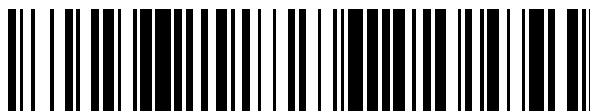


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 415**

51 Int. Cl.:

C03C 25/32 (2006.01)

C03C 25/24 (2006.01)

C08G 69/44 (2006.01)

C08J 5/08 (2006.01)

C08K 3/40 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2001 E 01960457 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 1296903**

54 Título: **Aglutinante para productos de lana mineral**

30 Prioridad:

04.07.2000 EP 00202335

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.12.2013

73 Titular/es:

**ROCKWOOL INTERNATIONAL A/S (100.0%)
HOVEDGADEN 584
2640 HEDEHUSENE, DK**

72 Inventor/es:

**HUSEMOEN, THOR;
HANSEN, ERLING, LENNART y
NISSEN, POVL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 435 415 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

Aglutinante para productos de lana mineral

La invención se refiere a un proceso para proporcionar un aglutinante para fibras minerales, es decir, fibras vítreas artificiales, por ejemplo, lana de roca, de escoria o de vidrio, un aglutinante que se pueda obtener a través de un proceso de este tipo y un producto de lana mineral que comprenda un aglutinante de este tipo.

Los productos de lana mineral generalmente comprenden fibras minerales unidas entre sí mediante un material polimérico termoestable curado. Uno o más flujos de lana de roca, de escoria o de vidrio líquido se transforman en fibras y se introducen mediante una corriente de aire en una cámara de conformación donde se depositan en forma de red sobre una cinta transportadora. Se pulveriza el aglutinante sobre las fibras mientras están en el aire en la cámara de conformación y mientras aún están calientes. La red fibrosa recubierta se transporta a continuación desde la cámara hasta un horno de curado donde se sopla aire caliente a través de la malla para curar el aglutinante y unir rigidamente entre sí las fibras de lana mineral.

Durante el paso de curado cuando se sopla el aire caliente a través de la malla para curar el aglutinante, un aglutinante como el descrito en el documento WO 99/36368 puede resultar desplazado dentro de las fibras de lana mineral, por lo que se obtiene como resultado una distribución no uniforme del aglutinante, en concreto donde se encuentra menos aglutinante en el fondo de los bloques de fibra mineral (es decir, la cara del bloque donde se sopla el aire caliente hacia el interior del producto) que en la parte superior de estos.

También se puede perder una gran cantidad de la resina durante el curado, lo que provoca emisiones indeseablemente altas y una pérdida de aglutinante alta.

Un objeto de la presente invención es mejorar esta situación.

El documento US-A-4074988 se refiere a fibras de vidrio individuales las cuales están recubiertas con una composición que incluye el producto de condensación de un anhídrido o ácido policarboxílico con una amina polifuncional.

El documento US-A-3341573 describe composiciones de un fluido hidráulico que comprende ésteres de poliamida preparados a partir de poliglicolaminas y ácidos orgánicos dicarboxílicos.

El documento EP-A-0826710 se refiere a una composición acuosa curable exenta de formaldehído que comprende un poliácido, un compuesto de hidrógeno activo que contiene al menos dos grupos de hidrógeno activos los cuales pueden ser grupos amino y un acelerador de tipo fluoroborato.

El documento EP-A-0354361 trata de poliimidas de peso molecular alto formadas por policondensación de ciertos compuestos de tipo amino y ciertos compuestos de tipo dianhídrido.

De acuerdo con un primer aspecto, se proporciona un proceso para proporcionar un aglutinante para fibras minerales, que comprende los pasos de mezclar entre sí en condiciones reactivas un anhídrido y una amina seleccionada entre β -hidroxialquilaminas *N*-sustituídas, 3-amino-1,2-propanediol, 2-amino-1,3-propanediol y tris(hidroximetil)aminometano, donde se añade agua a estos una vez que se ha disuelto prácticamente todo el anhídrido y/o ha reaccionado con la amina. Por tanto, la reacción ha finalizado.

Se añade preferentemente un segundo anhídrido a la mezcla de reacción donde preferentemente se añade agua a la mezcla de reacción inmediatamente antes del segundo anhídrido o junto con él, o cuando prácticamente todo el segundo anhídrido se ha disuelto y/o ha reaccionado con la mezcla del primer anhídrido y la amina.

Más preferentemente se añade agua a la mezcla de reacción en una cantidad que la haga fácilmente bombeable.

Se conocen aglutinantes de resinas con una viscosidad baja para la lana mineral, donde el procedimiento normal consiste en mezclar dietanolamina con agua antes de añadir cualquier anhídrido para minimizar los problemas de viscosidad/agitación y para obtener la solubilidad acuosa deseada. Sin embargo, estas resinas contienen una gran cantidad de restos monoméricos, es decir, material de partida que no ha reaccionado, y presentan las desventajas de proporcionar un aglutinante de peso molecular bajo el cual tiene un tiempo de curado prolongado. Con el fin de remediar estos prolongados tiempos de curado, a menudo es necesario utilizar una temperatura de curado mayor con los problemas concomitantes de la considerable evaporación del aglutinante y de la distribución no uniforme del aglutinante causados por la temperatura de curado elevada y el tiempo de curado prolongado.

