

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 442**

51 Int. Cl.:

C08L 3/02 (2006.01)

C08L 33/08 (2006.01)

C04B 26/06 (2006.01)

C04B 26/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.06.2013 PCT/EP2013/063660**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14001518**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2013 E 13735238 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2867292**

54 Título: **Aglutinante libre de formaldehído y uso para productos de aislamiento de lana mineral**

30 Prioridad:

29.06.2012 EP 12174362

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

09.01.2017

73 Titular/es:

**URSA INSULATION, S.A. (100.0%)
Paseo de Recoletos, 3
28004 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**CASTRO-CABADO, MARIA MERCEDES;
CASADO DOMÍNGUEZ, ARTURO LUIS;
AZNAR ÉCIJA, ANA ISABEL;
PI MACIAS, MARC y
MOLINERO ARENAS, ALEJANDRO**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 596 442 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 libre de formaldehído y uso para productos de aislamiento de lana mineral

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a resinas libres de formaldehído y a su uso en la fabricación de productos de aislamiento de lana mineral de cero emisiones de formaldehído.

10 **Estado de la técnica**

Los productos de lana mineral se han fabricado tradicionalmente adhiriendo fibras minerales por medio de resinas de fenol-formaldehído, aprovechando los costes relativamente bajos y las buenas propiedades mecánicas, estabilidad y resistencia al agua conferidas a los productos terminados. Las resinas de fenol-formaldehído más comunes para la producción de lana mineral son *resoles* fabricados mediante condensación de formaldehído y fenol catalizada por álcalis y usando un gran exceso molar del formaldehído.

El principal inconveniente de las resinas de fenol-formaldehído usadas es la lenta liberación del formaldehído en los productos terminados al entorno, contribuyendo a empeorar la calidad del aire interior; de ahí el interés de las resinas libres de formaldehído para los productos de lana mineral. En la técnica se han descrito diferentes resinas alternativas.

Una alternativa al uso de resinas de fenol-formaldehído en la producción de lana mineral son las resinas de poliéster a base de polímeros carboxilados. Las más comunes contienen una combinación de un (co)polímero acrílico y un poliol de bajo peso molecular. La resina se cura a altas temperaturas en condiciones ácidas a través de la formación de enlaces de tipo éster. Por ejemplo, los documentos EP 583 086 (US 5.763.524), EP 0 990 729 A1 (US 6.331.350), US 6.136.916 y US 6.221.973 [Rohm& Haas] describen el uso de poli(ácido acrílico) y o bien hidroxilaminas (tales como trietanolamina) o bien glicerol como agentes de reticulación. El documento US 5.318.990 [Owens Corning] enseña el uso de polímero policarboxílico y glicerol o trimetilolpropano. El documento US 6.331.350 [Johns Manville] describe un aglutinante que consiste en polímero policarboxílico y poliol tal como trietanolamina, a un pH no mayor de 3,5. Otro grupo de aglutinantes contiene resina a base de co-polímeros de ácido acrílico. Por ejemplo, el documento US 6.071.994 [BASF] describe el uso de co-polímeros a base de ácidos acrílico y maleico, y polioles como agentes de reticulación a un pH inferior a 3,5. El documento US 2010/0029160 [Georgia Pacific] enseña el uso de copolímero hidrolizado de anhídrido maleico y un compuesto de vinilo tal como estireno y un poliol monomérico como agente reticulante, a un pH de más de 7. Las resinas acrílicas anteriores confieren propiedades mecánicas excelentes a los productos de lana mineral. Desgraciadamente, los costes de estas resinas son aproximadamente de dos a tres veces superiores que los de las resinas con base fenólica convencionales, siendo éste un inconveniente significativo para su uso en la industria. Adicionalmente, las resinas acrílicas normalmente tienen la desventaja de procesamiento de una viscosidad relativamente alta que limita el uso para fabricar productos de lana mineral de alta densidad.

Otro grupo importante de resinas libres de formaldehído encontradas en la técnica se refiere a bio-resinas a base de hidratos de carbono y poli-ácido de bajo peso molecular, tal como ácido cítrico, como agente reticulante. Las resinas se curan a altas temperaturas en condiciones ácidas a través de, en la mayoría de los casos, la formación de enlaces de tipo éster. En general, se prefiere el uso de hidratos de carbono solubles en agua para facilitar el procesamiento y el curado de las resinas. Un grupo representativo se basa en azúcares. Por ejemplo, los documentos WO 2009/19232 y US 2011/260094 [Knauf] describen un aglutinante basado en la reacción de tipo Maillard compuesto de un azúcar reductor, precursor de ácido que puede derivarse de una sal inorgánica y una fuente de nitrógeno. El documento WO 2012/028810 [Isover] describe una composición de aglutinante que consiste en azúcar no reductor tal como glucosa y una sal metálica de ácido inorgánico. El documento WO 2010/139899 [Isover] describe una composición de aglutinante que consiste en sacarido tal como glucosa y poli(ácido carboxílico). Un segundo grupo representativo consiste en una combinación de dextrinas derivadas de tratamiento químico o enzimático de almidones nativos. Por ejemplo, el documento US 2005/0215153 A1 [Owens Corning] enseña el uso de dextrina en combinación con agentes de reticulación. El documento WO 2011/044490 A1 enseña el uso de hidratos de carbono solubles en agua que tienen un equivalente de dextrosa (DE) de entre 2 y 20 en combinación con agentes de reticulación. El documento WO 2011/002730 A1 describe el uso de almidones modificados con un grado de polimerización de entre 20 y 4000 unidades, en combinación con agentes de reticulación. En este grupo de solicitudes de patente, se reivindica que la dextrinación para obtener almidones modificados solubles en agua favorece la procesabilidad del aglutinante, debido a la disminución de la viscosidad, y a un aumento de la velocidad de curado en presencia de agentes de reticulación. Los documentos US 2008/108741 y WO 2008/053332 [Dynea] describen mezclas de almidones solubles en agua que contienen más del 80% en peso de amilopectina y un poli(ácido carboxílico) como agente reticulante. Las bio-resinas a base de polioles renovables ofrecen importantes ventajas con respecto a las resinas sintéticas, particularmente sus costes inferiores y mejor perfil de sostenibilidad. Sin embargo, estas bio-resinas deberían usarse en dosificación superior en fibras minerales en comparación con las resinas fenólicas o acrílicas porque las propiedades mecánicas, particularmente con el envejecimiento, proporcionadas a la lana mineral normalmente son inferiores, y debido a las mayores pérdidas de masa debido a la

degradación térmica durante el proceso de curado. De hecho, el proceso de curado de estas bio-resinas requiere un control estricto de la temperatura entre intervalos estrechos. Esto es necesario para lograr las propiedades mecánicas adecuadas y para evitar la degradación térmica no deseada.

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un aglutinante libre de formaldehído que sea particularmente valioso para su uso en la producción de lana mineral debido a fuerza de unión excelente, fácil fabricación y bajos costes.

