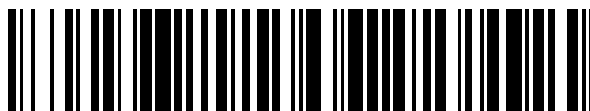


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 965**

51 Int. Cl.:

C03C 25/32 (2006.01)

C09D 103/06 (2006.01)

D04H 1/64 (2012.01)

D06M 15/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2007** **E 07825560 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013** **EP 2077977**

54 Título: **Aglomerante renovable para materiales no tejidos**

30 Prioridad:

03.11.2006 US 864253 P

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

07.05.2014

73 Titular/es:

DYNEA CHEMICALS OY (100.0%)

Lautatarhankatu 6

00580 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

VAN HERWIJNEN, HENDRIKUS W.G.;

PISANOVA, ELENA y

STEFKE, BARBARA

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 458 965 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

Aglomerante renovable para materiales no tejidos

Esta solicitud no provisional reivindica prioridad bajo 35 U.S.C. § 119(e) en la Solicitud Provisional de EE.UU. n° 60/864,253 registrada el 3 de noviembre de 2006, el contenido total de la cual se incorpora aquí por referencia.

Campo de la invención

10 Esta invención se refiere a un aglomerante no formaldehído para productos no tejidos, como aislamiento de fibra de vidrio. Más particularmente, la invención pertenece a resinas termoendurecibles autoreticulantes que comprenden una solución acuosa de un polímero de carbohidrato que se puede diluir
15 infinitamente en agua junto con un agente reticulante multifuncional.

Antecedentes de la invención

20 Los productos de aislamiento de fibra de vidrio consisten en fibras de vidrio unidas con resinas aglomerantes reticuladas covalentemente. Los procesos para fabricar aislamiento de fibra de vidrio incluyen generalmente la extracción de corrientes fundidas de vidrio hacia ruelas donde se hilan en fibras mediante fuerzas
25 centrífugas. Entonces las fibras se soplan en una cámara de moldeo, se pulverizan con un aglomerante acuoso y se depositan como una esterilla sobre una cinta transportadora. Después, la esterilla recubierta se transfiere a un horno de curado donde se sopla aire caliente a través de la esterilla para curar el
30 aglomerante y unir rígidamente entre sí las fibras de vidrio.

Los aglomerantes de fibra de vidrio usados en el sentido actual no se deben confundir con resinas de matriz que son totalmente diferentes y un estado de la técnica no análogo. Mientras que las
35 resinas de matriz a veces denominadas "aglomerantes", actúan rellenando todo el espacio intersticial entre fibras, dando como resultado un producto denso, reforzado con fibras, donde la matriz debe trasladar las propiedades de resistencia de las fibras al

compuesto, las "resinas aglomerantes" tal como se usan aquí no rellenan espacios sino que más bien sólo recubren las fibras y particularmente las uniones de las fibras. Los aglomerantes de fibra de vidrio tampoco se pueden equiparar con los "aglomerantes" de papel o madera, donde las propiedades adhesivas se adaptan a la naturaleza química de los sustratos celulósicos. Muchas resinas de este tipo, por ejemplo resinas de urea/formaldehído y resorcinol/formaldehído, no son adecuadas para el uso como aglomerantes de fibra de vidrio. Un experto en la materia de los aglomerantes de fibra de vidrio no contemplaría los aglomerantes celulósicos para solucionar ninguno de los problemas conocidos asociados a los aglomerantes de fibra de vidrio.

Los aglomerantes útiles en los productos de aislamiento de fibra de vidrio generalmente necesitan baja viscosidad en estado no curado y aún tienen la capacidad característica de formar una esterilla polimérica termoestable rígida con las fibras de vidrio una vez curadas. Una baja viscosidad del aglomerante en estado no curado permite dimensionar correctamente la esterilla. Además, los aglomerantes viscosos tienden a ser pegajosos o adhesivos y por tanto conducen a la acumulación de fibra en las paredes de la cámara de moldeo. Esta fibra acumulada puede caer posteriormente sobre la esterilla, provocando áreas densas y problemas en el producto. Se desea un aglomerante que forme una matriz rígida cuando se cura, de manera que cuando un producto de aislamiento térmico de fibra de vidrio se comprime para su embalaje y transporte, éste se recuperará hasta su dimensión vertical especificada cuando se instale en un edificio.

Las resinas de fenol-formaldehído (PF), así como las resinas PF extendidas con urea, se usan extensamente en toda la industria del aislamiento de fibra de vidrio. Tales resinas son económicas, tienen baja viscosidad, y curan formando un polímero rígido, proporcionando así el producto acabado con propiedades físicas excelentes.

Una seria desventaja de las resinas PF es la elevada concentración de formaldehído libre, que normalmente se secuestra parcialmente

con urea. Durante la reacción de curado, el formaldehído y los compuestos fenol-formaldehído de bajo peso molecular se volatilizan desde el aglomerante hacia el medio circundante. Por consiguiente, hay una continua necesidad de aglomerantes de fibra
5 de vidrio alternativos que no emitan formaldehído en el curado.

Se han desarrollado varias composiciones libres de formaldehído para el uso como aglomerantes para la fabricación de productos de aislamiento de fibra de vidrio.

10

El documento U.S. 4,076,917 revela el uso de beta-hidroxialquilamidas para curar polímeros policarboxi, como ácido poliacrílico. Sin embargo, un sistema de este tipo es demasiado viscoso para el uso como un aglomerante para fibras de vidrio.

15

Los documentos U.S. 6,221,973 y 6,331,350 describen un aglomerante de fibra de vidrio libre de formaldehído que incluye un poliácido, como ácido poliacrílico, y un poliol, con un peso molecular inferior a aproximadamente 1000, como por ejemplo, glicerina, trietanolamina, sorbitol o etilenglicol. Se usa un catalizador de
20 fósforo para acelerar el curado de la composición.

