

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 561**

51 Int. Cl.:

C08L 3/02 (2006.01)

C09J 103/02 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2014** **E 14162331 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016** **EP 2924071**

54 Título: **Dispersión de resina exenta de formaldehído, endurecible y mejorada con viscosidad reducida y productos de lana mineral producidos con ella**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MARÍA MERCEDES, CASTRO CABADO y
ARTURO LUÍS, CASADO DOMÍNGUEZ

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 612 561 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

Dispersión de resina exenta de formaldehído, endurecible y mejorada con viscosidad reducida y productos de lana mineral producidos con ella

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a dispersiones de resina exenta de formaldehído endurecible mejorada para la fabricación de productos de fibra mineral, tales como productos aislantes de lana mineral. La resina endurecible ha reducido la viscosidad y comprende una dispersión acuosa de a) un almidón nativo insoluble en agua, b) un polímero policarboxílico, y c) un compuesto ácido policarboxílico no polimérico, en la que la cantidad de polímero policarboxílico comprendida en la resina oscila entre 2 y 45 % en peso en relación a la suma de los pesos de los componentes a), b) y c).

10

15 **Antecedentes**

Los productos de lana mineral son ampliamente utilizados para el aislamiento térmico y acústico de las diferentes partes de edificios, medios de transporte, u otros aparatos, así como para la protección contra incendios. Los materiales de lana mineral son masas de fibras minerales entrelazadas principalmente al azar con diferentes longitudes y suelen unirse por un aglutinante a base de resina. Vidrio, piedra o escoria son los tres tipos de materiales minerales más empleados comúnmente. La lana mineral está formada por una intrincada red de fibras que pueden estar adheridas en sus puntos de cruce por diferentes medios, por ejemplo, mediante el uso de un aglutinante endurecido. Los procesos de producción de productos de lana mineral son bien conocidos en la materia, y habitualmente comprenden las etapas de fusión del material mineral a una temperatura adecuada, formación de fibras de la mezcla fundida en finas fibras, aplicación (por ejemplo, pulverización) de una composición aglutinante a las fibras individuales, recogida de las fibras y formación de un vellón primario en una cinta foraminosa, densificación del vellón, y endurecimiento del aglutinante a temperaturas elevadas. La estera endurecida se corta después al tamaño deseado con un dispositivo de corte transversal y de bordes y, opcionalmente, se enrolla, antes de que se empaquete para su transporte.

20

25

30

El tipo y la cantidad de aglutinante utilizados para unir las fibras en la lana mineral desempeñan un importante papel en las propiedades finales de la lana mineral producida. Se han descrito en la materia diversos sistemas aglutinantes, incluyendo los aglutinantes a base de resinas de melamina-urea-formaldehído, resinas a base de furano, y otras, aunque durante mucho tiempo han resultado preferentes los aglutinantes a base de resina de fenol-formaldehído, debido a su buen rendimiento y atractivo bajo costo.

35

Las inquietudes desde el punto de vista ambiental y toxicológico relacionadas con el formaldehído emitido por los productos fabricados con aglutinantes a base de resina de fenol-formaldehído han dado lugar, no obstante, a un movimiento en la industria de la lana mineral para reducir o eliminar completamente el uso de dichas resinas, o para reducir la cantidad de formaldehído en exceso que contienen.

40

A este respecto, se han descrito en la materia diferentes resinas exentas de formaldehído, que se reivindican para reducir las emisiones de formaldehído a cero. Algunos ejemplos ilustrativos de estas resinas alternativas son a) resinas basadas en la reacción de esterificación entre polímeros carboxilados (por ejemplo, copolímeros acrílicos) y alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular, como las resinas descritas en los documentos EP0583086B1 y US6071994A; b) resinas que utilizan materiales de carbohidratos renovables reaccionados con un poliácido de bajo peso molecular como un reticulante, por ejemplo, las descritas en el documento US20100282996A1; y c) resinas basadas en la reacción de Maillard entre un azúcar reductor, un precursor ácido y una fuente de nitrógeno, como por ejemplo las descritas en el documento WO200919232A.

45

50

El almidón y sus derivados, debido a su gran disponibilidad a un coste reducido, también se han estudiado como el componente renovable para las composiciones aglutinantes a base de resina exenta de formaldehído. Las resinas a base de almidón endurecibles han aprovechado el hecho de que el almidón tiene un gran número de grupos hidroxilo distribuidos a lo largo de sus cadenas polisacáridas que podrían participar potencialmente en las reacciones de endurecimiento. Por ejemplo, estos grupos hidroxilo han sido objeto de reacciones de reticulación de almidón con grupos carboxílicos de poliácidos orgánicos. Los poliácidos orgánicos adecuados pueden ser ácidos policarboxílicos poliméricos (especialmente ácido poliacrílico y sus derivados) y/o ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular (por ejemplo, ácido cítrico) como se describe en los documentos EP0911361B1, US20090275699A1 y WO2008053332A1.