10 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación del nuevo aglutinante libre de formaldehído.

Sumario de la invención

15 El objeto se resuelve mediante una composición acuosa de aglutinante libre de formaldehído en forma de una dispersión, que comprende almidón, en la que una cantidad del 95% en peso o más del almidón es almidón nativo insoluble en agua, y uno o más componente(s) acrílico(s), en la que el/los componente(s) acrílico(s) se selecciona(n) del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), copolímeros de ácidos acrílico y maleico, copolímeros de restos insaturados con etileno que contienen al menos el 10% en moles de ácido acrílico, ácido maleico o anhídrido maleico; sales de cualquier (co)polímero anterior, resinas curables a base de cualquier (co)polímero anterior, y mezclas de los mismos.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un producto de lana mineral que comprende un aglutinante curado libre de formaldehído que puede obtenerse mediante las siguientes etapas de procedimiento:

- 25 - impregnar fibras minerales de un producto de lana mineral libre de aglutinante con una composición acuosa de aglutinante en forma de una dispersión que comprende a) almidón, en el que una cantidad del 95% en peso o más del almidón es almidón nativo insoluble en agua; y b) uno o más componente(s) acrílico(s), seleccionado(s) del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), copolímeros de ácidos acrílico y maleico, copolímeros de restos insaturados con etileno que contienen al menos el 10% en moles de ácido acrílico, ácido maleico o anhídrido maleico; sales de cualquier copolímero anterior, resinas curables a base de cualquier copolímero anterior, y mezclas de los mismos, en el que las fibras minerales se impregnan a través de la pulverización de la composición acuosa de aglutinante con un contenido en sólidos del 4 al 10% en peso, y
- 30
- 35 - curar la composición acuosa de aglutinante a una temperatura por encima de 100°C.

Los inventores han encontrado sorprendentemente tres efectos sinérgicos entre el almidón nativo que es insoluble en agua y el componente acrílico, tal como resina acrílica o (co)polímeros acrílicos, lo que hace que el nuevo aglutinante libre de formaldehído de la presente invención sea lo más adecuado como un aglutinante para lana mineral:

- 40
- 45 - En primer lugar, la fuerza de unión conferida a las fibras minerales por la mezcla se mantiene o incluso se potencia en comparación con los aglutinantes acrílicos. Esto último se observa en particular en condiciones "húmedas" extremas, que pueden predecir el comportamiento de los nuevos aglutinantes con el envejecimiento. Por tanto, la mezcla de estos dos componentes mejora excepcionalmente el "coste por trabajo" y la sostenibilidad del nuevo aglutinante.
- 50 - En segundo lugar, la viscosidad y estabilidad del nuevo aglutinante son muy adecuadas pese a la insolubilidad del componente de almidón nativo, debido al efecto dispersante y estabilizante que ejerce el componente acrílico sobre el almidón nativo. Esto permite la producción de dispersiones de aglutinante de baja viscosidad muy adecuadas para su aplicación adicional a fibras minerales mediante el proceso de pulverización.
- 55 - En tercer lugar, el curado del nuevo aglutinante puede realizarse a temperaturas reducidas en comparación con otras bio-resinas a base de hidratos de carbono de alto ED como dextrinas o azúcares, lo que da como resultado un ahorro de energía considerable. Una ventaja adicional con respecto a las bio-resinas a base de hidratos de carbono de alto ED como dextrinas o azúcares, es que el proceso de curado del nuevo aglutinante no requiere un control estricto de la temperatura. Esto se debe a que la pérdida de masa por degradación térmica de la nueva resina durante el curado es insignificante. De hecho, el producto de lana mineral obtenido con el nuevo aglutinante tiene un color blanquecino característico en lugar del color parduzco de los productos obtenidos con las bio-resinas mencionadas anteriormente.
- 60

Breve descripción de los dibujos

65 La figura 1 muestra las propiedades de unión de los aglutinantes A a D según la presente invención, el almidón nativo Meritena 120 y la resina acrílica Aquaset BI700.

La figura 2 muestra la viscosidad de los aglutinantes A a D según la presente invención, y la resina acrílica Aquaset BI700 sola. La viscosidad se ha medido en composiciones acuosas que contienen un contenido en sólidos del 50% en peso.

5 La figura 3 muestra el tiempo de sedimentación de los aglutinantes A a D según la presente invención, y una dispersión de almidón nativo Meritena 120. El tiempo de sedimentación se ha medido en composiciones acuosas que contienen un contenido en sólidos del 45% en peso.

10 La figura 4 muestra los módulos de Young en condiciones húmedas para los aglutinantes B y D según la presente invención, y la bio-resina a base de dextrosa descrita en el documento WO 2008/089851 A1 en la página 6.

15 La figura 5 muestra la pérdida de masa (TGA, 10°C/min, % de pérdidas de sólidos a 200°C) para los aglutinantes B y D según la presente invención, la resina acrílica Aquaset BI700, y para la bio-resina a base de dextrosa descrita en el documento WO 2008/089851 A1 en la página 6.

Composición del nuevo aglutinante

20 Según la presente invención, el nuevo aglutinante libre de formaldehído es una composición acuosa que contiene al menos un almidón, en el que una cantidad del 95% en peso o más del almidón es almidón nativo insoluble en agua, y uno o más componente(s) acrílico(s) es como se define en la reivindicación 1. Esto significa que el nuevo aglutinante libre de formaldehído de la presente invención contiene al menos un almidón en el que del 95 al 100% en peso del almidón es almidón nativo insoluble en agua, y uno o más componente(s) acrílico(s) es como se define en la reivindicación 1. Preferentemente, el aglutinante libre de formaldehído es una composición acuosa que comprende al menos un almidón, en el que el 99 o el 100% en peso o una cantidad que oscila entre esos dos valores del almidón es almidón nativo insoluble en agua, y uno o más componente(s) acrílico(s) es como se define en la reivindicación 1.

30 La composición de aglutinante de la presente invención está "libre de formaldehído". El término "libre de formaldehído" en el sentido de la presente solicitud indica que esencialmente no está contenido formaldehído en ni se libera de la composición de aglutinante de la presente invención.

35 El 95% en peso o más del almidón usado como primer componente del nuevo aglutinante de la presente invención es un almidón nativo sin modificación química. Puede obtenerse a partir de fuentes vegetales tales como maíz, patatas, trigo, arroz, mandioca, soja u otras plantas que contienen un alto contenido en almidón. Los almidones nativos habitualmente están disponibles como polvos blancos, que todavía contienen pequeñas cantidades de componentes distintos de hidratos de carbono tales como proteínas y sales. También contienen aproximadamente del 10 al 15% en peso de humedad, lo que puede medirse según el método en la norma ISO 1666. En la presente solicitud, los valores de % en peso de almidón nativo se refieren al almidón nativo "seco" excluyendo el contenido en humedad.