El documento U.S. 5,932,689 describe una composición acuosa curable para aislamiento de fibra de vidrio, la cual contiene (a)
25 un poliácido que comprende al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido o sales de los mismos; (b) un compuesto que contiene hidrógeno activo, como poliol o poliamina, y (c) una cianamida, una dicianamida o una cianoguanidina. Los aceleradores apropiados incluyen sales de fósforo o fluoroborato.

30

El documento WO 03/104284 describe un aglomerante de aislamiento tipo epóxido, libre de formaldehído, que contiene una mezcla, que esencialmente se puede diluir o dispersar infinitamente en agua, de un epóxido y un reticulante multifuncional, como un polímero
35 poliamidoamina.

El documento US 5,006,140 revela la solicitud de uso de una dispersión acuosa de un sulfamato almidón gelatinizado como

aglomerante para lana de vidrio. Dichas dispersiones tienen la desventaja de que es más difícil pulverizarlas sobre la fibra. La viscosidad del almidón gelatinizado es demasiado alta, así cuando se usa en lana, la composición tiene una fluidez pobre. Además, el aglomerante de almidón en la composición está simplemente gelificado y no se une químicamente a la resina como un reticulante. El documento EP 0 255 859 A revela un método para dimensionar fibras de vidrio en su formación, empleando una composición por tamaños de formación de vidrio resistente a la migración, la cual comprende una cantidad eficaz de un derivado de almidón. Los documentos US 2004/122166 A1 y EP 1 486 547 A2 revelan el uso de ácidos polibásicos que se polimerizan antes de añadirse al almidón. El documento WO 2006/120523 revela composiciones que contienen alcohol polivinílico.

A pesar de estas divulgaciones, hay una necesidad creciente de nuevas composiciones acuosas libres de formaldehído adecuadas para el uso como un aglomerante para aislamiento de fibra de vidrio. Algunos de los inconvenientes y limitaciones de los sistemas expuestos incluyen coste elevado, viscosidad elevada, pH bajo que provoca corrosión de las partes metálicas de las líneas de producción, y temperatura de curado elevada. Además, como los recursos fósiles serán escasos en el futuro, habrá una necesidad creciente de aglomerantes fabricados con recursos renovables. Así, serían deseables nuevos aglomerantes libres de formaldehído con bajo coste y que usen materiales renovables.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a una composición acuosa curable y a métodos para la preparación de la misma, comprendiendo la composición acuosa curable un aducto de: (a) un polímero de carbohidrato, y (b) un agente reticulante multifuncional seleccionado del grupo consistente en ácido polibásico monomérico, sal del mismo, anhídrido y mezclas de los mismos, preparándose el aducto en un proceso que comprende la combinación de (a) y (b) en una relación de peso de (a):(b) desde 95:5 hasta aproximadamente 35:65, seleccionándose dicho ácido polibásico monomérico del grupo

consistente en ácido cítrico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido málico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido tartárico, ácido aspártico y mezclas de los mismos y no
5
conteniendo dicha composición acuosa curable esencialmente ningún alcohol polivinílico.

La presente invención se refiere también a productos no tejidos aglomerados y métodos para la preparación de los mismos, comprendiendo el método la puesta en contacto de fibras no tejidas
10
con la composición acuosa curable para formar una mezcla, y calentamiento de la mezcla de 120°C a 300°C el tiempo suficiente para provocar curado.

Además, la presente invención se refiere a materiales agrícolas/hortícolas o materiales de aislamiento de edificios que
15
comprenden el producto no tejido aglomerado.

A partir de la descripción detallada dada a continuación resultará evidente un mayor alcance de aplicabilidad de la presente
20
invención. Sin embargo, se debe entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, al indicar realizaciones preferidas de la invención, se indican sólo a modo ilustrativo, ya que varios cambios y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención resultarán evidentes a los expertos en la materia
25
a partir de esta descripción detallada.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a composiciones libres de
30
formaldehído basadas en carbohidratos. En particular, la presente invención se refiere a un aglomerante de fibra de vidrio acuoso que contiene un aducto que esencialmente se puede diluir infinitamente con agua, de (a) un polímero de carbohidrato, y (b) un agente reticulante multifuncional, como un ácido polibásico,
35
sal del mismo, anhídrido o una mezcla de los mismos. El aducto está formado por combinación de (a) un polímero de carbohidrato y (b) un agente reticulante multifuncional en una relación de peso de (a):(b) desde 95:5 hasta aproximadamente 35:65, teniendo la

composición curable un pH de al menos 1,25. Preferiblemente, la relación de peso de (a):(b) va desde 80:20 hasta 45:55 y más preferiblemente la relación de peso de (a):(b) va desde 65:35 hasta 50:50.

5

El (a) polímero de carbohidrato tiene la ventaja de estar fabricado a partir de materias primas de carbohidratos renovables. Estos incluyen oligosacáridos y polisacáridos como almidón nativo derivado de varias plantas (legumbres, patatas, maíz, etc),
10 productos que contienen almidón crudo derivado de plantas que contienen residuos de proteínas, polipéptidos, lípidos y carbohidratos y monosacáridos de bajo peso molecular; ácido algínico, agar-agar, carragenina, tragacanto, goma arábiga, goma guar, xantano, goma karaya, goma tara, pectina, goma garrofín y
15 similares.

Los almidones naturales tienen aproximadamente el 20-30% del almidón en la forma amilosa (con cadenas enrolladas de residuos glucosa) siendo el balance de almidón amilopectina (con cadenas
20 ramificadas de residuos glucosa). Algunos almidones pueden alcanzar hasta un 70% de amilosa (como HYLON VII), mientras que otros son esencialmente un 100% de amilopectina, como el almidón de maíz ceroso. Se prefiere usar un almidón con más del 80% de amilopectina debido a la solubilidad mejorada resultante de las
25 cadenas ramificadas de los residuos glucosa. En especial se prefiere usar un almidón ceroso con esencialmente un 100% de amilopectina.

