catalizadores para la solidificación de la resina resólica incluyen catalizadores ácidos tales como ácidos fuertes o sales, preferiblemente sales de ácidos de amonio o amino, tales como sulfato de amonio, fosfato de amonio, sulfamato de amonio, carbonato de amonio, acetato de amonio, maleato de amonio y compuestos similares. El catalizador ácido puede ser añadido en una cantidad de entre el 0,1 y el 5 por ciento en peso sobre la base del peso de la resina resólica.

15 Completar la preparación del agente aglomerante puede incluir también la adición de una composición lubricante, tal como una emulsión de aceite mineral, y un material que favorezca la adhesión de la resina resólica modificada a las fibras de vidrio, tal como un silano adecuado. Un ejemplo de silano favorecedor de la adhesión que puede añadirse es el 3-aminopropil trietoxisilano. Pueden añadirse también al agente aglomerante otros aditivos tales como fibras minerales finamente divididas, resinas orgánicas no reactivas tales como la resina Vinsol (marca comercial de la Hercules) (derivada de la rosina), la resina líquida o aceite de resina, compuestos superficialmente activos o tensoactivos, tales como las sales de lignosulfonato, espesantes y agentes de control reológico, pigmentos, aditivos de color, agua y similares.

20 Puede utilizarse una vasija de mezcla adecuada, equipada con un agitador, para la preparación del agente aglomerante. Se añade agua a la vasija de mezcla para llegar al fondo del agitador, a la que sigue un agente de acoplamiento de silano. El silano puede añadirse, bien sin diluir o bien al 2% de contenido de sólidos, y, típicamente, en entre 0,1 y 0,5 partes en peso por cada 100 partes de resina sobre la base de los sólidos. Se añade un catalizador, tal como sulfato de amonio, ya sea como sólido o como una solución, típicamente al 10%. El catalizador se añade generalmente en entre 1 y 6 partes en peso de sólidos por cada 100 partes de resina sobre la base de los sólidos. Tras una mezcla suficiente para disolver o dispersar el catalizador, se añade a la mezcla una premezcla que incluye la resina y un reactivo nitrogenado tal como la urea. Se añade entonces aceite o una emulsión oleosa para controlar la siedad en el producto terminado. Pueden añadirse diversas cantidades de aceite o emulsión oleosa, pero, típicamente, la cantidad es de entre 10 y 20 partes de sólidos. Puede añadirse entonces una cantidad suficiente de agua al agente aglomerante para ajustar los sólidos de agente aglomerante en entre el 5% y el 30% de sólidos. En caso necesario, puede utilizarse amoniaco para ajustar el pH del agente aglomerante. El pH es, típicamente, de 6,5 a 8,0. A lo largo de todo este procedimiento se emplea la agitación para mezclar completamente los componentes.

30 Antes de la aplicación del agente aglomerante, el agente aglomerante puede ser diluido mediante la adición de agua, a fin de proporcionar una concentración adecuada para la aplicación a las fibras minerales calientes o a la banda o estera de fibra mineral. Por ejemplo, puede añadirse agua para proporcionar un contenido total de sólidos de entre aproximadamente el 1% y el 80% en peso.

35 El agente aglomerante acuoso puede ser aplicado directamente a fibras de vidrio recién formadas, aún calientes, o a una estera o tela de fibra mineral y, subsiguientemente, secarse y solidificarse para formar un artículo. La fibra mineral puede ser una fibra de vidrio y la estera puede ser una estera no tejida. Las fibras minerales pueden ser continuas o fragmentadas, o bien pueden adoptar la forma de una lana de fibra mineral. Cuando se utiliza fibra de vidrio, esta puede formarse por cualquier procedimiento convencional, tal como por flameado o soplado de vapor, por formación centrífuga de fibras o fibrización centrífuga, o por un procedimiento similar. La forma de las fibras, su densidad, la longitud de las fibras, la orientación de las fibras y características similares de la estera de fibra dependen de la aplicación a que estén destinados los artículos producidos. Una aplicación especialmente importante es el aislamiento térmico. En este caso, las estereras de fibra adoptan la forma de rollos o placas continuas de fibras de vidrio no tejidas y orientadas aleatoriamente. Se utiliza una estera similar en la fabricación de placas de fibra de vidrio para el aislamiento acústico.