40 Del 95% al 100% en peso del almidón usado en el aglutinante de la presente invención es insoluble en agua. Se prefiere particularmente que todo el almidón usado en la composición de aglutinante de la presente invención sea insoluble en agua. El término "insoluble en agua" tal como se usa en el presente documento significa una solubilidad del almidón inferior a 0,15 g por 100 g de agua a 20°C. La solubilidad puede medirse tal como sigue: preparar una dispersión homogénea de almidón en agua a 20°C, filtrarla a través de un papel de filtro de laboratorio convencional para obtener una disolución transparente, y evaporar 100 g de dicha disolución transparente a 135°C durante 120 minutos para obtener un residuo sólido. La solubilidad se notifica como el peso del residuo sólido en gramos contenido en los 100 g de disolución transparente de almidón.

50 Se prefiere que los almidones nativos contenidos en el aglutinante según la presente invención tengan un equivalente de dextrosa (DE) inferior a 2, más preferible inferior a 1.

55 Ejemplos no limitativos de almidones nativos útiles para el aglutinante de la presente invención son Meritena 120, Amyzet 150, Meritena 400 o Amyzet 500 de Syral, almidón de maíz de Roquette o la serie C*Gel de Cargill.

60 El uno o más componente(s) acrílico(s) usado(s) como segundo componente del nuevo aglutinante libre de formaldehído en la presente invención es una resina acrílica curable, un (co)polímero acrílico o una mezcla de los mismos, según la reivindicación 1.

65 En una realización de la presente invención, el componente acrílico usado como componente del aglutinante libre de formaldehído según la presente invención es una resina acrílica curable descrita en la técnica. Preferiblemente, la resina acrílica curable comprende al menos un (co)polímero acrílico y un polioliol. Opcionalmente pueden contener catalizadores de esterificación y/o, modificadores de pH. El (co)polímero acrílico es un copolímero de restos insaturados con etileno que contiene al menos el 10% en moles de ácido acrílico, ácido maleico o anhídrido maleico, y mezclas de los mismos; preferiblemente poli(ácido acrílico) o copolímeros de ácidos acrílico y maleico. El polioliol es

un alcano-poliol o alcanolaminas de peso molecular inferior a 1000 g/mol descritos en la técnica, como trietanolamina, glicerol, trimetilolpropano y similares. Ejemplos no limitativos de resina acrílica curable adecuada para el nuevo aglutinante libre de formaldehído en la presente invención son Aquaset B1700 de Dow Chemicals, Acrodur DS3530 de BASF, o la serie Leaf Free de Georgia Pacific.

En otra realización de la presente invención, el componente acrílico usado como segundo componente del nuevo aglutinante libre de formaldehído en la presente invención es un (co)polímero acrílico. Preferiblemente, el (co)polímero acrílico es un copolímero de restos insaturados con etileno que contiene al menos el 10% en moles de ácido acrílico, ácido maleico o anhídrido maleico, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el (co)polímero acrílico es poli(ácido acrílico) o copolímeros de ácidos acrílico y maleico. Los (co)polímeros acrílicos normalmente están disponibles como disoluciones acuosas, como dispersión o como polvos, que pueden disolverse o dispersarse en agua mediante medios mecánicos a temperaturas de aproximadamente 10 hasta 50°C. Ejemplos no limitativos de (co)polímeros acrílicos útiles para el nuevo aglutinante en la presente invención son Syntran 8220 de Interpolimer, Craymul 2154 de Cray Valley, o Acumer 1000 de Dow Chemicals.

En el caso de que el componente acrílico usado como segundo componente del nuevo aglutinante libre de formaldehído en la presente invención sea un (co)polímero acrílico, una realización más preferida es combinar dicho (co)polímero acrílico con al menos un agente reticulante, tal como alcano-poliol o alcanolaminas de peso molecular inferior a 1000 g/mol descritos en la técnica, como trietanolamina, glicerol, trimetilolpropano y similares.

El término "composición acuosa de aglutinante" tal como se usa en la presente solicitud significa una composición de aglutinante que está compuesta por un contenido en sólidos y agua. Debido a la insolubilidad en agua del almidón nativo insoluble en agua, la composición acuosa de aglutinante libre de formaldehído de la invención es una dispersión.

El contenido en sólidos de las composiciones acuosas de aglutinante no está limitado particularmente, y depende de su aplicación deseada. Así, por ejemplo, para la aplicación de la composición de aglutinante en forma de una dispersión a las fibras minerales a través de pulverización, se prefiere que la composición de aglutinante libre de formaldehído según la presente invención contenga un contenido en sólidos del 4 al 10% en peso. En este caso se prefiere particularmente un contenido en sólidos del 5 al 8% en peso. También son posibles otros métodos de aplicación de la composición acuosa de aglutinante según la presente invención, por ejemplo extensión o inmersión. En otros casos, podrían ser más apropiados otros intervalos de contenido en sólidos. Por tanto, por ejemplo, puede ser más adecuado un contenido en sólidos del 15 al 30% en peso, por ejemplo del 20% en peso, si la composición de aglutinante se aplica mediante inmersión del sustrato en la composición acuosa de aglutinante según la presente invención. A título comparativo de las propiedades de las composiciones de aglutinante durante esta descripción y en los ejemplos, se selecciona un contenido en sólidos de referencia del 50% en peso.

La cantidad de almidón nativo y la cantidad de componente acrílico que van a usarse en el aglutinante de la presente invención no está limitado específicamente. Sin embargo, resulta adecuado que la cantidad de almidón nativo sea del 10 al 95% en peso basado en el contenido en sólidos total de la composición de aglutinante, que la cantidad de componente acrílico sea del 5 al 90% en peso basado en el contenido en sólidos total de la composición de aglutinante, y que la suma de la cantidad de almidón nativo y la cantidad de componente acrílico sea de al menos el 70% en peso basado en el contenido en sólidos total de la composición de aglutinante.

Según otra realización preferida, se obtienen composiciones de aglutinante muy útiles en forma de dispersiones de baja viscosidad cuando la cantidad de almidón nativo es del 25 al 80% en peso basado en el contenido en sólidos total, la cantidad de componente acrílico es del 75 al 20% en peso basado en el contenido en sólidos total, y la suma de la cantidad de almidón nativo y componente acrílico es de al menos el 80% con respecto al contenido en sólidos total de la composición de aglutinante.

Según una realización más preferida, la cantidad de almidón nativo es de desde aproximadamente el 60 hasta aproximadamente el 90% en peso respecto al contenido en sólidos total de la composición de aglutinante, la cantidad de componente acrílico es de aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 40% en peso respecto al contenido en sólidos total de la composición de aglutinante, y la suma de la cantidad de almidón nativo y componente acrílico es de al menos el 70% en peso respecto al contenido en sólidos total de la composición de aglutinante.

Esta realización anterior cubre composiciones de aglutinante que son económicamente atractivas (el componente acrílico normalmente es más caro que el almidón nativo) y, al mismo tiempo, una vez que se han aplicado y curado sobre los sustratos muestran buena fuerza de unión en condiciones secas y húmedas y buen comportamiento de envejecimiento.