También se pueden usar oligosacáridos y polisacáridos producidos microbiológicamente, como Levan (un polímero de fructosa soluble
30 en agua de alto peso molecular, de Montana Polysaccharides Corp.).

También se pueden usar varias materias primas renovables insolubles, como celulosa, glucógeno, pululano (derivado de p. ej.
35 *Aerobasidium pullulans*), laminarina (de especies de algas), liquenina (líquenes y musgos), quitina, quitosán y similares. Los carbohidratos poliméricos (a) varían en su solubilidad relativa en soluciones acuosas.

En el caso que el polímero de carbohidrato (a) sea tan insoluble que resulte poco práctico preparar soluciones de aglomerante, la solubilidad se puede incrementar solubilizando el polímero de carbohidrato (a) en una reacción de hidrólisis usando medios ácidos, oxidantes o térmicos. Además, como el polímero de carbohidrato (a) es un almidón insoluble, el almidón insoluble se puede solubilizar mediante hidrólisis catalizada por enzimas. El tipo de enzima que hidroliza el carbohidrato puede ser cualquiera conocido por la técnica, y es preferible pulanasa (α -dextrin endo-1,6- α -glucosidasa) y/o α -amilasa (1,4- α -D-glucan-4-glucanohidrolasa). Se prefiere solubilizar el polímero de carbohidrato (a) con un ácido promotor de hidrólisis. Para este procedimiento también se puede usar un ácido orgánico o inorgánico. Se ha previsto que el ácido promotor de la hidrólisis sea el mismo que los ácidos incluidos en el agente reticulante multifuncional (b) como se describe aquí. Usar un agente reticulante multifuncional (b) como el ácido promotor de hidrólisis ahorra una etapa de proceso. Además, el ácido promotor de hidrólisis puede ser cualquier ácido fuerte, pero es preferible HCl, H₂SO₄, HBr, H₃PO₄, HF, HNO₃ y HClO₄. En especial se prefiere usar HCl. La concentración del ácido promotor de hidrólisis es 0,4 a 6,0 N. Preferiblemente, la concentración es 0,5 a 4,5 N. Más preferiblemente, la concentración es 0,5 a 3,0 N.

En la realización en la que el ácido promotor de hidrólisis no es un agente reticulante multifuncional (b), la mezcla acuosa se puede neutralizar con una base y se puede filtrar antes de la reacción de reticulación.

El agente reticulante multifuncional (b) se combina con el polímero de carbohidrato (a) (hidrolizado o no-hidrolizado) y la mezcla se agita hasta que se forma un aducto. Es probable que el aducto incluya enlaces éster formados entre (b) y (a). Para acelerar la formación del aducto, se prefiere incrementar la temperatura por encima de la temperatura ambiente. Preferiblemente, la temperatura está por encima de la temperatura

de gelificación del almidón. Más preferiblemente, la temperatura es 60°C a 120°C. La temperatura más preferible es 80°C a 100°C.

El agente reticulante multifuncional (b) se selecciona a partir de un grupo que consiste en ácido polibásico monomérico, sal del mismo, anhídrido del mismo, y mezclas de los mismos, seleccionándose dicho ácido polibásico monomérico a partir del grupo consistente en ácido cítrico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido málico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido tartárico, ácido aspártico y mezclas de los mismos. Aquí el término "multifuncional" significa que el agente reticulante efectivamente tiene más de un sitio básico por molécula, permitiendo de este modo la reticulación, usando su capacidad de unión a cada uno de los múltiples sitios básicos.

En una realización de la invención, la composición acuosa curable de esta invención se puede neutralizar opcionalmente con una base. En particular, el pH se ajusta con al menos una base seleccionada del grupo consistente en una base nitrogenada, hidróxido sódico e hidróxido potásico. Se prefiere usar una base nitrogenada y se prefiere especialmente que la base nitrogenada sea hidróxido amónico o trietanolamina. El pH preferido para la composición acuosa curable es hasta 6,0. Más preferiblemente, el pH para la composición acuosa curable va de 2,5 a 6,5. Incluso más preferiblemente, el intervalo de pH es 3,5 a 5,0.

En una realización de la invención, se pueden añadir otras resina solubles en agua a la composición acuosa curable. Estas resinas incluyen acrilatos, resinas PF, resinas PUF, resinas UF, resinas MF, resinas MUF, alquidas, resinas de poliuretano y otros poliésteres. Sin embargo, una ventaja de la presente invención es que el aglomerante formado a partir de la composición acuosa curable se puede fabricar con varias, ninguna o todas estas resinas. La composición acuosa curable se prepara esencialmente sin ningún alcohol polivinílico.

La fibra no tejida es fibra de vidrio, fibra de lana de roca, celulosa, cáñamo, lana, yute, poliéster, acrílico, nylon,

poliamida y similares. Tal y como se usa aquí, el término "fibra de vidrio" pretende abarcar fibras termo-resistentes adecuadas para resistir temperaturas elevadas como fibras minerales, fibras de aramida, fibras cerámicas, fibras metálicas, fibras de carbono, fibras de poliimida, fibras de rayón y especialmente fibras de vidrio.

La composición acuosa curable puede incluir también otros componentes, p. ej. emulsionantes, plastificantes, agentes antiespumantes, aditivos biocidas, antimicóticos que incluyen, p. ej. fungicidas, agentes promotores de la adhesión, colorantes, ceras, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, retardantes ignífugos, inhibidores de moho, hidrofobantes y combinaciones de los mismos.

En una realización de la invención, la composición acuosa curable libre de formaldehído de esta invención puede contener opcionalmente aceleradores de curado (catalizadores). El catalizador de acuerdo con la presente invención se selecciona del grupo consistente en cloruro de zinc, nitrato de zinc, cloruro amónico, sulfato amónico, cloruro de magnesio, acetato de magnesio, sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, hipofosfito sódico, fosfito sódico y mezclas de los mismos.