40 A la hora de producir el aislamiento térmico y acústico de fibra de vidrio, las fibras de vidrio recién formadas, aún calientes, son típicamente rociadas, dentro de una cámara o campana de formación, con el agente aglomerante acuoso con el fin de distribuir un revestimiento de agente aglomerante sobre las fibras y, especialmente, en los puntos de contracción entre las fibras. Si las fibras calientes no tienen el suficiente contenido de calor para expulsar el agua hacia fuera, la estera revestida con la solución de agente aglomerante acuosa pueden ser secadas térmicamente, de forma subsiguiente, para eliminar el agua. En cualquier caso, los compuestos resinosos que incluyen la sustancia resólica son curados o solidificados a fin de formar un agente aglomerante no fusible para la estera de fibra mineral.

55 El agente aglomerante obtenido por el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser utilizado para la preparación de un producto de malla o estera de fibra mineral.

La preparación de la estera de fibra mineral incluye completar la preparación del agente aglomerante añadiendo un catalizador para la solidificación de la resina, aplicando el agente aglomerante a una malla o estera de fibra mineral; y solidificando el agente aglomerante que comprende la resina y el catalizador de solidificación. Como se ha señalado anteriormente, el agente aglomerante es, por lo común, solidificado o curado mediante la aplicación de calor en un horno adecuado. Durante la solidificación, cierta cantidad del formaldehído y del fenol residuales se volatiliza, y es deseable minimizar las cantidades de estos compuestos que lo hacen.

Ventajosamente, para la preparación de una estera de fibra mineral, la cantidad de fenol y la cantidad de formaldehído medidas en los gases efluentes de combustión durante la aplicación y la solidificación del agente aglomerante, se reducen en al menos el 20 por ciento (y, en algunos casos, en al menos el 50 por ciento o tanto como el 55 por ciento), en comparación con una estera de fibra mineral preparada por el mismo procedimiento, excepto que la resina se prepara utilizando una relación molar del catalizador total con respecto al compuesto aromático con función hidróxido total de menos de 15 moles por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido.

Aunque la estera de fibra mineral puede tener una densidad de entre  $5 \text{ kg/m}^3$  y  $160 \text{ kg/m}^3$ , preferiblemente la estera de fibra mineral tiene una densidad menor que  $40 \text{ kg/m}^3$  y, más preferiblemente, una densidad de aproximadamente  $8 \text{ kg/m}^3$ . Si bien, en el caso de esteras de fibra mineral de alta densidad, las L.O.I. (pérdidas de ignición o quemado –“loss on ignition”) pueden ser tan altas como entre el 10 y el 15 por ciento en peso, se prefiere que la estera de fibra mineral tenga unas L.O.I. de entre el 4 y el 6 por ciento en peso.

Una medida de la vida en almacén de una resina o agente aglomerante producido de acuerdo con la presente invención, se proporciona mediante el ensayo de dilución en agua. Se considera que la resina o el agente aglomerante tiene una vida en almacén adecuada si puede ser diluida con agua en una proporción de al menos 20:1 a pH neutro y permanecer transparentemente clara a simple vista durante al menos 10 minutos, resultado, este, que se cree es indicativo de un bajo grado de separación de las fases y de la consecuente dispersión de la luz por parte de una fase de resina dispersada en la fase de agua. Opcionalmente, la claridad de la resina o del agente aglomerante puede averiguarse midiendo la turbidez con un medidor de turbidez. La claridad se considera baja cuando la resina o el agente aglomerante muestra una turbidez por encima de aproximadamente 30 NTU (unidades nacionales de turbidez –“national turbidity units”). Pueden emplearse otras mediciones de la dispersión de la luz y/o de la turbidez para averiguar la solubilidad en agua de la resina o del agente aglomerante. Como se conoce en la técnica, los resultados de un ensayo de dilución en agua pueden depender del pH, de tal manera que una solución de resina que contiene especies de elevado peso molecular, de modo tal que la solución no pasaría el ensayo de un pH neutro, podría pasar, concebiblemente, el ensayo si hubiera de llevarse a cabo el ensayo a un pH alcalino.

Se emplean los siguientes métodos de ensayo:

#### Tolerancia al agua salada

Este método de ensayo se utiliza para determinar el grado de condensación, es decir, cuán lejos ha avanzado una resina. El ensayo es un método simple, rápido y fácil para la determinación, en el curso del procedimiento, del punto final cuando se está fabricando una sustancia resólida.