Un aglutinante obtenido de esta manera da lugar a una pérdida de aglutinante elevada, emisiones elevadas y problemas de curado.

Utilizando un proceso de acuerdo con la presente invención, se proporciona un aglutinante para adherir productos de lana mineral, donde la cantidad de restos monoméricos, es decir, material de partida que no ha reaccionado se reduce, y que tiene un peso molecular medio más elevado a la vez que se mantiene la solubilidad acuosa.

- 5 Además, los inventores han demostrado que utilizando el proceso de acuerdo con la presente invención se puede reducir la cantidad de emisiones, se puede elevar el rendimiento del aglutinante, se puede acortar el tiempo de curado, a la vez que se puede mejorar la calidad del producto.

Se ha teorizado que los monómeros también toman parte en la reacción de reticulación del aglutinante durante el curado, pero si esta cantidad es demasiado alta y el tiempo de curado es demasiado prolongado, la mayoría de los monómeros se evaporan.

- 10 Los inventores han demostrado que generar el aglutinante sin adición de agua desde el principio de la reacción, reduce la cantidad de monómeros que no han reaccionado e incrementa la velocidad de curado lo cual genera un aglutinante que tiene un peso molecular medio mayor.

- 15 Además, los inventores han demostrado que la pérdida de aglutinante durante el curado es menor debido a la presencia de menos monómeros que no han reaccionado, lo que provoca un rápido incremento de la viscosidad debido al menor tiempo de curado y al mayor PM inicial. Este rápido aumento de la viscosidad dificulta que los monómeros se evaporen de la mezcla de reacción en lugar de tener tiempo para reaccionar como un componente aglutinante y participar en la reacción de reticulación. Además, debido a la mayor viscosidad del aglutinante que se puede obtener por el proceso de la presente invención, hay un menor desplazamiento del aglutinante de la lana mineral cuando se ha aplicado el aglutinante a la lana mineral y el curado está teniendo lugar.

- 20 En una realización, la amina se calienta en primer lugar hasta una temperatura de al menos 40, preferentemente al menos 50 y más preferentemente hasta aproximadamente 60 °C, tras lo cual se añade el primer anhídrido, y a continuación se eleva la temperatura de reacción hasta al menos 70, preferentemente hasta al menos 80 y más preferentemente hasta al menos 95 °C, temperatura a la cual se puede añadir el segundo anhídrido a la mezcla de reacción cuando prácticamente todo el primer anhídrido se ha disuelto y/o ha reaccionado.

- 25 De manera alternativa, aumentar la temperatura de reacción desde 90-95 °C hasta 100-200 °C da lugar a una mayor conversión de monómeros en oligómeros.

Se prefiere el intervalo de temperatura 120-170 °C y se prefiere aún más 130-150 °C.

- 30 La temperatura es de al menos 100 °C, a menudo de al menos 120 °C y preferentemente de aproximadamente 130 °C. Normalmente es inferior a 200 °C, preferentemente inferior a 170 °C y más preferentemente inferior a aproximadamente 150 °C.

Cuando la temperatura de reacción se eleva, el peso molecular medio de los oligómeros se incrementa.

La pérdida debida a la evaporación del aglutinante hecho de resina que se ha hecho reaccionar a una temperatura mayor es menor cuando se cura.

- 35 Un aglutinante producido en estas circunstancias donde se añade agua cuando se ha hecho reaccionar el primer anhídrido, junto con el segundo anhídrido o al final de la reacción, en una cantidad que haga al aglutinante fácilmente bombeable, hace posible generar un aglutinante con un peso molecular medio mayor pero que mantiene la bombeabilidad, viscosidad y la diluibilidad en agua deseadas.

- 40 Una resina de acuerdo con la presente invención pero hecha con adición de agua desde el comienzo posee más de un 50% de monómeros de dietanolamina y ácidos policarboxílicos que no han reaccionado (los anhídridos reaccionan con agua), menos de un 15% de amidas de una formación de amida completa y un peso molecular medio de aproximadamente 400 y un máximo de aproximadamente 600.

- 45 Una resina generada de acuerdo con el proceso de la presente invención con adición de agua al final, junto con un segundo anhídrido, o justo antes de añadir el segundo anhídrido, posee menos monómeros que no han reaccionado, especialmente los ácidos policarboxílicos, menos de un 30% en comparación con la adición de agua desde el comienzo, una mayor cantidad de amidas, un 15% o más de formación de amida completa, un peso molecular medio de 500-900 y un máximo de aproximadamente 2000.

El primer y segundo anhídridos, y la amina se describen también en las reivindicaciones 1 y 8-12.

La mezcla de reacción utilizada como aglutinante también puede comprender un acelerador, un aditivo tipo resina, un inhibidor de la corrosión para frenar el efecto sobre las tuberías y similares y/o un agente reticulante tal como los descritos en las reivindicaciones 13-17.

En las reivindicaciones 18-26 se encuentran más características del proceso.

- 5 Los inventores han demostrado que se puede mejorar la resistencia debida al envejecimiento de la mezcla aglutinante mediante la adición de un silano.