En una realización de la invención, la viscosidad de la composición acuosa curable se reduce para mejorar su idoneidad para algunas aplicaciones industriales. En estas composiciones, se añaden modificadores de la viscosidad/extensores de bajo peso molecular para mejorar la procesabilidad del aglomerante. Se puede usar cualquier modificador de la viscosidad/extensor conocido en la técnica que sea compatible con la composición acuosa curable, pero es preferible usar polioles de bajo peso molecular. El poliol de bajo peso molecular es al menos uno seleccionado del grupo consistente en glucosa, sucrosa, sorbitol, glicerina, etilenglicol, dietanolamina, trietanolamina o similares. También se prevé usar como modificador de la viscosidad/extensor materiales renovables solubles en agua adicionales, como alcoholes de azúcar o polímeros naturales fragmentados, como dextrinas.

Preferiblemente, el modificador de la viscosidad/extensor se usa en una cantidad de 35 a 80 partes basada en 100 partes de polímero de carbohidrato (a), y más preferiblemente, el modificador de la viscosidad/extensor se usa en una cantidad de 45 a 65 partes basada en 100 partes de polímero de carbohidrato (a).

En una realización de la invención, la composición acuosa curable se prepara en una forma concentrada, que aquí se denomina "resina concentrada". La ventaja de la resina concentrada inventiva es que se puede diluir infinitamente en agua y que se puede almacenar y enviar fácilmente a un lugar de aplicación. La resina concentrada se diluye antes del curado, normalmente en el lugar de aplicación donde se combina con las fibras y después se cura. Genéricamente, tanto la forma de resina concentrada como la forma de resina diluida se denominan aquí la "composición acuosa curable".

La resina concentrada tiene una viscosidad inferior a 100 mPas, preferiblemente inferior a 75 mPas. Las mediciones de viscosidad descritas aquí (a menos que se indique lo contrario) se determinan según el estándar EN ISO 3219 aplicando una velocidad de corte de 200/s usando una solución acuosa al 30% en peso a 20°C. La resina concentrada se prepara con un contenido en no volátiles superior al 25% en peso. Preferiblemente, el contenido en no volátiles es superior al 30% en peso y más preferiblemente el contenido en no volátiles es 32% en peso a 43% en peso basado en el peso de la composición de resina concentrada. Inmediatamente antes de la aplicación a la fibra, se diluye con agua (y opcionalmente se combina con otros aditivos) para formar el aglomerante. Más preferiblemente, la resina concentrada tiene una viscosidad inferior a 50 mPas. Preferiblemente, la forma de resina diluida comprende más del 1% en peso de no volátiles inmediatamente antes del curado. Más preferiblemente, la forma de resina diluida comprende un 2 a 12% en peso de no volátiles inmediatamente antes del curado. Más preferiblemente, la forma de resina diluida comprende un 3 a 6% en peso de no volátiles inmediatamente antes del curado. Aquí, el contenido sólido (no volátiles) se mide secando la muestra durante 1 hora a 135°C.

En una realización de la invención, la composición acuosa curable incluye solventes distintos del agua para favorecer la mezcla íntima de los componentes.

5 La composición acuosa curable de la invención se puede usar para preparar productos no tejidos mediante una variedad de métodos conocidos en la técnica, los cuales, en general, implican la impregnación de una masa de fibras unidas libremente con la solución acuosa curable diluida formando una esterilla. El
10 producto se puede usar en aplicaciones agrícolas/hortícolas. Preferiblemente el producto se usa en aislamiento de edificios, esterillas de fibra de vidrio para cubiertas o material de filtración no tejido.

15 Para productos de fibra de vidrio, el aglomerante curado debe proporcionar una unión fuerte con suficiente elasticidad y recuperación de grosor para permitir un transporte y deformación en servicio razonables. También debería ser resistente a la humedad, de manera que no se colapse en condiciones de humedad.
20 Además, debe ser inodoro y no corrosivo para los metales con los que entra en contacto. El aglomerante debe ser capaz de resistir temperaturas cercanas a las temperaturas que pueden soportar las fibras de vidrio, en particular para aislamiento de tubos donde la conducción se usa para fluidos calientes.

25 Generalmente, las fibras con una longitud de aproximadamente 1/4 de pulgada hasta 3 pulgadas y un diámetro de aproximadamente 3 a 20 micras se usan en el proceso por vía húmeda (por ejemplo, la producción de materiales de cubiertas).

30 Las fibras de vidrio usadas típicamente en la fabricación de productos de aislamiento (producidos usando la técnica de vía fundida) tienen un diámetro que oscila de aproximadamente 2 a 9 micras y tienen una longitud de aproximadamente 1/2 pulgada hasta
35 2 pulgadas.

El método particular usado para formar fibras de vidrio para el uso en la presente invención es relativamente poco importante. Los

procesos para fabricar productos de fibra de vidrio, especialmente productos de aislamiento de fibra de vidrio usando la composición acuosa curable de la presente invención, se llevan a cabo típicamente de acuerdo con varios métodos en los que un material mineral fundido que fluye desde un horno de fusión se divide en corrientes y se atenúa en fibras. La atenuación se puede realizar por centrifugación y/o chorros de fluido para formar fibras discontinuas de dimensiones relativamente pequeñas, las cuales típicamente se recogen por depósito aleatorio en una cinta transportadora foraminosa (porosa) en movimiento. Las fibras se recogen de manera irregular en fieltro para formar una esterilla o manta. El volumen de fibra en la esterilla o manta se determinará mediante la velocidad de formación de fibra y la velocidad de la cinta.