Según otra realización preferida, la composición de aglutinante en forma de una dispersión según la presente invención comprende una cantidad de almidón nativo del 25 al 50% en peso basado en el contenido en sólidos total, una cantidad de componente acrílico del 75 al 50% en peso basado en el contenido en sólidos total, y las cantidades de almidón nativo y componente acrílico añaden al menos el 90% en peso respecto al contenido en sólidos total de la composición de aglutinante. Tales composiciones de aglutinante, tras aplicarse y curarse sobre los sustratos, dan

como resultado una fuerza de unión mejorada en condiciones húmedas y un comportamiento de envejecimiento mejorado de los productos unidos en condiciones húmedas.

Según una realización aún más preferida, la composición de aglutinante de la presente invención también comprende aditivos descritos en la técnica para potenciar el rendimiento para su uso para lana mineral. Ejemplos no limitativos de aditivos son catalizadores de esterificación tales como hipofosfito de sodio, un agente de control del pH tal como sulfato de amonio, un agente de hidrofobización tal como siliconas, agentes de desempolvado tales como aceite de parafina, un agente que promueve la adhesión tal como alcoxisilanos, suavizantes de fibras, conservantes, colorantes e inhibidores de corrosión. También se prefiere que el nuevo aglutinante comprenda adicionalmente al menos una carga o extendedor de cadena tal como, sin limitarse a estas, urea, azúcares, melazas, lignosulfonatos o taninos.

No hay limitación sobre el pH de la nueva composición de aglutinante. No obstante, se prefiere que el pH del nuevo aglutinante esté por encima de 2.

En vista de su idoneidad como una composición de aglutinante para fibras minerales, se prefiere particularmente que la composición de aglutinante de la presente invención tenga la siguiente característica: cuando la composición de aglutinante tiene un contenido en sólidos del 50% en peso, la viscosidad de la composición de aglutinante es de menos de 200 mPa.s a 20°C, y preferiblemente de menos de 50 mPa.s. a 20°C.

Fabricación del nuevo aglutinante

El procedimiento para fabricar la composición de aglutinante libre de formaldehído según la presente invención comprende las etapas de:

(a) preparar una dispersión de almidón, en el que una cantidad del 95% en peso o más del almidón es almidón nativo insoluble en agua, en agua a una temperatura de 10 a 40°C;

(b) poner en contacto la dispersión obtenida en etapa (a) con uno o más componente(s) acrílico(s) como se define en la reivindicación 1 y, opcionalmente, aditivos adicionales, a una temperatura de 10 a 40°C.

Preferiblemente, la etapa (a) de dispersión se realiza con agitación mecánica hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Es importante llevar a cabo esta etapa a una temperatura de entre 10 y 40°C, y preferiblemente de aproximadamente 20 hasta 30°C. Este intervalo de temperatura es adecuado para dispersar el almidón en agua y es suficientemente bajo como para evitar la "gelatinización" de los gránulos de almidón que de otro modo podrían aumentar la viscosidad y dificultar el procesamiento. El tiempo de dispersión no está limitado particularmente porque depende del equipo de dispersión específico.

Preferiblemente, la puesta en contacto en la etapa (b) se realiza con agitación mecánica hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Es importante llevar a cabo dicho proceso de puesta en contacto a una temperatura de entre 10 y 40°C, y preferiblemente de aproximadamente 20 hasta 30°C, por los motivos mencionados anteriormente. Además, este intervalo de temperatura también es adecuado para evitar la hidrólisis y solubilización no deseadas del almidón nativo. El tiempo de la etapa (b) de puesta en contacto no está particularmente limitado. No obstante, se prefiere llevar a cabo esta etapa en menos de 60 minutos. En estas condiciones es posible, por ejemplo, obtener una composición de aglutinante que tiene una viscosidad por debajo de 50 mPa.s con un contenido en sólidos del 50% en peso de sólidos.

Con el fin de evitar la reacción y/o gelatinización prematuras del almidón y para mantener la composición de aglutinante en forma de una dispersión con baja viscosidad, la temperatura durante la preparación de la composición de aglutinante según la presente invención debe mantenerse por debajo de 65°C, preferiblemente por debajo de 50°C, y lo más preferiblemente por debajo de 40°C. De acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, la temperatura durante el procedimiento de preparación de la composición de aglutinante de la presente invención no se eleva por encima de temperatura ambiente. En otras palabras, el almidón nativo insoluble sin modificar se aplica como tal a las fibras como parte de la composición de aglutinante. Posteriormente, la composición de aglutinante sobre las fibras se seca y se cura a temperaturas por encima de 100°C.

Alternativamente, el procedimiento para fabricación de la nueva composición de aglutinante libre de formaldehído de acuerdo con la presente invención puede comprender la etapa de dispersar almidón, en la que una cantidad del 95% en peso o más del almidón es almidón nativo insoluble en agua, en una mezcla acuosa que contiene el componente acrílico y, opcionalmente, aditivos adicionales, a una temperatura de 10 a 40°C.

Uso de los nuevos aglutinantes para lana mineral

Los nuevos aglutinantes libres de formaldehído según la presente invención van a usarse como aglutinante para sustratos fibrosos, particularmente fibras de lana mineral. El nuevo aglutinante se aplica a las fibras minerales de modo que lleguen a quedar impregnadas. Preferiblemente, la aplicación es a través de pulverización. Para la

aplicación el contenido en sólidos total de la nueva composición de aglutinante no está limitado particularmente. No obstante, es particularmente adecuado usar una composición acuosa de aglutinante en la que el contenido en sólidos sea de entre el 4 y el 10% en peso. La cantidad de nuevo aglutinante que va a aplicarse sobre las fibras minerales no está limitada particularmente y se ajusta de manera adecuada dependiendo del tipo de producto de lana mineral. Una cantidad típica de aglutinante secado aplicado sobre las fibras está en el intervalo del 4 al 20% en peso de aglutinante secado con respecto al peso de las fibras de lana mineral.

Entonces se recogen las fibras impregnadas en una cámara de formación y luego se llevan a un horno de curado donde se cura el nuevo aglutinante hasta solidificarse. La composición de aglutinante de la presente invención se cura a temperaturas por encima de 100°C, preferiblemente a una temperatura de 140°C a 180°C, por ejemplo a 170°C, lo que es inferior a las temperaturas de curado requeridas para los bio-aglutinantes a base de azúcar descritos en la técnica. Por ejemplo, el bio-aglutinante descrito en el documento WO 2008/089851 A1 en la página 6 tiene una temperatura de curado de 190°C, tal como se observa en la figura 4. Además, la nueva composición de aglutinante de la presente invención pierde una cantidad muy baja de masa durante el proceso de curado, preferiblemente menos del 1% a 200°C. Esto es muy adecuado para aumentar la eficacia del aglutinante, definida como la cantidad de sólidos de aglutinante tras el curado en comparación con la cantidad de sólidos de aglutinante aplicada sobre fibras minerales. En cambio, los bio-aglutinantes a base de azúcar descritos en la técnica pierden significativamente más masa. Esto deteriora la eficacia del aglutinante. Por ejemplo, el bio-aglutinante descrito en el documento WO 2008/089851 A1 en la página 6 pierde aproximadamente el 25% de masa a 200°C.