La cantidad de silano en la mezcla de reacción de la resina es de al menos un 0,1%, a menudo de al menos un 0,2% y preferentemente de al menos aproximadamente un 1%. Normalmente es inferior a un 5% y preferentemente inferior a un 3% y a menudo es de aproximadamente un 1.5%.

- 10 Con el fin de mejorar la solubilidad acuosa del aglutinante se puede añadir una base hasta un pH de aproximadamente 8, donde se prefiere un pH de aproximadamente 6-8 y se prefiere en mayor grado que sea un pH de aproximadamente 7. La base se puede mezclar con un ácido poliacrílico y se puede añadir a la resina después de detener la reacción de la resina mediante adición de agua. Por tanto, es necesario añadir primero la base después de preparar la resina. Se puede mezclar la base con un polímero que contenga un grupo de tipo ácido carboxílico antes de la adición. NH₃, DEA, 15 TEA o hidróxidos alcalinos podrían ser bases adecuadas.

Se ha observado que la adición de uno o más agentes reticulantes con un polímero que contiene un grupo de tipo ácido carboxílico incrementa la velocidad de curado del aglutinante.

- 20 El primer y segundo anhídridos se escogen para proporcionar productos de reacción con un gran número de grupos de tipo ácido policarboxílico que no han reaccionado, lo cual es preferible para la solubilidad acuosa. Un aglutinante más preferido consiste en un 30% de un polímero de DEA (dietanolamina), THPA (siglas en inglés de anhídrido tetrahidroftálico) y TMA (siglas en inglés de anhídrido trimelítico), un 15% de un monómero de DEA, un 10% de un monómero de THPA que ha reaccionado con agua para generar el diácido, un 5% de un monómero de TMA que ha reaccionado con agua para generar el triácido y un 40% de agua. En el polímero, se prefiere que aproximadamente un 50% del DEA que ha reaccionado, haya reaccionado para generar una amida y el otro 50% del DEA que ha 25 reaccionado, haya reaccionado para generar un éster.

Otro aglutinante preferido consiste en aproximadamente un 40% o más de un polímero (DEA, THPA, TMA), aproximadamente un 10% o menos de un monómero de DEA, aproximadamente un 10% o menos de un monómero de THPA y un monómero de TMA que han reaccionado con agua para generar el diácido y triácido respectivamente y un 40% de agua.

- 30 A continuación se explicará la invención de manera adicional por medio de los siguientes ejemplos y haciendo referencia a la tabla 1, donde se presentan una variedad de formulaciones de resinas.

Se prepararon las formulaciones de las resinas (remítase a las tablas 1, 2 y 3).

Leyenda de las abreviaturas de las tablas:

DEA – dietanolamina

- 35 GLA – anhídrido glutárico

SCA – anhídrido succínico

TMA – anhídrido trimelítico

ADP – ácido adípico

THPA – anhídrido tetrahidroftálico

- 40 Base – amoníaco, aminas o hidróxidos inorgánicos

PAA – ácido poliacrílico

Silano – aminosilanos como por ejemplo gammaaminopropiltriethoxisilano (VS142 prehidrolizado de Witco o A 1100 no hidrolizado de Witco o similares de otros fabricantes)

PTA – anhídrido ftálico

Tabla 1

Formulación		Relación molar	Ad. agua	% restos ácidos	% restos amina	% restos DEA	% amida calculado	% éster calculado
1*	DEA:THPA	1:1,4	desde el principio	52	91	46	9	45
2*	DEA:THPA	1:1,4	durante la reacción	21	70	24	30	46
3	DEA:THPA	1:1,4	al final	18	78	23	22	54
4*	DEA:THPA:TMA	1:1:0,4	desde el principio	73	90	66	10	24
5*	DEA:THPA:TMA	1:0,8:0,6	desde el principio	70	91	64	9	27
6	DEA:THPA:TMA	1:0,9:0,3	antes del TMA	31	82	50	18	32
7	DEA:THPA:TMA	1:0,8:0,3	antes del TMA	36	82	47	18	35
8	DEA:THPA:TMA	1:0,6:0,3	antes del TMA	26	85	63	15	23
9	DEA:THPA:TMA	1:0,6:0,3	con el TMA	40	75	55	25	20
10*	DEA:THPA:PTA	1:0,8:0,3	desde el principio	77	86	68	14	18
11*	DEA:THPA:PTA	1:0,6:0,8	desde el principio	80	87	68	13	19
12	DEA:THPA:PTA	1:0,7:0,3	al final	17	68	43	32	26
13	DEA:THPA:PTA	1:0,7:0,3	al final	28	64	42	36	25
14	DEA:GLA	1:1,4	al final	38	33	12	67	21
15	DEA:SCA	1:1,4	al final	0	29	19	71	10
16	DEA:THPA:SCA	1:0,6:0,7	al final	16	54	32	46	22
% Restos ácidos y % restos DEA son el % de restos monoméricos de los monómeros añadidos. % Restos amina es la amina que no ha reaccionado para generar amida								
% amida calculado es la diferencia entre la amina total y el % de restos amina. % éster calculado es el % de DEA unido a un éster								
* no de acuerdo con la invención								