Las fibras de vidrio continuas también se pueden emplear en la formación de esterillas o mantas fabricadas al arremolinarse los filamentos sin fin o hebras de fibras continuas, o se pueden seccionar o cortar en longitudes más cortas para la formación de la esterilla o manta. También se pueden usar fibras ultra-finas formadas mediante la atenuación de varillas de vidrio. Además, dichas fibras se pueden tratar con un apresto, agente de anclaje o agente modificante antes del uso.

Los productos de fibra de vidrio, incluyendo los productos de aislamiento de fibra de vidrio, también pueden contener fibras que ellas mismas no son resistentes al calor, como por ejemplo ciertas fibras de poliéster, fibras de rayón, fibras de nylon y fibras superabsorbentes, en la medida en que no afecten materialmente de forma adversa al rendimiento del producto.

Para fabricar la mayoría de productos de fibra de vidrio, incluyendo productos de aislamiento de fibra de vidrio, las fibras deben estar unidas entre sí en una estructura integral. Para conseguir esta unión, la composición acuosa curable de la presente invención se aplica a la esterilla o manta de fibra de vidrio. La capa de fibra con aglomerante se comprime entonces suavemente y se le confiere la forma y dimensiones del producto deseado. El

producto de fibra de vidrio, especialmente el producto de aislamiento de fibra de vidrio, pasa entonces a través de un horno de curado donde el aglomerante se cura fijando el tamaño y la forma del producto acabado.

5

La composición acuosa curable se puede aplicar a las fibras de vidrio mediante técnicas convencionales como, por ejemplo, pulverización con aire o sin aire, acolchado, saturación, revestimiento con rodillo, revestimiento cortina, depósito de batidora y coagulación. Por ejemplo, la composición acuosa curable se puede aplicar a las fibras de vidrio inundando la esterilla o manta de fibras de vidrio recogidas y secando el exceso, aplicando la composición de aglomerante sobre las fibras de vidrio durante la formación de la esterilla o manta, pulverizando la esterilla de fibra de vidrio o similares. Como se indica arriba, después la capa de fibra con aglomerante se comprime suavemente y se conforma en la forma y dimensiones del producto de fibra de vidrio deseado, especialmente el producto de aislamiento de fibra de vidrio, como un tubo, rollo o panel y pasa a través de un horno de curado donde el aglomerante se cura, fijando así el tamaño y la forma del producto acabado mediante la unión de la masa de fibras entre sí y la formación de una estructura compuesta integral.

En una realización de la invención, es un método para la formación de un material no tejido que comprende: mezcla de fibras no tejidas con el aglomerante acuoso curable y calentamiento del aglomerante y las fibras a 120°C hasta 300°C durante el tiempo suficiente para producir curado, normalmente 1-10 minutos. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 130°C y 250°C durante 2 a 9 minutos, y más preferiblemente la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 150°C y 215°C durante 2 a 7 minutos. Se prevé que la superficie de las fibras se pueda pre-tratar antes de la aplicación del aglomerante, p. ej., con promotores de adhesión, aunque esto no es lo preferido en vista del coste de esta etapa.

Al calentar, el agua presente en la composición aglomerante se evapora y la composición aglomerante sufre curado. Estos procesos

- pueden tener lugar consecutivamente o simultáneamente. En el presente contexto, el curado se debe entender como indicación de la alteración química de la composición, por ejemplo el reticulado mediante la formación de uniones covalentes entre los diversos
- 5 constituyentes de la composición, formación de interacciones iónicas y agrupaciones, y/o formación de enlaces de hidrógeno. Además, el curado puede acompañarse de cambios físicos en el aglomerante, por ejemplo transiciones de fase o inversión de fase.
- 10 Como se ha señalado, las funciones de secado y curado se pueden llevar a cabo en dos o más etapas distintas, si se desea. Por ejemplo, la composición se puede calentar primero a una temperatura y durante un tiempo suficiente para secar
- 15 sustancialmente pero no para curar sustancialmente la composición de aglomerante y después se calienta una segunda vez a una temperatura más alta y/o durante un periodo de tiempo más largo para realizar el curado (reticulación). Dicho procedimiento, denominado "B-staging", se puede usar para obtener un producto aglomerante tratado de fibra de vidrio, como un producto de
- 20 aislamiento de fibra de vidrio, por ejemplo, en forma de rollo, que se puede curar en una etapa posterior, con o sin conformación o moldeo en una configuración particular, simultánea con el proceso de curado. Este procesamiento hace posible, por ejemplo, usar las composiciones de esta invención para la producción de
- 25 semielaborados impregnados con aglomerante que se pueden moldear y curar en otro lugar.

Los productos de fibra de vidrio se pueden formar como un producto relativamente delgado de aproximadamente 0,25 a 1,5 pulgadas o

30 puede ser una esterilla o manta gruesa de 12 a 14 pulgadas o más. El tiempo y la temperatura para el curado dependerán en parte de la cantidad de aglomerante en la estructura final y el grosor y la densidad de la estructura que se forma.

35 Los productos de fibra de vidrio y particularmente los productos de aislamiento de fibra de vidrio se pueden usar para aplicaciones como, por ejemplo, rollos o capas de aislamiento, como esterilla de refuerzo para aplicaciones de cubiertas o suelos, como fibra

para hilar ("roving"), como sustrato basado en microvidrio para la
preparación de paneles de circuitos impresos laminados o
separadores de baterías, como filtros, como cintas y como rejilla
de refuerzo en revestimientos cementosos y no cementosos para
5 mampostería.

A menos que se indique otra cosa, todas las concentraciones en
porcentaje en peso como se describen aquí se basan en el peso
total de la composición.