Descripción del ensayo: Se preparó una solución al 25% en relación de pesos (w/w), o en peso, de cloruro sódico, y se mantiene a  $25^\circ\text{C}$ . Se pesa una muestra de resina que se va a ensayar y se introduce en un tubo de ensayo limpio. El peso de la muestra se registra. El tubo de ensayo que contiene la resina es enfriado también hasta  $25^\circ\text{C}$ . La solución de cloruro sódico al 25% se añade lentamente a la resina al tiempo que se agita hasta que se produce un cambio de color distintivo. El contenido permanecerá oscuro o turbio. El tubo de ensayo que contiene la resina y la solución salina se vuelve a pesar. Se calcula el porcentaje de tolerancia al agua salada hallando la diferencia entre el peso final y el peso de la muestra, dividiéndola por el peso de la muestra y multiplicando el resultado por 100. Los resultados indican cuán lejos ha avanzado la resina en el momento del muestreo.

#### Porcentaje de formaldehído libre

Este método de ensayo se utiliza para la determinación del formaldehído libre en el curso del procedimiento y al final de este.

Descripción del ensayo: Se utiliza hidrocloreuro de hidroxilamina al 10%, que reacciona con formaldehído libre disociado, dando como resultado la liberación de ácido clorhídrico. Este ácido liberado es titrado a continuación con una solución básica. Un pondera un peso dado de resina, que se registra. Se añaden 50 ml de agua / metanol al 50 / 50. El pH de la solución se ajusta al 4,0. Se añade el 10% de hidrocloreuro de hidroxilamina, lo que tiene como resultado una caída en el pH. Transcurridos cinco minutos, la solución es entonces titulada hasta obtener nuevamente un pH de 4,0. Se lleva a cabo un cálculo basándose en el peso de la muestra de resina, en el volumen (mililitros) utilizado, y en la normalidad de la base, a fin de determinar el porcentaje de formaldehído libre.

Ejemplo 1

Se añaden 238,22 g de fenol al 100% a un reactor limpio, a lo que sigue la adición de 27,91 g de hidróxido de potasio (al 45,5%), con agitación, seguidos por la adición de 18,12 g de hidróxido de sodio (al 50,0%). Se produce una reacción exotérmica una vez que se añaden los catalizadores al fenol. Se toman muestras del contenido del reactor tras la agitación adecuada del contenido, y se miden el índice de refracción y la alcalinidad. Se suministra lentamente formaldehído (54% en peso de solución de formalina) al reactor en condiciones de vacío completo hasta que se establece un reflujo. El caudal másico de suministro de formaldehído se incrementa gradualmente a medida que se establece la temperatura del lote y el control. La temperatura de objetivo o pretendida del lote de mezcla de reacción es 63°C. Una vez añadidos 492,68 g de formaldehído, se toma una muestra y se hacen comprobaciones para averiguar su alcalinidad y su solubilidad en agua. En este momento, si todo está en regla, la mezcla de reacción se mantiene a 63°C hasta que se alcance el punto final de la reacción, según se determina por la tolerancia al agua salada (tolerancia al agua salada pretendida o de objetivo del 200%). Cuando se alcanza el punto final, la mezcla de reacción es enfriada inmediatamente a 40°C. Una vez enfriada la mezcla de reacción, se inicia la neutralización mediante la adición de 262,94 g de solución de ácido sulfámico al 19%. Tras esta adición, se determinan el pH y la solubilidad en agua. La mezcla de reacción se neutraliza entonces utilizando 20,73g de ácido sulfúrico al 25% y 29,41 g de agua. La mezcla de reacción se enfría entonces por debajo de 40°C y se bombea para su almacenamiento. El contenido final de formaldehído libre de la mezcla de reacción es el 7,3% y el contenido final de fenol libre es el 0,25%.