Tabla 2

Formulación	Amina	Anhídrido	Acelerador/ agentes reticulantes	Base	Silano (%)	Temp. [°C]	Relación molar	Adición de agua	Restos ácidos	Restos DEA	% amida cal.	% éster cal.
17	DEA	THPA + TMA	ácido fosfinico	NH ₄ OH	0,4	130	1,0:0,6:0,3	al final	18	39	-	-
18	DEA	THPA + TMA	H ₃ PO ₄	NH ₄ OH	0,4	130	1,0:0,6:0,3	al final	18	39	-	-
19	DEA	THPA + TMA	ácido fosfinico + PAA	NH ₄ OH	0,4	130	1,0:0,6:0,3	al final	18	39	-	-
20	DEA	THPA + TMA	PAA	NH ₄ OH	0,4	130	1,0:0,6:0,3	al final	18	39	-	-
21	DEA	THPA + TMA	ácido fosfinico	NH ₄ OH	0,4	170	1:0,6:0,3	al final	10	23		
Formulación	PM medio	Cantidad añadida de acelerador/agente reticulante en la materia seca	Tiempo de curado, 250 °C [s.]	Resistencia a la exfoliación [kPa]	Resistencia residual tras el envejecimiento [kPa]	Rendimiento del aglutinante [%]	Distribución del aglutinante [%]					
17	600	3%	60	15,2	9,1	85	Superficie-fondo es correcta					
18	600	3%	68			85	Superficie-fondo es correcta					
19	600	3% + 10%	25			83	Superficie-fondo es correcta					
20	600	10%	28	11,2	4,5	84	Superficie-fondo es correcta					
21	no determinado	3%										

Tabla 3

Formulación	Amina	Ácido policarb.	Anhidrido	Agente reticulante	Base	Silano [%]	Temp [°C]	Relación molar	Agua añadida	Restos ácidos	Restos amina	% de restos DEA	% de amida cal.	% de éster cal.
22	DEA	ADP	PTA+THPA	PAA	DEA	0,2	130	-	al final	-	-	39	-	-
23	DEA	ADP	PTA+THPA	PAA	DEA	0,2	130	-	al final	-	-	37	-	-

* No es posible el análisis.

Formulación	PM medio	Cantidad añadida de agente reticulante	Tiempo de curado 250°C [s.]	Resistencia a la exfoliación [kPa]	Resistencia residual tras el envejecimiento [kPa] [%]	Rendimiento del aglutinante [%]	Distribución del aglutinante [%]
22	600	20%	20	13,4	3,6 28	59	Menos aglutinante en el fondo que en la superficie
23	600	20%	20	12,1	4,0 35	67	Menos aglutinante en el fondo que en la superficie

5

Las formulaciones 22 y 23 se prepararon tal y como sigue:

Formulación 22

Resina

Se transfirieron 116 kg de DEA a un reactor de 400 L y se calentó hasta 60 °C mientras se agitaba.

10 Se añadieron 16,3 kg de ADP, y la mezcla se calentó y se hizo reaccionar a 130 °C durante 60 minutos.

A continuación se enfrió hasta 85 °C y se añadieron 33,8 kg de THPA. A continuación se añadieron 82,5 kg de PTA y se elevó la temperatura a 130 °C durante 120 minutos.

Posteriormente se enfrió la mezcla de reacción hasta 110 °C y se añadieron 100 kg de agua.

15 Se estabilizó la temperatura en 50 °C aproximadamente. La mezcla se agitó durante 15 minutos más hasta la homogeneización.

Se enfrió la resina y se transfirió a un tanque de almacenamiento.

Se determinó que el contenido de sólidos de la resina era de un 62,2% a 200 °C. Restos monoméricos: 39% de DEA añadida, 12% de THPA añadido, 25% de PTA añadido. Peso molecular medio de aproximadamente 600.

20 Se determinó la cantidad de restos monoméricos tomando muestras separadas de la resina de cada componente. Se calentaron las muestras a 200 °C con el fin de eliminar toda el agua y a continuación de cuantificó.

Antes del uso se añadieron un 4% de DEA y un 25% de sólidos Acumer 1510 calculados en función de los sólidos de la resina, un 0,4% de la suma de los silanos sólidos y agua a un 25% de contenido sólido.

Resultados de la prueba

Rendimiento del aglutinante 60%

Resistencia a la exfoliación (EN 1607) 13,4 kPa (Terrænbatts Industri) – Envejecido 3,6 kPa (70 °C/95% de HR)

Resistencia a la tracción 5,5 kPa (Flexi A Batts)

Formulación 23

Resina

5 Se transfirieron 24 kg de DEA a un reactor de 80 L y se calentó hasta 60 °C y se agitó.

Se añadieron 6,7 kg de ADP y la mezcla se calentó y se hizo reaccionar a 130 °C durante 60 minutos.

A continuación se enfrió hasta 85 °C y se añadieron 6.9 kg de THPA. A continuación se añadieron 16,9 kg de PTA y se elevó la temperatura hasta 130 °C durante 120 minutos.

10 Posteriormente, se enfrió la mezcla de reacción hasta 110 °C y se añadieron 20,5 kg de agua. Se estabilizó la temperatura en 50 °C aprox.