Ejemplo 1

Preparación de resina

En un balón de 3 bocas de 1 litro equipado con un agitador
mecánico, condensador de reflujo y termómetro se cargaron 190 g de
agua y 1 ml de HCl al 37%. La solución se calentó a 85°C. En un
vaso se preparó una lechada de 100 g de almidón de maíz ceroso y
190 g de agua. Esta lechada se añadió lentamente a la solución de
20 HCl en un mezclado continuo. La temperatura se mantuvo en el
intervalo de 83 - 85°C. Después de añadir todo el almidón, el
líquido se mezcló durante 5 horas a 85°C. Después de esto, se
enfrió a 60°C. A la mezcla se añadieron 81 g de anhídrido maleico
sólido, 38 g de glicerina y 20 g de ácido cítrico sólido. La
25 composición se agitó a 60°C hasta que se disolvieron los cristales
y después se enfrió a 25°C. Después, la composición se neutralizó
mediante adición lenta de hidróxido amónico y después se filtró.
La composición de resina neutralizada fue un líquido claro, que se
podía diluir infinitamente en agua, con NV = 31,1% y pH = 3,5.

Ejemplo 2

En un balón de 3 bocas de 1 litro equipado con un agitador
mecánico, condensador de reflujo y termómetro se cargaron 90 g de
35 agua y 1 g de anhídrido maleico y la mezcla se calentó a 85°C.
Cuando se disolvió el anhídrido maleico, se preparó una lechada de
71 g de almidón de maíz ceroso y 163 g de agua y se añadió
lentamente en un mezclado continuo. La temperatura se mantuvo en

el intervalo de 83 - 85°C. Después de añadir todo el almidón, el líquido se mezcló durante 5 horas a 85°C. Después de esto, se enfrió a 40°C. A la mezcla se añadieron 48 g de anhídrido maleico, 23 g de glicerina y 12 g de ácido cítrico. La composición se agitó a 40°C hasta que se disolvieron los cristales y después se enfrió a 25°C. Después, el pH se ajustó a 4,0 con trietilamina. La resina neutralizada tuvo NV = 37,5% y una viscosidad inferior a 20 mPas.

Ejemplo 3

10

En un balón de 3 bocas de 1 litro equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo y termómetro se cargaron 550 g de agua y 3 g de anhídrido maleico y la mezcla se calentó a 85°C. Se preparó una dispersión de 315 g de almidón de maíz ceroso en 550 ml de agua y se añadió lentamente a la solución de anhídrido maleico. Después de añadir todo el almidón, el líquido se mezcló durante 3 horas a 85°C. Después de esto, se añadieron 200 g de anhídrido maleico y 50 g de ácido cítrico. Después, el líquido se destiló al vacío a 85°C hasta volverse claro. Entonces se enfrió a 40°C, y se añadieron 50 g de sorbitol en mezclado continuo. El pH se ajustó a 4,0 con amoníaco. El contenido en sólido de esta resina depende del tiempo de destilación. Tras 1 hora de destilación, la resina tuvo NV = 36,1% en peso. La viscosidad permaneció por debajo de 20 mPas.

25

Ejemplo 4

En un vaso se preparó una lechada acuosa al 40% de almidón soluble en agua (Aldrich, reactivo ACS). En un vaso separado se preparó una solución acuosa al 40% de ácido maleico. La solución de ácido maleico se calentó después a 85°C. La lechada de almidón se añadió lentamente a la solución ácido mezclando. El mezclado continuó a 85°C hasta que el líquido fue claro. Tras esto, el líquido se enfrió a 25°C y se neutralizó a pH 3,5 con amoníaco. La resina neutralizada tuvo NV = 37,2% y una viscosidad inferior a 20 mPas.

35

Ejemplo 5

Este ejemplo muestra como mejora la solubilidad del polímero de carbohidrato (a) mediante medios enzimáticos. Se mezclaron 74,5 g de almidón de maíz ceroso con 401,4 g de agua para obtener una suspensión homogénea, el pH de la cual se ajustó al pH óptimo para la α -amilasa derivada del *Bac. amyloliquefaciens*. Se añadieron 1,75 ml de esta preparación de α -amilasa, que contiene más o al menos 250 unidades por mg, a la suspensión a temperatura ambiente (20-22°C). La suspensión se dejó reaccionar a temperatura ambiente (20-22°C) durante 75 min. La temperatura se elevó a 80-85°C durante 20 minutos y la mezcla se diluyó con 401,4 g de agua adicionales. Se añadieron 63,9 g de la preparación PVOH, 103,1 g de anhídrido del ácido maleico, 25,8 g de ácido cítrico y 48,4 g de glicerina y se dejaron disolver. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente mientras se añadía amoníaco (25%) para conseguir el pH final (ver Tabla 1 abajo).

Tabla 1

Características de la resina del Ejemplo 5	
Sólidos (135°C/1h)	25,3%
pH	4,3
Capacidad de dilución en agua	Infinita
Viscosidad	2 mPas

Ejemplo 6

Este ejemplo muestra como mejora la solubilidad del polímero de carbohidrato (a) mediante medios enzimáticos. Se mezclaron 74,5 g de almidón de maíz ceroso con 401,4 g de agua para obtener una suspensión homogénea, el pH de la cual se ajustó al pH óptimo para la pululanasa derivada del *bac. acidopullulyticus*. Se añadieron 874 μ l de esta preparación de pululanasa, que contiene más o al menos 400 unidades por ml, a la suspensión a la temperatura óptima para este enzima. La suspensión se dejó reaccionar durante 60 min. El pH y la temperatura se ajustaron entonces al óptimo para una α -amilasa derivada del *Bac. amyloliquefaciens* y 875 μ l de los mismos se añadieron a la mezcla y se dejaron reaccionar durante 30 min.

La temperatura se elevó entonces a 80-85°C durante 25 minutos y la mezcla se diluyó con 401,4 g de agua adicionales. Se añadieron 63,9 g de la preparación PVOH, 103,1 g de anhídrido del ácido maleico, 25,8 g de ácido cítrico y 48,4 g de glicerina y se dejaron disolver. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente mientras se añadía amoníaco (25%) para conseguir el pH final (ver Tabla 2 abajo).