55

60

El almidón nativo es un tipo específico de almidón particularmente interesante desde una perspectiva industrial debido a su amplia disponibilidad, precio reducido, fácil manejo y estabilidad durante un largo almacenamiento. El almidón nativo no requiere ser modificado de antemano químicamente, o por otros medios, para su uso. Una propiedad específica que hace que el uso del almidón nativo sea atractivo para las resinas exentas de formaldehído endurecibles, que se van a utilizar como base para aglutinantes de productos de lana mineral, es su mayor resistencia a la degradación en condiciones de humedad en comparación con los almidones modificados, derivados

65

de almidón (por ejemplo, dextrinas) y otros sacáridos, traduciendo al final en una mejor resistencia a las influencias climatológicas y en un mejor comportamiento de envejecimiento de los productos de lana mineral adheridos. Esto, se debe en parte, al peso molecular ultra-alto del almidón nativo y a su estructura granular. No obstante, el almidón nativo presenta varios inconvenientes que han dificultado su uso en este tipo de aplicaciones, como la baja solubilidad en agua fría o la inestabilidad de sus dispersiones, así como la alta viscosidad de las soluciones obtenidas después de la solubilización (por ejemplo, tras la gelatinización, hidrólisis, etc.).

Recientemente el solicitante ha descrito (número de solicitud PCT/EP2013/063660) que una composición aglutinante endurecible que comprende un almidón nativo insoluble en agua y un componente de polímero policarboxílico puede prepararse en forma de dispersiones en agua. Las composiciones aglutinantes preparadas de esta manera pueden pulverizarse sobre las fibras minerales y endurecerse para la fabricación de productos de lana mineral. No obstante, este sistema aglutinante tiene algunas limitaciones.

Un aspecto negativo particular de estas resinas y aglutinantes está relacionado con la viscosidad de las dispersiones obtenidas. En general, cuando se utilizan resinas en aglutinantes de lana mineral, se desea que su viscosidad sea lo más baja posible. La baja viscosidad, además de facilitar el manejo de la resina, por ejemplo, por bombeo, mezclado, etc., también tiene un efecto en las propiedades de los productos de lana mineral obtenidos después del endurecimiento. Por consiguiente, por ejemplo, una baja viscosidad permite una mejor penetración del aglutinante pulverizado en el fieltro de formación de fibras minerales, y asegura la homogeneidad requerida de la distribución del aglutinante sobre las fibras individuales y en el grosor de la estera de lana mineral.

Aún más importante, una menor viscosidad de la resina mejora la distribución del aglutinante preferentemente en los puntos de cruce entre las fibras que forman la estera de lana mineral, lo que se traduce en una mejor recuperación del grosor del vellón principal no endurecido en la cinta foraminosa, y en mejores propiedades mecánicas del producto de lana mineral obtenido después del endurecimiento. Cuando las fibras individuales están recubiertas con aglutinante, por ejemplo, mediante la técnica de pulverización, estas fibras se forman a partir de una fusión de mineral por una desfibadora, y aún están calientes. El calor restante de las fibras produce una rápida evaporación del agua contenida en la mezcla aglutinante, aumentando su contenido de materias sólidas, y aumentando con ello drásticamente la viscosidad de la composición aglutinante sobre las fibras. Por consiguiente, en esta situación, cuanto mayor sea la contribución de la viscosidad de la resina, menor será la movilidad del aglutinante hacia los puntos de cruce entre las fibras de la estera.

Por las razones expuestas anteriormente, las resinas de fenol-formaldehído utilizadas ampliamente y con éxito en aglutinantes para la fabricación de productos de lana mineral tienen favorablemente una viscosidad muy inferior a 50 mPas, por lo general, inferior a 20 mPas, cuando se miden en un contenido de materias sólidas del 45-55 % en peso.

En cuanto a las resinas en forma de dispersión descritas en la solicitud de patente número PCT/EP2013/063660, la viscosidad de la dispersión se aumenta cuando se aumenta la proporción del polímero policarboxílico, por ejemplo, resina acrílica, debido al hecho de que estos polímeros son generalmente compuestos solubles en agua de alto peso molecular. Por otra parte, cuando se reduce el contenido relativo de polímero policarboxílico, en particular, inferior al 45 % en peso, por ejemplo para obtener una baja viscosidad, las propiedades adhesivas mecánicas del aglutinante endurecido se ven perjudicialmente afectadas. Como consecuencia, en este sistema de resina, tiene que alcanzarse un punto intermedio entre las composiciones que dan una menor viscosidad y las composiciones que producen propiedades adhesivas mecánicas potenciadas.

A partir de lo anterior, es evidente que aún son necesarias composiciones aglutinantes exentas de formaldehído endurecibles mejoradas para la fabricación de productos de lana mineral, en particular, aglutinantes que se basan en resinas en forma de dispersiones que comprenden almidón nativo insoluble en agua, que superan las limitaciones y los aspectos negativos de este tipo de resinas conocidas previamente en la materia, y que tienen opcionalmente una mayor sostenibilidad ambiental y/o son más económicos.

Los inventores hallaron de forma sorprendente que las resinas y aglutinantes muy útiles en forma de dispersiones que comprenden almidón nativo insoluble en agua pueden obtenerse por la presente invención, muestran una viscosidad reducida, y en los cuales las propiedades adhesivas mecánicas obtenidas después del endurecimiento no se ven perjudicialmente afectadas e incluso se mejoran significativamente.

Descripción de la invención

En vista de lo anterior, la invención se dirige para superar los problemas y limitaciones de los enfoques conocidos previamente y desarrollar una resina endurecible exenta de formaldehído mejorada de acuerdo con las reivindicaciones. La resina de la invención muestra una viscosidad reducida, una resistencia adhesiva mecánica mejorada, y es muy adecuada para la preparación de un aglutinante para la fabricación de lana mineral. La invención también hace referencia a un método de preparación de una resina endurecible mejorada y lana mineral mejorada fabricada mediante el uso de la resina de la invención.