Se agitó la mezcla durante 15 minutos más hasta la homogeneización.

Se enfrió la resina y se transfirió a un tanque de almacenamiento.

Se determinó que el contenido de sólidos de la resina era de un 63,4% a 200 °C. Restos monoméricos: 37% de DEA añadido, 14% de THPA añadido, 25% de PTA añadido. Peso molecular medio de aproximadamente 600.

15 Se determinó la cantidad de restos monoméricos tomando muestras separadas de la resina para la cuantificación de cada componente. Se calentaron las muestras hasta 200 °C con el fin de eliminar toda el agua y a continuación se cuantificó.

Antes del uso se añadieron un 4% de DEA y un 25% de sólidos Acumer 1510 calculado en función de los sólidos de la resina, un 0,4% de la suma de los silanos sólidos y agua a un 25% de contenido sólido, y se analizaron.

20 Resultados del ensayo

Rendimiento del aglutinante 70%

Resistencia a la exfoliación (EN 1607) 12,1 kPa (Terrænbatts Industri) – Envejecido 4,3 kPa (70 °C/95% RH)

Se estudiaron varias de estas formulaciones para determinar el peso molecular y el tiempo de curado a 250 °C y se obtuvieron los siguientes resultados:

25 Análisis del peso molecular del residuo o parte polimérica

Formulación:

1) DEA:THPA – adición de agua desde el principio – PM medio 400 – máximo 600

3) DEA:THPA – adición de agua al final – PM medio 850 – máximo 2000

4) DEA:THPA:TMA – adición de agua desde el principio – PM medio 400 – máximo 600

30 5) DEA:THPA:TMA – adición de agua desde el principio – PM medio 500 – máximo 1500

9) DEA:THPA:TMA – adición de agua con TMA – PM medio 500 – máximo 1500

Se calientan 20,3 kg de DEA hasta 60 °C, a continuación se añaden 17,7 kg de THPA mientras se agita. Se eleva la temperatura hasta 95 °C y la reacción continúa durante 1 hora, a continuación se añaden 25,8 kg de agua y 11,2 kg de TMA y justo después se añaden 11,2 kg de TMA. Se mantiene la temperatura a 95 °C durante ½ hora antes de detener la reacción enfriando hasta temperatura ambiente.

35

Composición de la resina:

15% de monómero de DEA

10% de monómero de THPA que ha reaccionado para generar un ácido

40 5% de monómero de TMA que ha reaccionado para generar un ácido

40% de agua

El 30% restante es un polímero de DEA:THPA:TMA

16) DEA:THPA:SCA – agua al final – PM medio 550 – máximo 1100

Tiempo de curado a 250 °C

- 5 DEA:THPA:TMA o PTA – tiempo de curado de aproximadamente 2 minutos, formulaciones 9) y 12), tabla 1;
 DEA:THPA:SCA – tiempo de curado de aproximadamente 1 minuto, formulación 16), tabla 1;
 DEA:THPA:TMA o PTA adición de un 20% de ácido poliacrílico – tiempo de curado de 25-40 segundos, formulaciones 9) y 12), tabla 1;
 DEA:THPA:SCA adición de un 20% de ácido poliacrílico – tiempo de curado de 20 segundos, formulación 16), tabla 1.
- 10 Se determinó el tiempo de curado precalentando una microgota de un aglutinante situado sobre una placa fina de vidrio durante 45 minutos a 90 °C, tras lo cual se calentó hasta 250 °C colocando la placa de vidrio sobre una placa calefactora y se agitó con una aguja fina. Se determinó el tiempo transcurrido desde la colocación de la microgota aglutinante sobre dicha placa calefactora hasta que estuvo curada. Se repitió el método de ensayo. Se ensayaron dos microgotas más del mismo aglutinante utilizando el mismo método.
- 15 Se llevaron a cabo ensayos industriales utilizando el aglutinante de acuerdo con la presente invención sobre un bloque marítimo de lana mineral 100 tal y como sigue:
- Se produjeron formulaciones de aglutinante a base de resinas seleccionadas a las cuales se añadió un 20% p/p de ácido poliacrílico como agente reticulante y un 0,2% p/p de silano como agente de acoplamiento. El curado se llevó a cabo a 250 °C.
- 20 Se determinó la resistencia a la exfoliación de acuerdo con la norma EN 1607, donde se define el envejecimiento como la resistencia a la exfoliación restante tras un tratamiento de 15 minutos en un autoclave a 120 °C (1 atm).

Resultados

- 25 Formulación 16, DEA:THPA:SCA – agua al final.
 Resistencia a la exfoliación de 9 kPa – resistencia restante tras un envejecimiento del 25% - rendimiento del aglutinante del 75%
 La distribución superficie – fondo del aglutinante es correcta
- 30 Formulación 9, DEA:THPA:TMA – adición de agua durante la adición de TMA.
 Resistencia a la exfoliación de 10 kPa – resistencia restante tras un envejecimiento del 68% - rendimiento del aglutinante del 80%
 La distribución superficie-fondo del aglutinante es correcta
- 35 Formulación 13, DEA:THPA:PTA – agua al final.
 Resistencia a la exfoliación de 10 kPa – resistencia restante tras un envejecimiento del 52% - rendimiento del aglutinante del 65%
 Menos aglutinante en el fondo que en la superficie
- 35 Formulación de referencia 1, DEA:THPA – adición de agua desde el inicio.
 Resistencia a la exfoliación de 7 kPa – resistencia restante tras un envejecimiento del 40% - rendimiento del aglutinante < 50%
 Prácticamente sin aglutinante en el tercio inferior el cual se cortó y retiró antes de las medidas de exfoliación.