Tabla 2

Características de la resina del Ejemplo 6	
Sólidos (135°C/1h)	27,0%
pH	4,4
Capacidad de dilución en agua	Infinita
Viscosidad	10 mPas

10

Ejemplo 7

Se añadieron 25,5 g de Levan (polímero de fructosa soluble en agua, de elevado peso molecular; obtenido de Montana Polysaccharides Corp.) lentamente a 73 g de agua y se agitó hasta disolución. Se añadieron 20,5 g de anhídrido maleico y se mezclaron hasta completa disolución. Entonces se añadieron 9,5 g de glicerina y 5 g de ácido cítrico y se mezclaron durante 5 minutos. La mezcla se neutralizó con agua amoniacal a pH 4,0. Esto dio como resultado una resina con NV = 36,1% y la viscosidad por debajo de 10 mPas.

20

Ejemplo 8

Este ejemplo muestra la preparación de una composición de resina con un contenido en sólido elevado, preparada con almidón de patata.

25

En un balón de 3 bocas de 1 litro equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo y termómetro se cargaron 186 g de agua y 51,5 g de alcohol polivinílico (MOWIOL 3-85, obtenido de

30

Prochema). La mezcla se calentó a 60°C y cuando el PVOH se disolvió completamente se añadieron 83,3 g de anhídrido maleico. En cuanto se disolvió el anhídrido maleico, se añadieron 21 g de ácido cítrico y 39 g de glicerina. La temperatura se siguió aumentando hasta 85°C. Se añadieron 54,3 g de almidón de patata. La mezcla se mantuvo a 85°C durante una hora adicional y después se enfrió a 20°C. La mezcla se neutralizó parcialmente con amoníaco (25% en agua). Véase la Tabla 3 abajo para las características de la resina.

10

Tabla 3

Características de la resina	
Sólidos (135°C/1h)	50,2%
pH	4,1
Capacidad de dilución en agua	Infinita
Viscosidad	312 mPas

Ejemplo 9

15 Se cargaron 737 kg de agua en un reactor de acero a temperatura ambiente. Después se añadieron 58,4 kg de alcohol polivinílico (MOWIOL 3-85, obtenido de Prochema) bajo agitación y la temperatura se elevó hasta 60°C. En cuanto todo el alcohol polivinílico se disolvió se añadieron 94,5 kg de anhídrido maleico. Cuando se disolvió el anhídrido se añadieron 23,6 kg de ácido cítrico y 44,3 kg de glicerina. La temperatura se elevó a 85°C. A 80°C se añadieron 68,3 kg de almidón de maíz ceroso. La temperatura cae, pero el calentamiento de reactor continúa hasta alcanzar la temperatura deseada de 85°C. 1,5 horas después de
20 empezar la adición del almidón se enfrió el reactor a 25°C. A esta temperatura la resina se neutralizó parcialmente con amoníaco (25% en agua). Véase la Tabla 4 abajo para las características de la resina.

30 Tabla 4

Características de la resina

Sólidos (135°C/1h)	27,5%
pH	3,8
Capacidad de dilución en agua	Infinita
Viscosidad	8 mPas

Ejemplo 10Preparación del aglomerante

5

Se preparó una solución de aglomerante mediante adición de una cantidad suficiente de resinas de los Ejemplos 1-7 en agua y mezclado para formar una solución al 5,0% en peso. Los aglomerantes fueron líquidos claros o ligeramente nebulosos con pH 4,2-5,7.

10

Ejemplo 11Ensayo de tracción de especímenes curados de fibra de vidrio

15

Los aglomerantes del Ejemplo 8 se aplicaron a un substrato de fibra de vidrio como sigue.

20

Se mojó papel de vidrio (Whatman 934-AH) en la solución del aglomerante durante 5 minutos, después se eliminó al vacío el exceso de líquido. Las muestras se introdujeron en un horno a 180-200°C durante 5 minutos (véase Tabla 5) para el curado de la resina de aglomerante.

25

Las muestras curadas se cortaron en especímenes con las dimensiones de 6" x 1" y se ensayó la resistencia a la tracción en seco depositándolas en las mordazas de un analizador de tracción Lloyd Instruments LRX Plus. Las muestras se fragmentaron a una velocidad de deformación de 2 pulgadas/minuto.

30

Para el ensayo de tracción en húmedo, los especímenes se trataron con agua caliente a 80°C durante 10 minutos y después se ensayó la resistencia a la tracción todavía en húmedo. La retención se

calculó como una relación resistencia en húmedo/resistencia en seco. La retención es una medida del grado de curado de una composición curable: mayor retención indica mayor grado de reticulación. La carga en Kgf se midió en la rotura. Los resultados del ensayo se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5 Resistencia a la tracción de especímenes curados de fibra de vidrio

Aglomerante formado con la resina de ...	Temperatura, °C	Resistencia en seco, kgf	Resistencia en húmedo, kgf	Retención, %
Ejemplo 1	180	4,6	1,4	30
Ejemplo 1	200	3,8	2,7	71
Ejemplo 2	180	4,1	0,8	20
Ejemplo 2	200	4,5	1,7	38

10

Como se puede ver a partir de la Tabla 5, las temperaturas más altas tienen como resultado mayor resistencia en húmedo y retención.

15 Ejemplo 12

Se vertió vidrio molido a una velocidad controlada en un disco de fibra con pequeños agujeros, que gira rápidamente. Las fuerzas centrífugas condujeron el vidrio fuera de los pequeños agujeros, creando así fibras. Cuando las fibras salieron del disco de fibras, se pulverizó sobre ellas una solución acuosa diluida de la resina descrita en el Ejemplo 9. Las fibras resinadas cayeron en una cinta transportadora que las transportó a través de un horno. En este horno se sopló aire caliente a través de las fibras resinadas para curar la resina, resultando un producto de aislamiento no tejido.