5 En una primera realización de la presente invención, se proporciona una resina endurecible en forma de una dispersión acuosa, que comprende los componentes a), b) y c), en la que a) es un almidón nativo insoluble en agua, b) es un polímero policarboxílico, y c) es un compuesto ácido policarboxílico no polimérico, y en la que la cantidad de polímero policarboxílico (b) comprendida en la resina oscila entre 2 y 45 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los componentes a), b) y c).

10 Las resinas preferentes de la invención comprenden según el polímero policarboxílico al menos un homopolímero, al menos un copolímero o mezclas de los mismos. El homopolímero y/o el copolímero comprenden al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, o sales de los mismos, o mezclas de los mismos, por molécula de polímero. El polímero policarboxílico tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 400 g/mol, normalmente en el intervalo de 500 a 10.000 g/mol, preferentemente de 600 g/mol a 2.000 g/mol. Más preferentemente, el polímero policarboxílico comprende al menos un polímero formado por polimerización por adición de monómeros insaturados de etileno, que contiene 10 a 100 % en moles de unidades de repetición polimerizadas de ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico o sales de los mismos, o mezclas de los mismos.

15 En realizaciones de la invención, la resina comprende adicionalmente un poliol de peso molecular inferior a 1.000 g/mol, más preferentemente inferior a 500 g/mol.

20 La resina de la invención puede comprender adicionalmente un catalizador de esterificación.

Convenientemente, el polímero policarboxílico de la invención puede estar formado por una premezcla de resina de polímero policarboxílico que comprende un polímero policarboxílico, un poliol de peso molecular inferior a 1.000 g/mol, preferentemente inferior a 500 g/mol y un catalizador de esterificación.

25 En las realizaciones, la cantidad de polímero policarboxílico oscila entre 2-45 % en peso, preferentemente entre 5-30 % en peso y más preferentemente entre 10-25 % en peso, en relación a la suma de los pesos de almidón natural, polímero policarboxílico y componentes del compuesto ácido policarboxílico no polimérico.

30 En las realizaciones, la cantidad de compuesto ácido policarboxílico no polimérico oscila entre 5-50 % en peso, preferentemente entre 10-40 % en peso y más preferentemente entre 15-30 % en peso, en relación a la suma de los pesos de almidón natural, polímero policarboxílico y componentes de compuesto ácido policarboxílico no polimérico.

35 La cantidad de almidón nativo, en las realizaciones, oscila entre 40-85 % en peso, preferentemente entre 45-75 % en peso y más preferentemente entre 50-70 % en peso, en relación a la suma de los pesos de almidón natural, polímero policarboxílico y componentes de compuesto ácido policarboxílico no polimérico.

40 En realizaciones preferentes de la invención, la cantidad de almidón nativo oscila entre 40-85 % en peso, la cantidad de polímero policarboxílico oscila entre 2-45 %, y la cantidad de compuesto ácido policarboxílico no polimérico oscila entre 5-50 % en peso, todas las cantidades en relación a la suma de los pesos de los tres componentes. También preferentemente, la cantidad de almidón nativo en la resina oscila entre 45-75 % en peso, la cantidad de polímero policarboxílico oscila entre 5-30 % en peso, y la cantidad de compuesto ácido policarboxílico no polimérico oscila entre 10-40 % en peso, en relación con la suma de los pesos de los tres componentes. Más preferentemente, la cantidad de almidón nativo en la resina oscila entre 50-70 % en peso, la cantidad de polímero policarboxílico oscila entre 10-25 % en peso, y la cantidad de compuesto ácido policarboxílico no polimérico oscila entre 15-30 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los tres componentes.

45 A través de la presente descripción y en las reivindicaciones, los porcentajes en peso dados de los tres componentes, almidón nativo, polímero policarboxílico y compuestos ácido policarboxílico no polimérico, se indican para los compuestos como tales, en su forma pura, excluyendo cualquier impureza, agua o disolventes que pudieran contener, por ejemplo, en sus formas comercialmente disponibles.

50 En realizaciones adicionales de la invención, el compuesto ácido policarboxílico no polimérico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido cítrico, ácido maleico, ácido succínico y ácido tartárico, sus anhídridos correspondientes, sales de los mismos, y mezclas de los mismos. Preferentemente, el compuesto ácido policarboxílico no polimérico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido cítrico, sales de citrato (por ejemplo, sales metálicas o de citrato de amonio), ácido maleico, sales de maleato, anhídrido maleico, y mezclas de los mismos.

60 La invención también se refiere a resinas de acuerdo con cualquiera de las realizaciones previas, en las que el almidón nativo tiene una parte soluble en agua a 20 °C inferior a 0,15 g por 100 g de agua.

Otro aspecto de la presente invención es proporcionar un método para la fabricación de la resina de la invención.

65 En otra realización de la invención, se proporciona un aglutinante acuoso exento de formaldehído para lana mineral que comprende la resina endurecible de las realizaciones de la invención.

La invención también se refiere a los productos de lana mineral fabricados utilizando la resina de la invención.

De este modo, la invención también cubre un producto de lana mineral que comprende fibras minerales y un aglutinante endurecido, en el que el aglutinante endurecido se obtiene por endurecimiento a $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de una composición que comprende una resina de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores.