El peso molecular del producto resultante se determina por medio de cromatografía de permeación de gel, de tal modo que el producto tiene un peso molecular promediado en peso de 296 y un peso molecular promediado en número de 242, con una relación de  $M_w/M_n$  de 1,223. La composición molecular del producto se determina mediante la derivación del grupo hidroxilo utilizando N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) y sometiendo la mezcla derivada a cromatografía gaseosa (GC –“gas chromatography”) con los siguientes resultados:

TABLA A

Especie	Porcentaje en peso
fenol	3,06
2-metilol fenol	2,26
4-metilol fenol	3,79
2,4-dimetilol	10,59
2,4,6-trimetilol	51,54
tetradímero	28,76

25

Ejemplos 2 y 3

El procedimiento del Ejemplo 1 se repite, excepto por que se emplean los siguientes reactivos:

TABLA B

Reactivo	Ejemplo 2	Ejemplo 3
fenol (100% w/w)	227,82 g	218,30 g
formaldehído (50% w/w)	552,50 g	571,21 g
KOH (45,5% w/w)	26,69 g	25,57 g
NaOH (50,0% w/w)	17,32 g	16,59 g
ácido sulfúrico (25% w/w)	18,83 g	19,00 g
ácido sulfámico (19,0% w/w)	155,84 g	149,33 g

30 Ejemplos comparativos 1 - 3

El procedimiento del Ejemplo 1 se repite, a excepción de que se emplean los siguientes reactivos, y el formaldehído y el fenol se mezclan inicialmente, y el catalizador se añade lentamente a la mezcla de reacción con el fin de

5 proporcionar el Ejemplo comparativo 2. En el caso del Ejemplo comparativo 1, se repite el procedimiento del Ejemplo comparativo 1, pero se añade urea una vez que la mezcla de reacción se ha enfriado, a fin de eliminar selectivamente el formaldehído libre. Para el Ejemplo comparativo 3, se repite el procedimiento del Ejemplo comparativo 1, excepto por que se utiliza un nivel o cantidad baja de catalizador (aproximadamente 13 moles de porcentaje):

TABLA C

Reactivo	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
fenol (100% w/w)	245,11 g	258,87
formaldehído (50% w/w)	627,28 g	578,22
KOH (45,5% w/w)	19,26 g	13,59
NaOH (50,0% w/w)	12,52 g	21,08
urea	44,85 g	
ácido sulfúrico (25% w/w)	50,98 g	15,60
agua		91,23

Las propiedades de las resinas proporcionadas a modo de ejemplo se resumen como sigue:

TABLA D

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Formaldehído: fenol (w/w)	4,0:1	4,0:1	3,5:1	3,5:1	3,8:1	4,1:1
composición de monómero	PF <sup>1</sup> + 10% urea	PF	PF	PF	PF	PF
tolerancia al agua salada en punto final			230	230	230	230
formaldehído libre en punto final (% w/w)	0,70	0,70	0,83	0,35	0,30	0,24
porcentaje de sólidos				45,7		
neutralización	sulfúrico	sulfúrico	sulfúrico / sulfámico	sulfúrico / sulfámico	sulfúrico / sulfámico	sulfúrico / sulfámico
Propiedades finales						
formaldehído libre (% w/w)	9,0 <sup>3</sup>	13,0	9,6	7,7	9,3	10,8
fenol libre (% w/w)	0,63 <sup>3</sup>	0,67	0,72	0,29	0,25	0,20
porcentaje de sólidos	45,0 <sup>3</sup>	43,0	43,2	43,0	41,5	40,4

- 10 1. "PF" = fenol-formaldehído ("phenol-formaldehyde").  
 2. Escala cualitativa, "1" es lo mejor.  
 3. La urea (10% sobre la base de los sólidos) tiene un efecto de dilución sobre las propiedades finales y reacciona con el formaldehído.

Los resultados de la Tabla D muestran el efecto de dilución por medio de la neutralización en el fenol y el formaldehído libres residuales.

Los efectos de añadir los eliminadores selectivos del formaldehído urea y amoniaco a las resinas de la presente invención con el fin de formar "premezclas" para la preparación de agentes aglomerantes, se comparan como sigue:

5

TABLA E

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Premezcla:	60/40/1 <sup>1</sup>					
FF / urea		0,986		0,535	0,650	0,821
FF / urea <sup>2</sup> efectivo		0,787		0,403	0,517	0,678
Premezcla:	60/35/1 <sup>1</sup>					
FF / urea		1,114		0,663	0,804	1,004
FF / urea <sup>2</sup> efectivo		0,962		0,511	0,653	0,853

1. Proporción en peso de resina de fenol-formaldehído con respecto a urea, con respecto a amoniaco.

2. Reducido por la cantidad de formaldehído que reacciona con amoniaco (reacción rápida).

Las emisiones del formaldehído libre y del fenol libre se ensayaron en experimentos a escala de laboratorio para las premezclas preparadas a partir de los Ejemplos 1-3 y del Ejemplo comparativo 1, con los resultados que siguen.