Después se corta la estera de lana mineral y se conforma para dar sus dimensiones finales y se empaqueta. El producto de lana mineral fabricado con el nuevo aglutinante puede comprender al menos un revestimiento adicional compuesto por papel, aluminio, velo de vidrio o mezclas de los mismos. El producto de lana mineral obtenido puede usarse para fines de aislamiento térmico o acústico en edificios, conductos, particularmente conductos de aire acondicionado, aparatos eléctricos, barcos, aviones y vehículos espaciales.

Ejemplos

Un ejemplo de la primera realización de la presente invención es un aglutinante compuesto por una mezcla de almidón nativo Meritena 120 suministrado por Syral y resina acrílica Aquaset BI 700 suministrada por Dow Chemicals, al 50% en peso cada uno con respecto al % de sólidos total. Meritena 120 es un almidón nativo derivado de maíz, con un DE próximo a cero, suministrado como un polvo blanquecino que contiene el 12% de humedad. Aquaset BI 700 es una resina acrílica a base de poli(ácido acrílico) y trietanolamina, suministrada como una disolución acuosa con el 55% en peso de sólidos.

Se cargó un matraz de fondo redondo de 2,5 litros con 489 ml de agua y una barra de agitación mecánica. Entonces, se añadieron 511 gramos de polvo de Meritena 120 y se agitó vigorosamente la mezcla durante 30 minutos a 20°C, obteniendo una dispersión blanca homogénea de aproximadamente el 45% en peso de sólidos. Después, se añadieron 818 gramos de Aquaset BI 700 y se agitó la mezcla durante 10 minutos adicionales a 20°C. El aglutinante C resultante fue una dispersión lechosa de aproximadamente el 50% en peso de sólidos, que consistía en una mezcla de sólidos 50:50 de almidón y componente acrílico.

En la tabla 1 se facilita una serie de nuevos aglutinantes a base de mezclas de Meritena 120 y Aquaset BI 700. Todos ellos pueden prepararse de manera similar siguiendo el método anterior, variando la proporción de mezclado entre ambos componentes.

Tabla 1 - Nuevos aglutinantes a base de mezclas de almidón nativo Meritena 120 y resina acrílica Aquaset BI700. La composición se facilita en% en peso respecto al % de sólidos total.

Composición	A	B	C	D
Meritena 120	20%	35%	50%	70%
Aquaset BI700	80%	65%	50%	30%

Se midió la fuerza de unión sobre fibras minerales de los nuevos aglutinantes A a D en una prueba de tensión-fuerza, de acuerdo con el módulo de Young de un papel de vidrio tratado con el aglutinante. El tratamiento del papel de vidrio consiste en impregnar el papel de vidrio con el 20% en peso de sólidos del nuevo aglutinante, y curar durante 3 min a 170°C. El módulo medido en estas condiciones se denomina en condiciones "secas". También se evaluó el efecto del envejecimiento sobre las propiedades de unión de los nuevos aglutinantes en un experimento consecutivo, que consistió en sumergir muestras de papel de vidrio tratado en agua a 85°C durante 10 minutos, secar y medir de nuevo el valor del módulo de Young en una prueba de tensión-fuerza. El módulo de Young medido en estas condiciones se denomina en condiciones "húmedas". La figura 1 muestra los módulos de Young medidos en condiciones "secas" y "húmedas" para los aglutinantes A a D, compuestos por mezclas de almidón nativo Meritena 120 y resina acrílica Aquaset BI 700. Como referencia también se facilitan los valores de módulo de Young para el almidón nativo Meritena 120 y la resina acrílica Aquaset BI 700 por sí mismos medidos en las mismas condiciones. De manera notable, la fuerza de unión de los nuevos aglutinantes en condiciones húmedas mejora en comparación con la de la resina acrílica sola o el almidón nativo solo. El que mejor se comporta en condiciones

húmedas es el aglutinante B; es decir una composición de aproximadamente el 35% en peso de almidón nativo y el 65% de componente acrílico. Las propiedades de unión en condiciones “secas” para los aglutinantes A a D son muy adecuadas.

5 El módulo de Young se mide en tiras de 25x75 mm de papel de vidrio tipo borosilicato GF/A de Whatman International, impregnado con aglutinante y curado tal como se describió anteriormente, usando un conjunto de ensayo de resistencia a la tracción a una tasa de extensión constante de 6 mm/min.

10 Se midió la viscosidad de los nuevos aglutinantes con un viscosímetro Brookfield con husillo 1 a 20°C con un contenido en sólidos del 50% en peso. La figura 2 muestra la viscosidad para los aglutinantes A a D, a base de mezclas de almidón nativo Meritena 120 y resina acrílica Aquaset BI700, al 50% en peso de sólidos. Como referencia, también se facilita la viscosidad de la resina acrílica Aquaset BI700 también al 50% en peso de sólidos. Puede observarse que todos los aglutinantes A a D tienen una viscosidad por debajo de 50 mPa.s a 20°C lo que es muy favorable para su uso en la fabricación de lana mineral. El componente de almidón tiene un efecto significativo de reducción de viscosidad sobre el componente acrílico de alta viscosidad.

15 Se midió visualmente la estabilidad de las nuevas dispersiones de aglutinante a través de pruebas de sedimentación, como el tiempo para que una mezcla homogénea comience la división de fases a 20°C. La figura 3 muestra el tiempo de sedimentación para los aglutinantes A a D según la presente invención, en base a mezclas de almidón nativo Meritena 120 y resina acrílica Aquaset BI700 al 45% en peso de sólidos. Como referencia, se facilita el tiempo de sedimentación de una dispersión homogénea de almidón nativo Meritena 120 solo en agua. Puede observarse que todas las dispersiones de aglutinante de A a D según la presente invención tienen una estabilidad aumentada, con un tiempo de sedimentación por encima de 5 minutos, en comparación con la baja estabilidad de la dispersión de almidón nativo insoluble en agua. Esto también es muy adecuado para el uso de los nuevos aglutinantes en la fabricación de lana mineral.

20 Se comparó la temperatura de curado de los nuevos aglutinantes con otras bio-resinas usando los valores respectivos del módulo de Young en condiciones húmedas. La figura 4 muestra el módulo de Young en condiciones húmedas para los aglutinantes B y D según la presente invención, a base de mezclas de almidón nativo Meritena 120 y resina acrílica Aquaset BI700, curadas durante 3 minutos a 170°C. Como referencia también se ha medido el módulo de Young en condiciones húmedas de una bio-resina compuesta por dextrosa (82%), ácido cítrico (15%) y amoníaco (3,1%) (véase el documento WO 2008/089851 A1; página 6). En este último caso, la bio-resina se curó a 170°C y 190°C, en ambos casos durante 3 minutos. Puede observarse que los aglutinantes B y D según la presente invención ya logran resistencia mecánica curando a 170°C, mientras que la bio-resina necesita curarse a 190°C para proporcionar resistencia mecánica suficiente.