Los aglutinantes de gran utilidad para lana mineral pueden obtenerse a partir de las resinas de la invención, que muestran propiedades adecuadas para la aplicación en la fabricación de lana mineral, en particular, una viscosidad reducida, así como una excelente estabilidad de la dispersión. Además, las dispersiones de resina pueden diluirse convenientemente con grandes cantidades de agua para obtener un contenido bajo de materias sólidas requerido para la aplicación como aglutinante.

En comparación con las resinas y aglutinantes previos que comprenden dispersiones de almidón natural y polímeros policarboxílicos descritos en la materia, los inventores descubrieron sorprendentemente que las resinas y aglutinantes de gran utilidad pueden obtenerse por medio de las realizaciones descritas en la presente memoria, que tienen una viscosidad reducida, sin comprometer la estabilidad de las dispersiones de resina formadas y sin verse afectados perjudicialmente, y en la mayoría de los casos, incluso mejorando las propiedades mecánicas de la adhesión obtenida con las resinas y/o aglutinantes endurecidos.

Otro hallazgo sorprendente es que cuando una parte del polímero policarboxílico se reemplaza con un compuesto ácido policarboxílico no polimérico, el mantenimiento de la cantidad relativa de almidón nativo, la resistencia adhesiva mecánica obtenida después del endurecimiento de las dispersiones de resina no sólo no se disminuye, sino que puede mejorarse de manera significativa.

Las resinas y los aglutinantes de la invención también pueden endurecerse a una velocidad suficiente a temperaturas de endurecimiento habitualmente empleadas en los hornos de polimerización industriales para lana mineral. Una ventaja adicional de las resinas y/o aglutinantes de la invención es que no pierden sustancialmente masa debido a la degradación térmica durante el curado, lo que se expresó en una alta eficacia del aglutinante. La cantidad relativamente baja de polímero policarboxílico puede traducirse adicionalmente en un mayor contenido de componentes renovables de base biológica en la resina (por ejemplo, cuando el polímero policarboxílico es un polímero acrílico obtenido a partir de petróleo y el compuesto ácido policarboxílico no polimérico es ácido cítrico u otro compuesto de origen natural). Otra consecuencia de la cantidad relativamente baja de polímero policarboxílico, este es habitualmente el componente más costoso, es que las resinas de la invención pueden ser más económicas.

Los aglutinantes de la invención tienen la ventaja adicional de que no muestran pegajosidad en las diferentes partes de la línea de fabricación, antes o después del endurecimiento. Además, la materia sólida recuperada como residuos aglutinantes en el agua de proceso durante la fabricación de lana mineral puede reciclarse en su mayoría y añadirse como parte de nuevos lotes aglutinantes.

Los inventores descubrieron asimismo que utilizando la resina y el aglutinante de la invención, el producto de lana mineral adhesivo obtenido después del endurecimiento también ha potenciado la resistencia a las influencias climatológicas (reducción del deterioro de las propiedades mecánicas durante el envejecimiento en condiciones de humedad ambiental), si se compara con los sistemas de resina que se han descrito previamente que tienen una cantidad relativa similar de polímero policarboxílico. Dicha mejora no se había previsto.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación gráfica de los valores de viscosidad obtenidos a partir de las resinas de los ejemplos 1-10. Los ejemplos 2-10 son ejemplos de la invención, mientras que el ejemplo 1 es un ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención.

La Figura 2 es una representación gráfica de los valores de resistencia adhesiva (carga máxima) obtenidos con las resinas de los ejemplos 1-10. Los ejemplos 2-10 son ejemplos de la invención, mientras que el ejemplo 1 es un ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención.

La Figura 3 es una representación gráfica de los valores de resistencia adhesiva (carga máxima) obtenidos con las resinas de los ejemplos 11-15. Los ejemplos 12-15 son ejemplos de la invención, mientras que el ejemplo 11 es un ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención.

La Figura 4 es una comparación gráfica de los valores de resistencia adhesiva (carga máxima) obtenidos con las resinas de los ejemplos 4, 9 y 11. Los ejemplos 4 y 9 son ejemplos de la invención, mientras que el ejemplo 11 es un ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

De acuerdo con la presente invención, la resina exenta de formaldehído endurecible se encuentra en forma de dispersión en agua y comprende un almidón nativo insoluble en agua, un polímero policarboxílico, un compuesto ácido policarboxílico no polimérico, y opcionalmente aditivos.

En el contexto de la invención, exento de formaldehído, se utiliza en el sentido de indicar básicamente que no se contiene formaldehído o se libera de la resina o los aglutinantes endurecidos/no endurecidos.

La resina de la invención es endurecible, lo que significa que se somete a una reacción de fraguado (reacción de temple) cuando se calienta por encima de 100 °C en un horno de polimerización. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la resina de la invención se endurece por medio de la reacción de reticulación entre múltiples grupos carboxílicos del polímero policarboxílico y el compuesto ácido policarboxílico no polimérico, y múltiples grupos hidroxilo en las cadenas polisacáridas del almidón nativo. No obstante, otras reacciones de endurecimiento y/o mecanismos de fijación como las interacciones químicas/físicas (enlace de hidrógeno, atrapamiento físico, etc.) también podrían desempeñar un papel en el endurecimiento de la resina en el horno de polimerización.