10

Los resultados muestran una reducción significativa de las emisiones tanto de formaldehído como de fenol para las resinas preparadas de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

TABLA F

Resina	Relación de premezcla <sup>1</sup>	Porcentaje de fenol	Porcentaje de formaldehído
Ejemplo 1	60/40/1	1,3	0,8
Ejemplo 2	60/40/1	1,2	1,199
Ejemplo 3	60/40/1	0,9	1,6
Ej. comp. 1	60/40/1	1,9	1,7

1. Proporción en peso de resina con respecto a urea, con respecto a amoniaco.

15

Se midieron las emisiones de formaldehído y de fenol en los gases efluentes de combustión durante la aplicación de agentes aglomerantes basados en resinas de la presente invención a mallas o esteras de fibra de vidrio, utilizando métodos de ensayo convencionales de la industria y de la EPA, y se proporcionaron los siguientes resultados:

TABLA G

Resina	Fenol (kg/hora) [lbs/hora]	Formaldehído (kg/hora) [lbs/hora]
Ejemplo 1	0,78 [1,7]	1,51 [3,3]
Ejemplo 2	0,29 [0,63]	No determinada
Ej. comp. 1	1,69 [3,7]	4,43 [9,7]

Estos resultados muestran una reducción significativa en las emisiones de combustión.

20

Las mallas o esteras que se han utilizado para realizar estas mediciones son productos de baja densidad, de en torno a 8 kg/m<sup>3</sup> (por debajo de 40 kg/m<sup>3</sup>). Contienen una cantidad de agente aglomerante de aproximadamente el 5,2% expresado en L.O.I. (el porcentaje de pérdida de peso de la estera cuando se quema). El procedimiento de la

presente invención puede utilizarse para fabricar esteras que tengan otras densidades, por ejemplo, esteras con densidades de entre  $5 \text{ kg/m}^3$  y  $160 \text{ kg/m}^3$ .

Los agentes aglomerantes de los Ejemplos 1 y 3, junto con el del Ejemplo comparativo 1, se han fabricado de la siguiente manera, a partir de las resinas descritas anteriormente en la memoria.

5 Cada agente aglomerante contiene:

60 partes en peso de resina

40 partes en peso de urea

2 partes en peso de amoniaco (correspondientes a esta cantidad en amoniaco gaseoso)

10 1 parte en peso de sulfato de amonio

12 partes en peso de aceite

0,16 partes en peso de compuesto de silano

Cada agente aglomerante se encuentra en fase acuosa. La resina, la urea y el amoniaco constituyen la "premezcla" a que se ha hecho alusión previamente en la memoria.

15 Para cada agente aglomerante de la presente invención medido, las emisiones de formaldehído y de fenol dentro del horno de curado o solidificación se han reducido en al menos el 20 por ciento y, en algunos casos, en el 55 por ciento, en comparación con productos hechos utilizando agentes aglomerantes en todo lo demás idénticos pero basados en resinas preparadas mediante un procedimiento de la técnica anterior.