30 Se midió el % de pérdida de masa con el curado para los nuevos aglutinantes mediante TGA (análisis termogravimétrico), como la disminución en peso del contenido en sólidos relativo a 200°C usando una rampa de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno. Esto es representativo de las temperaturas máximas a las que normalmente se exponen las resinas durante el proceso de curado. La figura 5 muestra la pérdida de masa de los aglutinantes B y D según la presente invención. Como comparación, también muestra el % de pérdida de masa para la resina acrílica Aquaset BI700 y una bio-resina compuesta por dextrosa (82%), ácido cítrico (15%) y amoníaco (3,1%) (descrita en la solicitud de patente WO 2008/089851 A1 en la página 8). Puede observarse que la pérdida de masa, a la que se hace referencia como la disminución de peso del contenido en sólidos relativo, para los nuevos aglutinantes B y D es de menos del 0,3%, similar a la resina acrílica pero significativamente inferior a la bio-resina a base de dextrosa, que pierde hasta el 25% de masa.

40 En la tabla 2 se facilitan otros nuevos aglutinantes según la presente invención, junto con las principales características. Todos ellos pueden producirse según un método similar al descrito anteriormente para el aglutinante C.

Tabla 2 - Nuevos aglutinantes a base de mezclas de almidón nativo y componente acrílico. La composición se facilita en% en peso respecto al % de sólidos total.

Composición	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Meritena 120 ⁽¹⁾	20%	35%	50%	70%	46,5%				64%	60,5%
Almidón de maíz ⁽²⁾						35%	50%	70%		
Aquaset BI700 ⁽³⁾	80%	65%	50%	30%	47%	65%	50%	30%		
Poli(ácido acrílico) ⁽⁴⁾									30%	27%
Trietanolamina									5%	4%
Hipofosfito de sodio									1%	1%
Emulsión de aceite mineral Hydrowax 296 ⁽⁵⁾					6%					7%
Epoxi-trimetilsilano					0,5%					0,5%
Propiedades										
Módulo en condiciones "secas" (N/mm ²) ⁽⁶⁾	564	517	519	383	464	506	443	381	492	474
Módulo en condiciones "húmedas" (N/mm ²) ⁽⁷⁾	279	314	242	194	210	92	72	153	26	151
Viscosidad (mPa.s) ⁽⁶⁾	47	32	25	17	28	40	31	24	150	195

(1) Suministrado por Syral

(2) Suministrado por Roquette

(3) Suministrado por Dow Chemicals

(4) Suministrado por Sigma Aldrich. Peso molecular 8000 g/mol, a pH 2,5

(5) Suministrado por Sasol

- (6) Papel de vidrio impregnado con el 20% en peso de sólidos de aglutinante y curado durante 3 min a 170°C.
- (7) Papel de vidrio impregnado con el 20% en peso de sólidos de aglutinante y curado durante 3 min a 170°C, luego sumergido en agua a 85°C durante 10 minutos y secado.
- (8) Husillo 1 Brookfield a 20°C. Al 50% en peso de sólidos.
- (9) TGA, 10°C/min. % de pérdida de peso a 200°C frente a contenido en % de sólidos inicial

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa de aglutinante libre de formaldehído en forma de una dispersión que comprende
 - 5 - almidón, en la que una cantidad del 95% en peso o más del almidón es almidón nativo insoluble en agua, y
 - 10 - uno o más componente(s) acrílico(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), copolímeros de ácidos acrílico y maleico, copolímeros de restos insaturados con etileno que contienen al menos el 10% en moles de ácido acrílico, ácido maleico o anhídrido maleico; sales de cualquier (co)polímero anterior, resinas curables a base de cualquier (co)polímero anterior, y mezclas de los mismos.
2. Composición de aglutinante libre de formaldehído según la reivindicación 1, en la que el almidón nativo tiene un ED (equivalente de dextrosa) inferior a 2.
3. Composición de aglutinante libre de formaldehído según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la cantidad de almidón nativo es del 10 al 95% en peso basado en el contenido en sólidos total de la composición de aglutinante, la cantidad de componente acrílico es del 5 al 90% en peso basado en el contenido en sólidos total de la composición de aglutinante, y la suma de la cantidad de almidón nativo y la cantidad de componente acrílico es de al menos el 70% en peso basado en el contenido en sólidos total de la composición de aglutinante.
4. Composición de aglutinante libre de formaldehído según la reivindicación 1, en la que el componente acrílico es una resina acuosa curable que comprende al menos un (co)polímero acrílico y un poliol, en la que
 - 25 - el (co)polímero acrílico es poli(ácido acrílico) o un copolímero de ácidos acrílico y maleico, y
 - 30 - el poliol es un polialcanol o alcanolamina de peso molecular inferior a 1000 g/mol.
5. Composición de aglutinante libre de formaldehído según la reivindicación 1, en la que el componente acrílico es poli(ácido acrílico) o copolímeros de ácidos acrílico y maleico.
6. Composición de aglutinante libre de formaldehído según la reivindicación 5, que comprende además un agente reticulante tal como polioles de peso molecular inferior a 1000 g/mol.
7. Composición de aglutinante libre de formaldehído según cualquier reivindicación anterior, que comprende además aditivos tales como catalizadores de esterificación, agentes de control del pH, agentes de hidrofobización, agentes de despolvo, agentes que promueven la adhesión, suavizantes de fibras, conservantes, colorantes, inhibidores de corrosión, cargas o extendedores de cadena.
8. Uso de la composición de aglutinante libre de formaldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la fabricación de productos de aislamiento de lana mineral.
9. Producto de lana mineral que comprende un aglutinante curado libre de formaldehído que puede obtenerse mediante las siguientes etapas de procedimiento:
 - 45 - impregnar fibras minerales de un producto de lana mineral libre de aglutinante con una composición acuosa de aglutinante en forma de una dispersión que comprende a) almidón, en el que una cantidad del 95% en peso o más del almidón es almidón nativo insoluble en agua; y b) uno o más componente(s) acrílico(s), seleccionado(s) del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), copolímeros de ácidos acrílico y maleico, copolímeros de restos insaturados con etileno que contienen al menos el 10% en moles de ácido acrílico, ácido maleico o anhídrido maleico; sales de cualquier (co)polímero anterior, resinas curables a base de cualquier (co)polímero anterior, y mezclas de los mismos, en el que las fibras minerales se impregnan a través de la pulverización de la composición acuosa de aglutinante con un contenido en sólidos del 4 al 10% en peso, y
 - 50 - curado de la composición acuosa de aglutinante a una temperatura por encima de 100°C.
10. Uso de producto de lana mineral según la reivindicación 9, para fines de aislamiento térmico o acústico en edificios, conductos, aparatos eléctricos, barcos, aviones y vehículos espaciales.
11. Procedimiento para fabricar la composición de aglutinante libre de formaldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende las etapas de:
 - 65 (a) preparar una dispersión de almidón, en el que una cantidad del 95% en peso o más del almidón es

almidón nativo insoluble en agua, en agua a una temperatura de 10 a 40°C;

(b) poner en contacto la dispersión obtenida en etapa (a) con el componente acrílico según la reivindicación 1 y, opcionalmente, aditivos adicionales a una temperatura de 10 a 40°C.