Como consecuencia de la insolubilidad en agua del componente de almidón nativo, la resina exenta de formaldehído endurecible y el aglutinante de la invención se encuentran en forma de una dispersión acuosa. La expresión "dispersión acuosa", como se utiliza en la presente memoria, tiene el objeto de describir un sistema con una fase acuosa continua y una segunda fase de partículas dispersas en la fase acuosa. La fase acuosa comprende agua y podría comprender otros componentes solubles en agua, tales como sales, disolventes, etc. Resulta preferente que la dispersión acuosa comprenda al menos 40 % en peso de la fase acuosa.

A través de esta descripción, el término resina hace referencia a la mezcla acuosa de los componentes que formarán una red polimérica reticulada después del endurecimiento. La resina se almacena, por lo general, antes de su uso, aunque también podría utilizarse justo después de prepararse. El término aglutinante hace referencia a la mezcla acuosa de componentes que se aplica a las fibras en la fabricación de productos de lana mineral y, posteriormente, se endurece para producir la adhesión de las fibras a sus puntos de cruce. El aglutinante se prepara comúnmente *in situ*, lo que significa que el aglutinante se prepara en la planta de producción de lana mineral, normalmente de forma continua, en pocos minutos (1-5 minutos) antes de que se aplique a las fibras. En la mayoría de los casos, la resina se diluye en gran medida con agua dulce o agua de proceso y se mezcla con los aditivos de las líneas de fabricación de lana mineral a fin de preparar el aglutinante. Por aditivos se entiende las sustancias que son normalmente necesarias, bien para ayudar en la fabricación de productos de lana mineral, o bien para mejorar las propiedades de los productos fabricados. La resina se comprenderá como un componente en el aglutinante. En casos excepcionales, cuando no se utilizan aditivos, la resina y el aglutinante serán el mismo (excepto para el ajuste ocasional del contenido de materias sólidas).

El almidón nativo insoluble en agua es un componente de la resina de la invención. El almidón nativo es la forma de almidón que se origina en la naturaleza, por ejemplo, en plantas de patata, maíz, trigo y yuca de las que se obtiene. El almidón nativo, por lo tanto, no ha sido física, química o enzimáticamente modificado, dextrinizado o pregelatinizado. Como tal, el almidón nativo es un polisacárido de cadena larga compuesto de unidades de repetición de glucosa unidas por enlaces glicosídicos. El almidón nativo es insoluble en agua fría y etanol, y está presente en las plantas en forma de gránulos semi-cristalinos. En agua caliente, el almidón nativo se hincha, los gránulos se rompen, la estructura semi-cristalina se pierde, y las cadenas lineales de amilosa se lixivian parcialmente fuera de la estructura. Por consiguiente, existe una temperatura desde la cual el almidón nativo puede considerarse "solubilizado". Esta temperatura se conoce generalmente como temperatura de gelatinización, y es de aprox. 65 °C. Tan pronto como se inicie el proceso de gelatinización irreversible, se relaciona con un aumento permanente drástico en la viscosidad de la mezcla de agua que se mantiene incluso si la temperatura se reduce posteriormente.

Se encuentran dos componentes diferentes para formar almidones nativos, que se distinguen por su peso molecular y su estructura de cadena: 1) amilosa: cadenas lineales de polisacáridos con un peso molecular promedio en peso de aprox. 10^5 - 10^6 g/mol; y 2) amilopectina: cadenas ramificadas de polisacáridos con un peso molecular promedio en peso de aprox. 10^6 - 10^8 g/mol.

En función de la fuente de almidón nativo, la relación entre amilosa y amilopectina puede variar significativamente, hecho que al final afecta profundamente a las propiedades físicas y químicas de los almidones nativos. También se conoce el uso de mezclas de almidones nativos con diferente contenido de amilosa:amilopectina para obtener almidones nativos con las propiedades deseadas. El almidón nativo de la resina de la invención contiene preferentemente una relación en peso de amilosa:amilopectina comprendida entre 70:30-15:85, preferentemente entre 65:35-20:80, y aún más preferentemente entre 40:60-25:75. Esta relación puede conseguirse mediante la selección de la fuente vegetal apropiada de almidón nativo, o mezclando almidones nativos con diferentes contenidos de amilosa:amilopectina.

Los ejemplos no limitantes 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 convencional de Roquette o serie C*Gel® de Cargill.

5 Los almidones nativos insolubles en agua útiles para la invención están disponibles usualmente en forma de polvos blancos, que pueden contener pequeñas cantidades de componentes no carbohidratos. También podrían contener aproximadamente 10-15 % en peso de humedad. En la presente descripción, los valores de % en peso de almidón nativo se refieren al almidón nativo seco, excluyendo el contenido de humedad.

10 El tamaño de partículas preferente del almidón nativo es 10-60 µm.

La temperatura de gelatinización de los almidones nativos más adecuada para la invención oscila entre 65-85 °C.

15 El almidón natural utilizado en la resina de la invención es insoluble en agua. Con esto, se entiende que el almidón nativo tiene una parte soluble en agua a 20 °C inferior a 0,15 g por 100 g de agua. La parte soluble puede determinarse mediante la preparación de una dispersión de almidón natural en agua a 20 °C, filtrado de la mezcla a través de un filtro de papel de laboratorio convencional de aproximadamente una malla de 8 µm para obtener una solución transparente, secado de dicha solución transparente a 135 °C hasta obtener un residuo sólido seco. La parte soluble se determina como los gramos de residuo sólido en 100 g de solución transparente.