Ejemplo: Temperatura de reacción de 130 °C en comparación con 95 °C

40 (remítase a la Tabla 2)

Formulación 9) y temperatura de reacción de 95 °C.

- Relación molar DEA:THPA:TMA = 1 : 0,6 : 0,3, agente de acoplamiento: 0.4% de VS142 respecto a los sólidos del aglutinante.
 Restos monoméricos: 55% de DEA añadida, 40% de restos monoméricos de anhídridos añadidos.
 45 Peso molecular medio de los oligómeros de 500.

Pérdida de sólidos del aglutinante debida a la evaporación en el ensayo industrial del 25-30%

Calidad del producto:

Resistencia a la exfoliación (EN 1607) de 10 kPa,
resistencia a la exfoliación restante tras el envejecimiento de 6,8 kPa. Calidad del producto cuando se utiliza ácido fosfónico como acelerador del curado
Resistencia a la exfoliación (EN 1607) de 12,9 kPa,
Resistencia a la exfoliación tras el envejecimiento de 7,6 kPa.

Temperatura de reacción de 130 °C para las formulaciones 17-20. Relación molar como en la formulación 9) DEA:THPA:TMA = 1:0,6:0,3. Se calentaron 90 kg de DEA hasta 60 °C, posteriormente se añadieron 40 kg de TPA mientras se agitaba. Se elevó la temperatura hasta 95 °C, posteriormente continuó la reacción exotérmica que elevó la temperatura hasta 115 °C. Se añadieron 38,5 kg de TPA adicionales y se permitió que la temperatura se elevara hasta 130 °C y se mantuvo durante 10 minutos antes de añadir 49,6 kg de TMA. Se mantuvo la temperatura a 130 °C durante 60 minutos y a continuación se enfrió hasta aproximadamente 50 °C mediante la adición de 120 L de agua. Se mantuvo la mezcla de reacción a esta temperatura durante 60 minutos hasta que se disolvió todo el TMA.

Restos monoméricos: 39% de DEA añadida, 18% de restos monoméricos de anhídridos añadidos.
Peso molecular medio de los oligómeros de 600.
Se añadió una base antes de diluir adicionalmente con agua hasta obtener un pH de aproximadamente 6-8, preferentemente 7. La base puede ser un hidróxido alcalino, amina o hidróxido amónico.
En estas formulaciones se utilizó hidróxido amónico. La pérdida de sólidos del aglutinante debida a la evaporación estuvo comprendida entre un 15 y un 17%.

Antes de su uso, se añadió un acelerador/reticulante, un silano y agua a un contenido de sólidos del 25%. Calidad del producto cuando se utilizó un 3% de sólidos de ácido fosfónico como acelerador del curado (formulación 17)
Resistencia a la exfoliación (EN 1607) de 15,2 kPa,
Resistencia restante tras el envejecimiento de 9,1 kPa.
Calidad del producto cuando se utiliza PAA como agente de curado (Acumer 1510 de Rohm and Haas), (formulación 20).
Resistencia a la exfoliación (EN 1607) de 11,2 kPa,
Resistencia restante tras el envejecimiento del 4,5 kPa.

Adición de silano elevada tal como se describe en el ejemplo anterior.

Resultados del silano

Se utilizó la mezcla aglutinante de la formulación 17 para evaluar diferentes cantidades de silano añadido.

La resistencia de adherencia se llevó a cabo de acuerdo con el ensayo de la barra de arenilla.

Preparación y ensayo de muestras de aglutinante seleccionadas para evaluar la resistencia de adherencia en partículas metálicas esféricas con una composición de fibra mineral (ensayo de la barra de partículas)

Se utilizaron partículas metálicas esféricas con un tamaño comprendido entre 0,25 y 0,50 mm de diámetro para generar barras con unas dimensiones de 140 mm x 25 mm x 10 mm.

Para producir las barras se mezclaron 90 mL de solución aglutinante con un 15% de contenido sólido y un 0,2-3,0% de silano como agente de acoplamiento de sólidos aglutinantes con 450 g de partículas esféricas metálicas.

El agente acoplante fue el gammaaminopropiltietoxisilano.

Se añadió $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3% de sólidos aglutinantes) a algunas de las soluciones aglutinantes como acelerador del curado.

De los 450 g de partículas metálicas esféricas mezcladas con la solución aglutinante se pueden obtener 8 barras las cuales se curan durante 2 horas en una incubadora a 200 °C.

Cuatro de las barras se rompieron directamente (resistencia en seco), las otras 4 se colocaron durante 3 horas en agua a 80 °C antes de romperse (resistencia húmeda).