20 Pueden realizarse distintas modificaciones en los detalles de las diversas realizaciones de los procedimientos, composiciones y artículos de la presente invención, todas ellas dentro del ámbito y espíritu de la invención y definidas por las reivindicaciones que se acompañan.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un procedimiento para preparar una resina resólica soluble en agua y que tiene un pH de entre 5 y 9, para fibras minerales, de tal manera que el procedimiento comprende hacer reaccionar tres componentes: (1) al menos un compuesto aromático con función hidróxido, (2) al menos un aldehído reactivo y (3) al menos un catalizador de polimerización básico, de tal manera que la relación molar del al menos un aldehído reactivo con respecto al al menos un compuesto aromático con función hidróxido es de 2,5:1 a 5,0:1; de tal modo que el procedimiento incluye:
- 10 a) preparar una mezcla acuosa inicial que incluye al menos un compuesto aromático con función hidróxido y un segundo componente seleccionado del grupo que comprende (1) al menos un aldehído reactivo y (2) al menos un catalizador de polimerización básico;
- 15 b) suministrar el tercer componente a la mezcla acuosa inicial mientras la temperatura de la mezcla acuosa se mantiene entre 50°C y 75°C; de tal manera que la relación molar del catalizador total con respecto al compuesto aromático con función hidróxido total es al menos 17 moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido;
- c) mantener la temperatura de la mezcla acuosa dentro de un intervalo entre 50°C y 75°C hasta que se alcanza un punto final predeterminado, que se determina midiendo la tolerancia al agua salada de la mezcla de reacción, para un contenido total de sólidos de entre el 40% y el 50%, de manera que se encuentra entre el 260 por ciento y el 170 por ciento;
- d) enfriar la mezcla acuosa; y
- e) opcionalmente, neutralizar la mezcla acuosa mediante la adición de un material o sustancia ácida.
- 20 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el primer componente es fenol, el segundo componente es al menos un catalizador de polimerización básico y el tercer componente es formaldehído.
- 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el primer componente es fenol, el segundo componente es formaldehído y el tercer componente es al menos un catalizador de polimerización básico.
- 25 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la temperatura de la mezcla acuosa se mantiene al tiempo que se suministra el tercer componente, mediante el control del caudal másico con el que se está suministrando el tercer componente.
- 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la relación molar del catalizador total con respecto al compuesto aromático con función hidróxido total es de 17 a 40 moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido.
- 30 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual la relación molar del catalizador total con respecto al compuesto aromático con función hidróxido total es de 17,6 moles de catalizador por cada 100 moles de compuesto aromático con función hidróxido.
- 7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el al menos un catalizador de polimerización básico comprende una mezcla de catalizadores básicos.
- 35 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual la mezcla de catalizadores básicos comprende una mezcla de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
- 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual la mezcla de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio tiene una relación molar de entre 0,25:1,00 de hidróxido de potasio / hidróxido de sodio y 4:1 de hidróxido de potasio / hidróxido de sodio.
- 40 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual la mezcla de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio tiene una relación molar de entre 0,5:1,00 de hidróxido de potasio / hidróxido de sodio y 2:1 de hidróxido de potasio / hidróxido de sodio.
- 11.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual la mezcla de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio tiene una relación molar de 1:1 de hidróxido de potasio / hidróxido de sodio.
- 45 12.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual la temperatura de la mezcla acuosa se mantiene entre 60°C y 70°C mientras se está suministrando el formaldehído.
- 13.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual la temperatura de la mezcla acuosa se mantiene entre 60°C y 65°C mientras se está suministrando el formaldehído.
- 50 14.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el cual la temperatura de la mezcla acuosa se mantiene a 63°C mientras se está suministrando el formaldehído.

- 15.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la temperatura de la mezcla acuosa se mantiene entre 60°C y 70°C hasta que se alcanza un punto final predeterminado.
- 16.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el cual la temperatura de la mezcla acuosa se mantiene entre 60°C y 65°C hasta que se alcanza un punto final predeterminado.
- 5 17.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual la temperatura de la mezcla acuosa se mantiene a 63°C hasta que se alcanza un punto final predeterminado.
- 18.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la tolerancia al agua salada de la mezcla de reacción es del 230 por ciento al 200 por ciento.
- 10 19.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual el producto de resina tiene la suficiente solubilidad en agua como para poder ser diluido con agua en una proporción de 20:1 para un pH neutro, después de al menos tres semanas de almacenamiento a una temperatura de 13°C, y tiene un contenido de formaldehído libre menor que el 12 por ciento en peso de los sólidos de resina, y un contenido de fenol libre no mayor que el 0,50 por ciento en peso de los sólidos de resina.
- 15 20.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la relación molar del aldehído reactivo con respecto al compuesto aromático con función hidróxido es de 3,0:1 a 4,5:1.
- 21.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en el cual la relación molar del aldehído reactivo con respecto al compuesto aromático con función hidróxido es de 3,2:1 a 4,1:1.
- 20 22.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la mezcla acuosa se neutraliza utilizando al menos un ácido seleccionado de entre el ácido sulfámico, el ácido sulfúrico, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido bórico y el ácido fosfórico, y sales de los mismos.
- 23.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en el cual la mezcla acuosa se neutraliza con ácido sulfámico y ácido sulfúrico.
- 25 24.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, en el cual la mezcla acuosa se neutraliza con una carga dividida de ácido sulfúrico y ácido sulfámico, de manera que la proporción entre el ácido sulfúrico y el ácido sulfámico es 1:3 sobre una base equivalente.