- 5
12. Procedimiento para fabricar la composición de aglutinante libre de formaldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende dispersar almidón, en el que una cantidad del 95% en peso o más del almidón es almidón nativo insoluble en agua, en una mezcla acuosa que contiene el componente acrílico según la reivindicación 1 y, opcionalmente, aditivos adicionales, a una temperatura de 10 a 40°C.
- 10

Figura 1

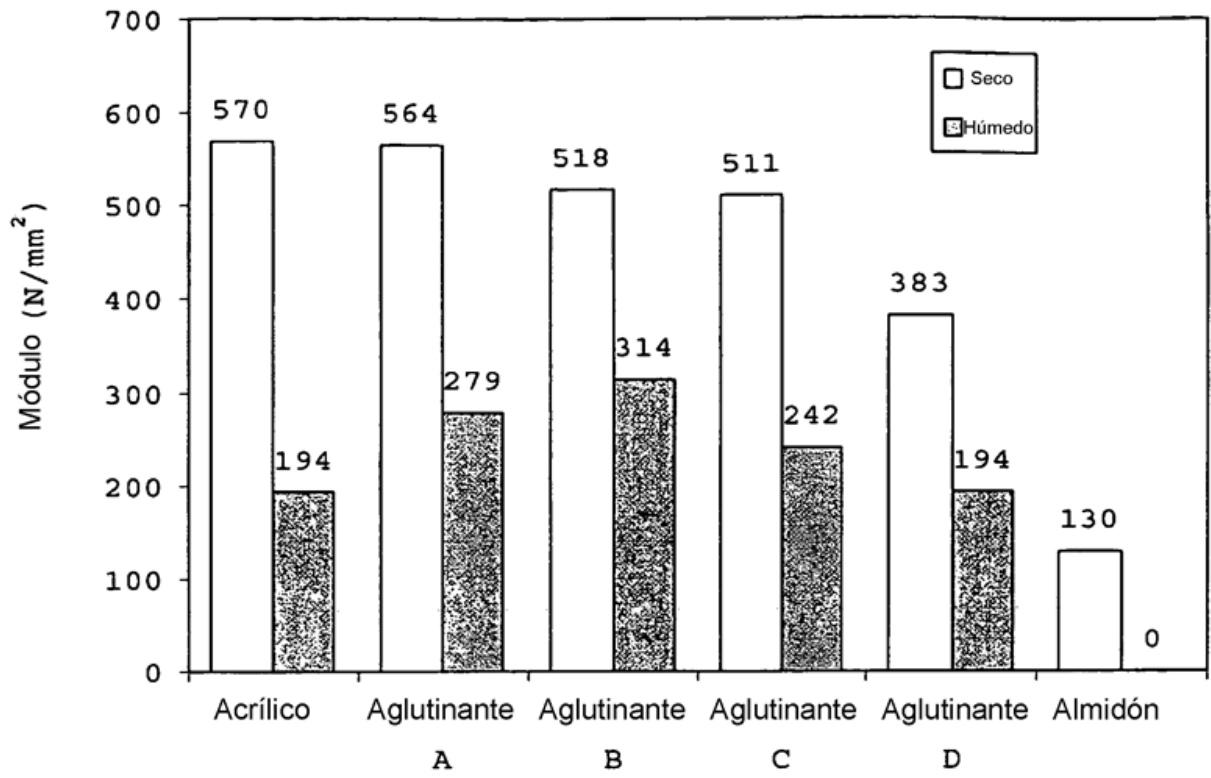


Figura 2

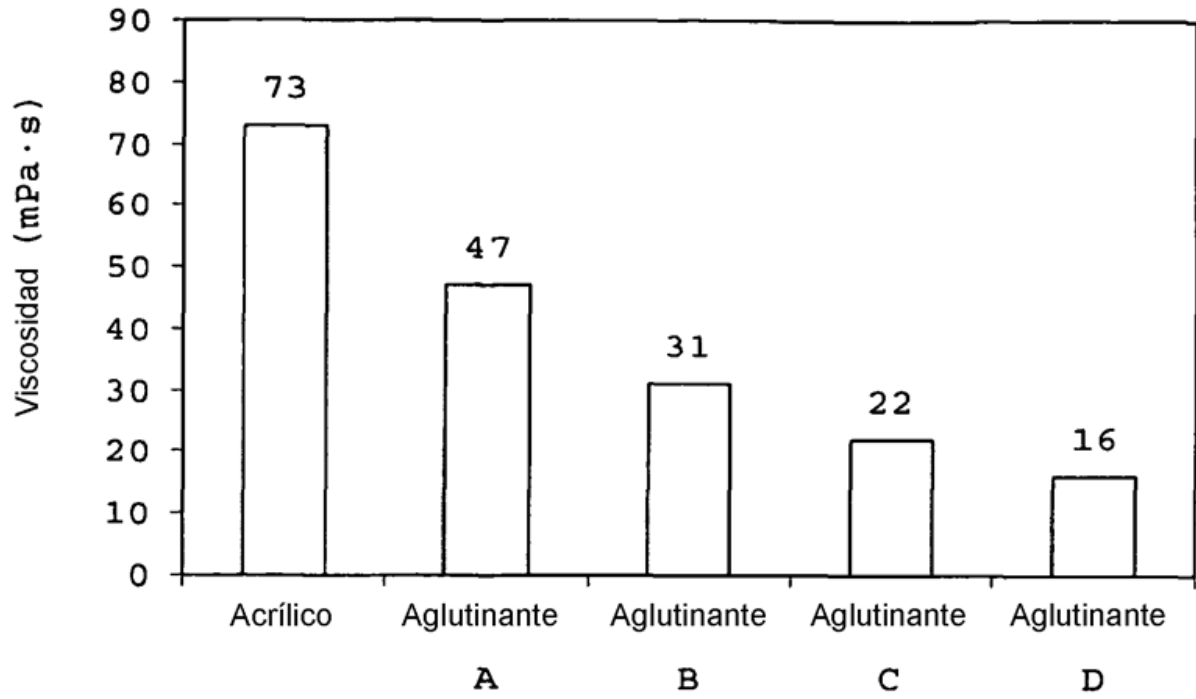


Figura 3

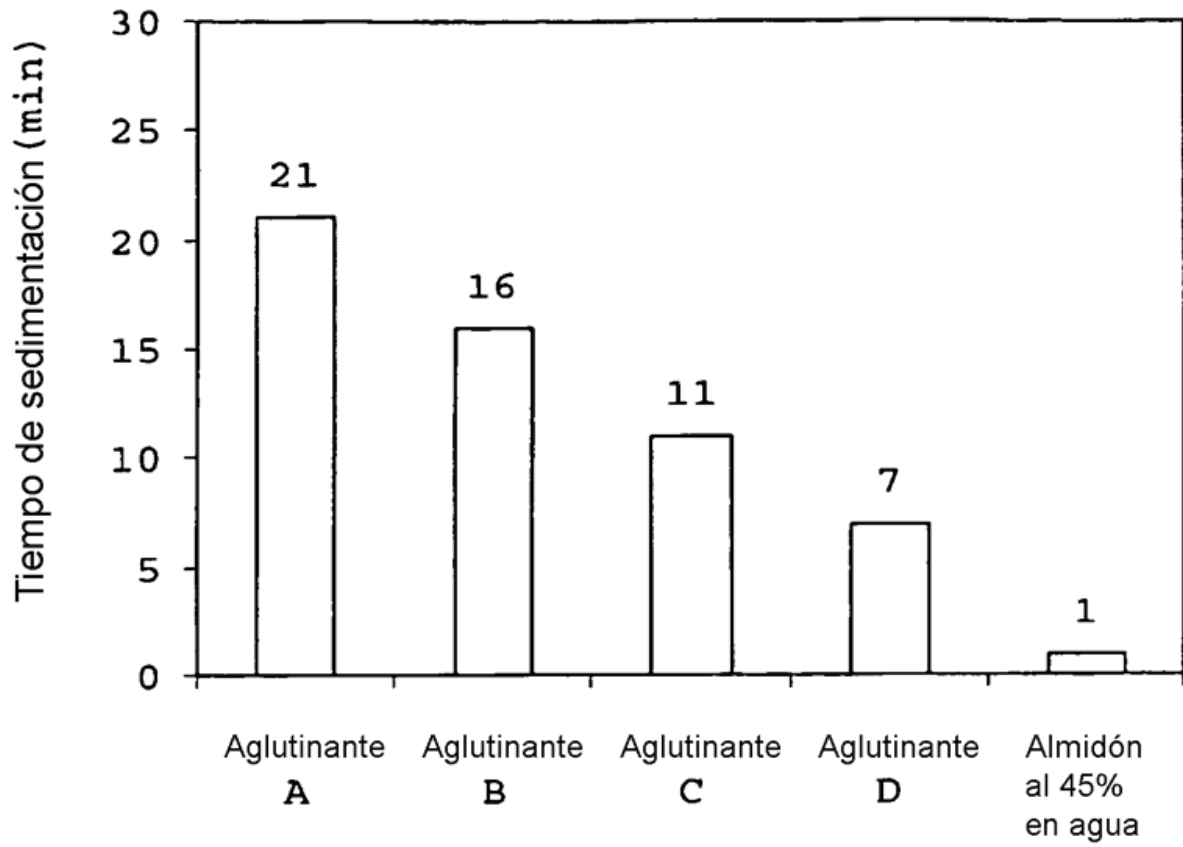


Figura 4

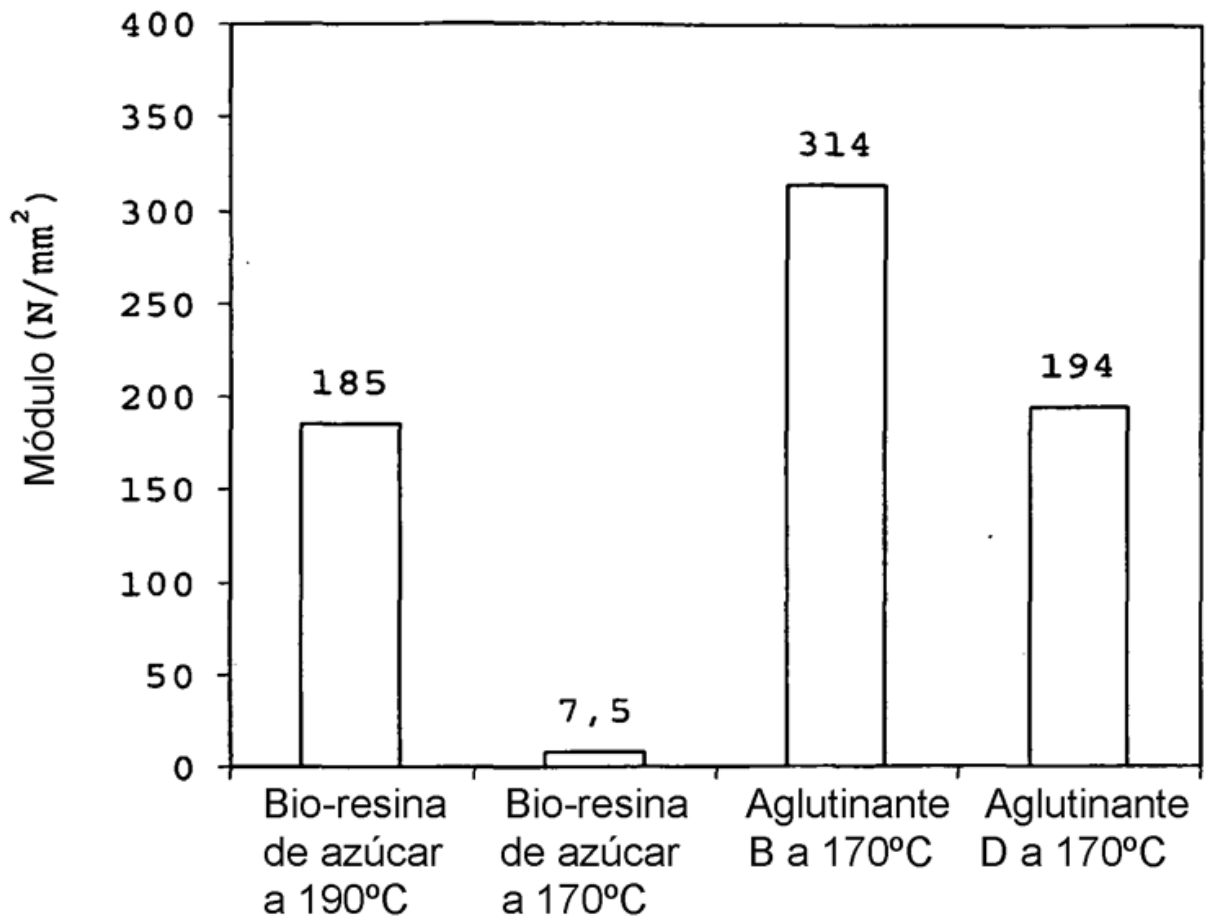


Figura 5