20 El polímero policarboxílico de realizaciones preferentes de la presente invención, comprende al menos un homopolímero, al menos un copolímero, o mezclas de los mismos. El polímero policarboxílico es polimérico, lo que significa que se forma vinculando entre sí un número de unidades de repetición monoméricas. El homopolímero y/o el copolímero comprenden al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, sales de los mismos, o mezclas de los mismos, por molécula de polímero. Preferentemente, el polímero policarboxílico comprende al menos 10 % en moles de unidades de repetición que llevan grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, sales de los mismos, o mezclas de los mismos. Más preferentemente, el polímero policarboxílico comprende al menos un polímero formado por polimerización por adición de monómeros insaturados de etileno, que contiene 10 a 100 % en moles de unidades de repetición polimerizadas de ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico o sus sales, o mezclas de los mismos. Resultan particularmente preferentes los polímeros de ácido poliacrílico y sales de los mismos resultantes de la neutralización parcial del polímero de ácido acrílico.

35 Los polímeros policarboxílicos pueden disolverse normalmente en agua por medios mecánicos a temperaturas de aproximadamente 10 a 50 °C. El polímero policarboxílico tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 400 g/mol, y puede variar de 400 g/mol a 500.000 g/mol. Más preferentemente, el Pm varía de 500 g/mol a 10.000 g/mol, y aún más preferentemente de 600 g/mol a 2.000 g/mol. Los ejemplos no limitantes de polímeros policarboxílicos útiles para la resina en la presente invención son Syntran® 8220 de Interpolymer, Craymul® 2154 de Cray Valley, o Acumer® 1000 de Dow Chemicals.

40 En una realización adicional de la presente invención, la resina comprende adicionalmente al menos un poliol de peso molecular inferior a 1.000 g/mol, y preferentemente inferior a 500 g/mol, tal como alcanopoliol (por ejemplo glicerol, etilenglicol, 1,3-propanodiol, trimetilolpropano, sorbitol, eritritol, y similares) o alcanolaminas (por ejemplo, trietanolamina, trimetanolamina, tripropanolamina, y similares). El poliol actúa como un agente para mejorar el grado de reticulación. Preferentemente, en la presente realización, se utiliza al menos un poliol en una concentración de 5-45 % en peso en relación a la cantidad de polímero policarboxílico.

50 En realizaciones preferentes, también se añade un catalizador a la resina con el fin de potenciar y/o acelerar el endurecimiento de la resina. Ejemplos típicos de catalizadores útiles son los catalizadores de esterificación que contienen fósforo, como sales de hipofosfito de metal alcalino, fosfitos de metales alcalinos, polifosfatos de metales alcalinos, y similares. Un catalizador preferente es hipofosfito de sodio. La concentración del catalizador en estas realizaciones es preferentemente superior a 0,1 % en peso e inferior a 2 % en peso en relación con el contenido total de materias sólidas de la resina.

55 Convenientemente, el polímero policarboxílico de la invención está formado por una premezcla de resina de polímero policarboxílico como la descrita en la materia (por ejemplo, en el documento EP0583086B1). Estas resinas de polímero policarboxílico disponibles comercialmente son las soluciones de agua que ya comprenden la combinación preferente de un polímero policarboxílico de los tipos que se han desvelado previamente, un poliol de bajo peso molecular (normalmente trietanolamina), y un catalizador de esterificación (por ejemplo, hipofosfito de sodio), así como otros modificadores (por ejemplo, modificadores del pH) en cantidades más pequeñas. Hay que comprender que los componentes de la resina de polímero policarboxílico se premezclan de antemano con la preparación de las resinas de la invención. Los ejemplos no limitantes de premezclas de resina policarboxílica útiles para la presente invención son Aquaset® BI700 de Dow Chemicals, Acrodur® DS3530 de BASF, o aglutinante Xiran® 204 de Polyscope.

65 La resina de la invención comprende un compuesto ácido policarboxílico no polimérico. La expresión compuesto ácido policarboxílico no polimérico, como se utiliza en la presente memoria, abarca los ácidos, cualquiera de sus

sales y cualquier precursor de los mismos, tal como anhídridos, así como las mezclas de los mismos. Diferentes al componente de polímero policarboxílico de la resina, los compuestos de ácido policarboxílico no polimérico son compuestos orgánicos formados por moléculas pequeñas, con un peso molecular < 400 g/mol, y no son poliméricos, lo que significa que no se forman vinculando entre sí un número de unidades de repetición monoméricas. El peso molecular del compuesto ácido policarboxílico no polimérico se indica como ácido libre. El término policarboxílico se entiende en la presente memoria como el compuesto que lleva más de una fracción carboxílica, al menos dos fracciones carboxílicas, más preferentemente al menos tres fracciones carboxílicas. Los precursores de ácido policarboxílico no polimérico se entienden en este caso como compuestos capaces de formar un ácido policarboxílico no polimérico en la mezcla de resina, en las condiciones presentes durante la preparación o el uso de la resina o el aglutinante de la invención, antes o durante el endurecimiento. Estas condiciones incluyen, por ejemplo, un aumento de la temperatura o variaciones del pH. Los ejemplos no limitantes de precursores de ácido policarboxílico no polimérico son anhídridos. A menos que se indique específicamente lo contrario, a través de la presente descripción y en las reivindicaciones, los porcentajes en peso de sales o precursores de ácido no polimérico se indican para la correspondiente forma ácida.