Se determinó la resistencia de adhesión rompiendo las barras en un dispositivo de medición, donde la longitud del agarre fue de 100 mm y la velocidad del brazo compresor fue de 10 mm/min. Se determinó la resistencia a la flexión en N/mm² utilizando la longitud del agarre, anchura y grosor de las barras.

Resultados del ensayo de la barra de partículas:

Resistencia a la flexión	En seco N/mm ²	Húmeda N/mm ²
0,2% de silano	9	4
0,4% de silano	9	4
0,6% de silano	9	5
1,0% de silano	9	7
1,2% de silano	9	8
3,0% de silano	9	8

Se mezcló una resina fabricada a una temperatura de reacción de 130 °C de acuerdo con la formulación 22 y con una relación molar DEA:ADP = 1:0,5, con un 25% de sólidos Acumer 1510 de sólidos de resina y además se añadieron diferentes cantidades de silano VS 142.

Los ensayos de la barra de partículas muestran:

Resistencia a la flexión	En seco N/mm ²	Húmeda N/mm ²
0,2% de silano	9	3
0,4% de silano	9	3,5
0,6% de silano	9	5
1,0% de silano	9	7
1,2% de silano	9	8
3,0% de silano	9	8

La resistencia envejecida (húmeda) se mejoró añadiendo mayores cantidades de silano (silano VS 142 como un % de la suma de los sólidos).

15 Conclusiones basadas en los resultados:

La adición de agua al final dio lugar a menos monómeros de partida que no habían reaccionado, donde la adición de agua al final o junto con el segundo anhídrido da un rendimiento mayor de amidas en la resina. Remítase a la tabla 1.

SCA como segundo anhídrido dio lugar a un tiempo de curado menor y un rendimiento elevado de amidas en el producto de reacción.

20 Cuando la cantidad de amidas en el producto de reacción fue demasiado elevada (>40% del DEA añadido), la resistencia a la exfoliación tras el envejecimiento de los productos de lana mineral resultó ser insatisfactoria.

La relación molar preferible de DEA respecto al anhídrido resultó ser 1:0,9-1,2, donde mayores proporciones de anhídrido pueden proporcionar una resina menos hidrosoluble.

El agua se debe añadir al final, inmediatamente antes del segundo anhídrido o junto con él.

El primer anhídrido es preferentemente THPA, relación molar de 0,5 a 1 respecto a DEA.

El segundo anhídrido preferido es TMA o PTA.

5 SCA como segundo anhídrido proporcionó una buena resistencia antes del envejecimiento, pero una estabilidad insatisfactoria frente al envejecimiento.

Un ejemplo de una resina preferida consiste en un 30% de un polímero de DEA, THPA y TMA, un 15% de un monómero de DEA, un 10% de un monómero de THPA que se ha hecho reaccionar con agua para generar el diácido, un 5% de un monómero de TMA que se ha hecho reaccionar con agua para generar el triácido y un 40% de agua.

10 Un ejemplo de otra resina preferida consiste en aproximadamente un 40% o más de un polímero de DEA, THPA y TMA, aproximadamente un 10% o menos de un monómero de DEA, aproximadamente un 10% o menos de un monómero de THPA y un monómero de TMA que se han hecho reaccionar con agua para generar el diácido y triácido respectivamente y aproximadamente un 40% de agua.

En el polímero, aproximadamente un 50% del DEA que se ha hecho reaccionar para generar un polímero es preferentemente una amida y el otro 50% se ha hecho reaccionar preferentemente para generar un éster.

15 La invención no se limita a la descripción anterior sino que está determinada por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para proporcionar un aglutinante para fibras minerales, que comprende los pasos de:

mezclar en condiciones reactivas un anhídrido y una amina seleccionada entre β -hidroxialquilaminas *N*-sustituidas, 3-amino-1,2-propanediol, 2-amino-1,3-propanediol y tris(hidroximetil)aminometano, donde se añade agua a estos una vez que se ha disuelto prácticamente todo el anhídrido y/o ha reaccionado con la amina.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde se añade un segundo anhídrido a la mezcla de reacción.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, donde se añade agua a la mezcla de reacción cuando el primer anhídrido ha reaccionado, inmediatamente antes del segundo anhídrido o junto con él, o cuando prácticamente todo el segundo anhídrido se ha disuelto en la mezcla del primer anhídrido y la amina.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde se añade agua en una cantidad que hace la mezcla de reacción fácilmente bombeable a temperatura ambiente.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la amina se calienta en primer lugar hasta una temperatura de al menos 40 °C, preferentemente al menos 50 °C y más preferentemente hasta aproximadamente 60 °C, tras lo cual se añade el primer anhídrido, y se eleva la temperatura de reacción hasta al menos aproximadamente 70 °C, preferentemente al menos aproximadamente 95 °C y más preferentemente hasta al menos aproximadamente 120 °C.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, donde la temperatura de reacción se eleva hasta al menos aproximadamente 90 °C, preferentemente al menos 120 °C y más preferentemente aproximadamente 130 °C, y es inferior a aproximadamente 200 °C, preferentemente inferior a aproximadamente 170 °C y más preferentemente inferior a aproximadamente 150 °C.
7. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6 donde el segundo anhídrido se añade a la mezcla de reacción cuando prácticamente todo el primer anhídrido se ha disuelto.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el primer anhídrido es un anhídrido alifático.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 – 8 donde el segundo anhídrido es un anhídrido aromático.
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el primer anhídrido alifático se selecciona entre el anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido succínico, anhídrido náutico, anhídrido maleico y anhídrido glutárico.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 – 10 precedentes donde el segundo anhídrido aromático se selecciona entre el anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico y anhídrido metilftálico.
12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la β -hidroxialquilamina *N*-sustituida se selecciona entre la dietanolamina, 1-metildietanolamina, 1-etildietanolamina, *n*-butildietanolamina, 1-metilisopropanolamina y 1-etilisopropanolamina, y preferentemente es dietanolamina.
13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende el paso adicional de la adición de uno o más de los siguientes aditivos:

un acelerador con el fin de acelerar la velocidad de curado, aditivos de tipo resina tales como aminosiloxano para mejorar la adhesión a la superficie de la fibra, estabilizadores térmicos y frente al UV, compuestos con una superficie activa, agentes de relleno tales como arcilla, silicatos, sulfato magnésico y pigmentos tales como óxido de titanio, agentes que generan hidrofobicidad tales como compuestos fluorados, aceites, preferentemente aceites de silicona y minerales e inhibidores de la corrosión.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, donde el acelerador se selecciona entre el ácido o las sales correspondientes del ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido cítrico, ácido adípico y β -hidroxialquilamidas.
- 5 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13 o la 14, donde los aditivos se seleccionan entre mono-, di- y polisacáridos, tales como sacarosa, jarabe de glucosa, almidón modificado, almidón, urea, dicianidamida, poliglicoles, acrílicos, furfural, carboximetilcelulosa y celulosa, alcohol polivinílico y melamina.
- 10 16. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende la adición de un agente reticulante, donde el agente reticulante preferentemente comprende un polímero que contiene grupo de tipo ácido carboxílico, preferentemente en forma de ácidos poliacrílicos o ácidos polimetacrílicos.
- 15 17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 16 donde los agentes reticulantes de tipo ácido policarboxílico se adicionan a la mezcla de reacción para estar presentes en un rango de porcentaje en peso de un 5 – 25 y preferentemente aproximadamente un 20% en peso.
18. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la relación molar de la amina respecto al primer anhídrido está comprendida en el rango de 1,0:0,1 – 2,0, preferentemente 1,0:0,5 – 1,5 y más preferentemente 1,0:0,5 – 1,0.
- 20 19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 18 donde la amina es dietanolamina y donde el primer anhídrido es el anhídrido tetrahidrofáltico, y están presentes en la mezcla en una relación molar de 1 a 0,5 respectivamente.
- 20 20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 19, donde el segundo anhídrido es el anhídrido trimelítico o el anhídrido ftálico, donde el segundo anhídrido está presente en la mezcla en una relación molar menor que el primer anhídrido, preferentemente en aproximadamente la mitad de la cantidad del primer anhídrido.
- 25 21. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde se añade una base posteriormente a la mezcla de reacción, tras la adición de agua.
- 25 22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde la base se selecciona entre NH_3 , dietanolamina, trietanolamina, hidróxidos alcalinos, opcionalmente mezclados con un ácido poliacrílico.
- 30 23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21 o la 22, donde la base en la mezcla de reacción de la resina ajusta el pH y lo eleva hasta aproximadamente 8, preferentemente para que esté comprendido en el rango de aproximadamente 6 a aproximadamente 8, y más preferentemente ajusta el pH a aproximadamente 7.
- 30 24. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde se añade un ácido, preferentemente antes de la adición del anhídrido y donde el ácido se selecciona entre: ácido adípico, ácido cítrico, ácido trimelítico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido succínico y es preferentemente ácido adípico.
- 35 25. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 21 – 24, donde el % en peso del ácido poliacrílico en la mezcla está comprendido en el rango de hasta un 50%, preferentemente de hasta un 25% y más preferentemente de hasta un 20%.
- 35 26. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que además comprende el paso de añadir un silano, preferentemente en el rango de un 0,1% - 5%, más preferentemente un 0,2% - 3% y más preferentemente aproximadamente un 1% en peso de la mezcla de reacción de la resina, en peso respecto a los sólidos de la resina, donde el silano es más preferentemente gamma-aminopropiltriethoxisilano hidrolizado previamente.
- 40 27. Un aglutinante para fibras minerales, que se puede obtener de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-26 precedentes.
28. Un aglutinante para fibras minerales que se puede obtener de acuerdo con la reivindicación 2, donde la parte polimérica del aglutinante tiene un peso molecular de 2000 como máximo y un peso molecular medio comprendido en el rango de 500 – 900.

29. Un aglutinante de acuerdo con las reivindicaciones 27 o 28, que tiene un tiempo de curado a 250 °C de aproximadamente 2 minutos como máximo, y que preferentemente está comprendido en el rango de 15 – 55, por ejemplo, 20 – 40 segundos.
30. El uso de un aglutinante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 27 – 29 para unir productos de lana mineral.

5