Las condiciones de arriba se eligieron para conseguir un panel de aislamiento de 20 mm de grosor y se obtuvo una densidad de 80 kg/m³. La resina acuosa diluida con una concentración de 8,9% se

30

pulverizó sobre las fibras. La temperatura media de curado del horno se fijó a 185°C. El tiempo residual en el horno fue de 3 minutos, 25 segundos. La pérdida de ignición (L.O.I.) del panel producido fue 5,6%, la resistencia a la compresión (DIN EN 826):
 5 2,4±0,2kPa.

Aquí, el %L.O.I. se mide con el procedimiento siguiente. La muestra se pesa en un crisol de platino seco con una precisión de cuatro dígitos. A continuación la muestra se tempera
 10 cuidadosamente mediante un mechero Bunsen. No debe caer ninguna pieza. Después, la muestra se tempera de nuevo en un horno de mufla a 600°C hasta peso constante. Después de dejar enfriar la muestra a temperatura ambiente en un desecador, el residuo se
 15 pesa. El cálculo del %L.O.I. es $\% = [\text{Peso final (g)}/\text{Peso inicial (g)}] \times 100$.

Ejemplo 13

De forma similar al Ejemplo 12, una resina acuosa diluida de la
 20 resina descrita en el Ejemplo 9 con una concentración del 8,6% se pulverizó sobre las fibras. Se produjo una esterilla de 60 mm de grosor y una densidad de 20 kg/m³. La temperatura media de curado del horno se fijó a 206°C. El tiempo residual en el horno fue de 2 minutos, 39 segundos. La L.O.I. de la esterilla producida fue de
 25 6,5%. La esterilla producida se clasifica (EN 13501-1) en su rendimiento en lo que se refiere a su reacción al fuego como clase A2-s1,d0.

Describiéndose así la invención, resultará obvio que la misma se
 30 pueda variar de muchas maneras. Dichas variaciones no se deben considerar una desviación del espíritu y alcance de la invención y todas estas modificaciones, como resultarían obvias para un experto en la materia, se pretende que se incluyan dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.

35

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa curable que comprende un aducto de:

5

(a) un polímero de carbohidrato, y

10

(b) un agente de reticulación multifuncional seleccionado del grupo consistente en ácido polibásico monomérico, sal del mismo, anhídrido del mismo, y mezclas de los mismos,

15

preparándose el aducto en un proceso que comprende la combinación de (a) y (b) en una relación de peso de (a):(b) desde 95:5 hasta aproximadamente 35:65,

20

seleccionándose dicho ácido polibásico monomérico del grupo consistente en ácido cítrico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido málico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido tartárico, ácido aspártico y mezclas de los mismos, y

25

no conteniendo dicha composición acuosa curable esencialmente ningún alcohol polivinílico.

2. La composición acuosa curable de la reivindicación 1, siendo dicho polímero de carbohidrato (a) un polímero de carbohidrato solubilizado.

30

3. La composición acuosa curable de la reivindicación 2, siendo dicho polímero de carbohidrato (a) almidón.

35

4. La composición acuosa curable de la reivindicación 3, teniendo dicho almidón más del 80% de amilopectina.

5. La composición acuosa curable de la reivindicación 1, teniendo un contenido de no volátiles superior al 30% en peso.

5 6. La composición acuosa curable de la reivindicación 1, comprendiendo además la adición de agua en una cantidad suficiente de manera que la composición acuosa curable comprende hasta un 96% en peso de agua basado en el peso total de la composición.

10

7. Un método de formación de una composición acuosa curable que comprende la combinación de:

(a) un polímero de carbohidrato, y

15

(b) un agente de reticulación multifuncional seleccionado del grupo consistente en ácido polibásico monomérico, sal del mismo, anhídrido del mismo, y mezclas de los mismos,

20

siendo la relación de peso de (a):(b) desde 95:5 hasta aproximadamente 35:65,

25

seleccionándose dicho ácido polibásico monomérico del grupo consistente en ácido cítrico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido málico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido tartárico, ácido aspártico y mezclas de los mismos, y

30

no conteniendo dicha composición acuosa curable esencialmente ningún alcohol polivinílico

35

8. El método de la reivindicación 7, comprendiendo además una etapa de solubilización del polímero de carbohidrato (a) con un ácido promotor de la hidrólisis antes de que el polímero de carbohidrato

(a) se combine con el agente reticulante multifuncional (b).

- 5 9. El método de la reivindicación 7, siendo el polímero de carbohidrato (a) almidón y teniendo dicho almidón más del 80% de amilopectina.
- 10 10. El método de la reivindicación 7, comprendiendo además la adición de agua en una cantidad suficiente de manera que la composición acuosa curable comprenda hasta un 96% en peso de agua basado en el peso total de la composición.
- 15 11. El método de la reivindicación 7, teniendo la composición acuosa curable un contenido de no volátiles superior al 30% en peso.
- 20 12. Un método para el aglomerado de fibras no tejidas que comprende:
poner en contacto dichas fibras no tejidas con una composición acuosa curable como se reivindica en la reivindicación 6 para formar una mezcla, y
25 calentar la mezcla de 120°C a 300°C durante el tiempo suficiente para provocar curado.
- 30 13. El método de la reivindicación 12, siendo las fibras no tejidas fibras de vidrio de lana mineral.
- 35 14. Un producto no tejido aglomerado preparado en un proceso que comprende:
poner en contacto las fibras no tejidas con la composición acuosa curable como se reivindica en la reivindicación 6 para formar una mezcla, y

calentar la mezcla de 120°C a 300°C durante el tiempo suficiente para provocar curado.

- 5 15. El producto no tejido aglomerado de la reivindicación 14, siendo las fibras no tejidas fibra de vidrio.
16. Aislamiento de edificios que comprende el producto no tejido aglomerado de la reivindicación 15.