El compuesto ácido policarboxílico no polimérico particularmente preferente se selecciona entre el grupo que consiste en ácido cítrico, ácido maleico, ácido succínico y ácido tartárico, sus anhídridos correspondientes, sales de los mismos, y mezclas de los mismos. Las sales de ácido policarboxílico no polimérico preferentes son sales de sodio o sales de amonio.

Más preferentemente, el compuesto ácido policarboxílico no polimérico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido cítrico, sales de citrato (por ejemplo, sales metálicas o de amonio de citrato), ácido maleico, sales de maleato, y anhídrido maleico. Los inventores hallaron que el ácido cítrico es particularmente ventajoso, no sólo debido a su gran disponibilidad, precio bajo y origen natural, sino también por la reactividad potenciada de las resinas obtenidas.

El pH de la resina o el aglutinante de la invención puede ajustarse adecuadamente con modificadores del pH, incluyendo ácidos, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido clorhídrico, bases volátiles (por ejemplo, amoniaco, aminas) y bases no volátiles (por ejemplo, NaOH). En función de este valor de pH, los grupos carboxílicos contenidos en el polímero policarboxílico y el compuesto ácido policarboxílico no polimérico pueden neutralizarse parcialmente, formando las sales carboxílicas correspondientes (por ejemplo, sales de amonio y de sodio, respectivamente, para las bases a modo de ejemplo anteriores). Resulta preferente que el pH del aglutinante sea ácido, preferentemente inferior a 3, más preferentemente inferior a 2, para obtener un endurecimiento eficiente.

La solución acuosa de ácido clorhídrico se utiliza preferentemente como modificador del pH. Por consiguiente, en las realizaciones, la resina de la invención comprende además ácido clorhídrico. El HCl puede añadirse en forma de gas a la mezcla, como una solución de agua de diferentes concentraciones, o puede generarse *in situ* mediante reactivos que generan HCl cuando se combinan (por ejemplo, ácido sulfúrico combinado con cloruro de sodio). Resulta preferente añadir HCl como una solución de agua. La cantidad de HCl oscila preferentemente entre 4-15 % en peso, y más preferentemente entre 8-12 % en peso, en relación con el contenido total de materias sólidas de la resina. Los inventores descubrieron que la presencia de HCl mejora aún más las propiedades adhesivas mecánicas obtenidas con la resina de la invención endurecida, en particular, durante el envejecimiento.

El método para preparar la resina de la invención en una realización comprende las etapas de:

a) preparación de una dispersión de almidón nativo insoluble en agua en agua, y

b) puesta en contacto de la dispersión obtenida en la etapa (a) con una solución de agua del polímero policarboxílico y el compuesto ácido policarboxílico no polimérico, y, opcionalmente comprende además aditivos.

Con el fin de evitar la reacción y/o gelatinización prematura del almidón nativo, y producir una resina de acuerdo con la invención en forma de una dispersión de baja viscosidad, resulta preferente llevar a cabo todas las etapas de la preparación de la resina y el aglutinante a una temperatura inferior a 65 °C, preferentemente inferior a 50 °C y más preferentemente en un intervalo comprendido entre 10 °C y 40 °C. De acuerdo con un método particularmente preferente para llevar a cabo la invención, la temperatura durante la preparación de la resina o el aglutinante no se eleva por encima de la temperatura ambiente. En otras palabras, el objetivo de la presente invención es que el almidón nativo insoluble en agua contenido en la resina se aplique como tal de forma (no modificada) a las fibras minerales como parte de la composición de la dispersión aglutinante. Con esto se pretende que el aglutinante tenga suficiente baja viscosidad y fluidez para ser capaz de migrar a los puntos de cruce entre las fibras de la estera de lana mineral, antes de endurecerse. Ha de entenderse que la temperatura se eleva por encima de 100 °C en el horno de polimerización, después de que el aglutinante se haya preparado y aplicado a las fibras minerales.

Preferentemente, la etapa a) se realiza con agitación mecánica hasta obtener una dispersión homogénea.

La etapa de contacto b) se realiza preferentemente también con agitación mecánica. Resulta preferente llevar a cabo esta etapa b) en menos de 60 minutos, y más preferentemente entre 30 minutos.

El método para la preparación de la resina puede variar y no se limita a las realizaciones descritas en la presente memoria. Por ejemplo, el método puede comprender asimismo la etapa de dispersión del almidón nativo sólido directamente en la solución acuosa del polímero policarboxílico y el compuesto ácido policarboxílico no polimérico, que comprende también opcionalmente otros aditivos. En otra variante del método de la invención, el compuesto ácido policarboxílico no polimérico o los aditivos opcionales puede comprenderse en la dispersión de almidón nativo (o tanto en la dispersión de almidón nativo como en la solución de polímero policarboxílico) antes de que la solución de polímero policarboxílico se ponga en contacto con la dispersión de almidón nativo.

Las dispersiones de resina de acuerdo con las realizaciones se caracterizan por tener una viscosidad reducida. Esta viscosidad reducida es muy ventajosa para el uso en la fabricación de lana mineral, y es significativamente inferior a la viscosidad del polímero policarboxílico disuelto solo en agua con la misma concentración.

Las dispersiones de resina tienen además muy buena capacidad de dilución en agua y una buena estabilidad frente a la sedimentación (solo el almidón nativo tiene una pobre estabilidad en dispersión). Estas propiedades y otras hacen que las dispersiones de resina de la invención sean muy útiles para su aplicación a fibras minerales por pulverización en la fabricación de lana mineral.

En las realizaciones, la cantidad de polímero policarboxílico comprendida en la resina oscila entre 2 y 45 % en peso en relación a la suma de los pesos de almidón nativo, polímero policarboxílico y componentes de compuesto ácido policarboxílico no polimérico.

Las resinas de la invención comprenden al menos 2 % en peso de polímero policarboxílico, en relación con la suma de los pesos de almidón nativo, polímero policarboxílico y compuesto ácido policarboxílico no polimérico. Se considera que esta cantidad es necesaria para obtener buenas propiedades adhesivas mecánicas y estabilidad suficiente de la dispersión de resina. En ausencia de polímero policarboxílico, o cuando la cantidad sea inferior a 2 % en peso, la resistencia adhesiva mecánica lograda con el aglutinante a base de resina endurecida disminuye significativamente. Adicionalmente, las dispersiones preparadas con una concentración de polímero policarboxílico inferior a 2 % en peso experimentan tiempos de sedimentación más cortos.

Por otra parte, las resinas de la invención no comprenden más del 45 % en peso de polímero policarboxílico, en relación con la suma de los pesos de almidón nativo, polímero policarboxílico y compuesto ácido policarboxílico no polimérico. Cuando la cantidad de polímero policarboxílico es mayor que este valor, la viscosidad de la dispersión de resina aumenta indeseablemente.

Las cantidades de compuesto ácido policarboxílico no polimérico y de almidón nativo pueden variar independientemente unas de otras, e independientemente de la cantidad de polímero policarboxílico, siempre que la suma de los pesos de los tres componentes, almidón natural, polímero policarboxílico y compuesto ácido policarboxílico no polimérico sumen el 100 % en peso. Por consiguiente, la cantidad de polímero policarboxílico oscila entre 2-45 % en peso, preferentemente 5-30 % en peso y más preferentemente 10-25 % en peso, en relación a la suma de los pesos de almidón nativo, polímero policarboxílico y componentes de compuesto ácido policarboxílico no polimérico. La cantidad de ácido policarboxílico no polimérico puede oscilar entre 5-50 % en peso, preferentemente entre 10-40 % en peso y más preferentemente entre 15-30 % en peso, en relación a la suma de los pesos de almidón nativo, polímero policarboxílico y componentes del compuesto ácido policarboxílico no polimérico. La cantidad de almidón nativo puede oscilar entre 40-85 % en peso, preferentemente entre 45-75 % en peso y más preferentemente entre 50-70 % en peso, en relación a la suma de los pesos de almidón natural, polímero policarboxílico y componentes del compuesto ácido policarboxílico no polimérico.

Preferentemente, la cantidad de almidón natural oscila entre 40-85 % en peso, la cantidad de polímero policarboxílico oscila entre 2-45 % en peso, y la cantidad de compuesto ácido policarboxílico no polimérico oscila entre 5-50 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los tres componentes. Esto significa, que la suma de del % en peso de los tres valores de la concentración seleccionados entre los intervalos anteriores suma el 100 % en peso. También, preferentemente, la cantidad de almidón nativo en la resina oscila entre 45-75 % en peso, la cantidad de polímero policarboxílico oscila entre 5-30 % en peso, y la cantidad de compuesto ácido policarboxílico no polimérico oscila entre 10-40 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los tres componentes. Más preferentemente, la cantidad de almidón nativo en la resina oscila entre 50-70 % en peso, la cantidad de polímero policarboxílico oscila entre 10-25 % en peso, y la cantidad de compuesto ácido policarboxílico no polimérico oscila entre 15-30 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los tres componentes.

En el caso en el que el ácido cítrico y/o un precursor del mismo sea el compuesto ácido policarboxílico no polimérico, este ha resultado particularmente ventajoso cuando la cantidad de almidón nativo oscila entre 40-60 % en peso, la cantidad de polímero policarboxílico oscila entre 10-30 % en peso, y la cantidad de ácido cítrico y/o un precursor del mismo oscila entre 10-50 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los tres componentes.

En el caso en el que el anhídrido maleico sea el compuesto ácido policarboxílico no polimérico, este ha resultado particularmente ventajoso cuando la cantidad de almidón natural oscila entre 60-80 % en peso, la cantidad de polímero policarboxílico oscila entre 10-30 % en peso, y la cantidad de anhídrido maleico oscila entre 10-30 % en

peso, en relación a la suma de los pesos de los tres componentes.

5 Cuando la resina de la invención se utiliza en un aglutinante para la fabricación de lana mineral, el aglutinante puede prepararse mediante el ajuste del contenido de materias sólidas con agua hasta un intervalo preferente de 4 a 20 % en peso. Sin embargo, el contenido de materias sólidas de la dispersión de resina acuosa de la invención no está particularmente limitado, y depende de la aplicación prevista.

10 En una realización preferente, además de la dispersión de resina, otros aditivos descritos en la materia podrían incorporarse para la preparación de la composición aglutinante de la invención. Estos aditivos tienen por objeto ayudar en la fabricación de productos de lana mineral, o mejorar las propiedades de los productos fabricados. Los ejemplos no limitantes de dichos aditivos son agentes hidrofobizantes, tales como siliconas y polímeros de fluorocarbonos, agentes de extracción de polvo, tales como parafinas y aceites minerales, promotores de la adhesión, tales como alcoxisilanos, suavizantes de fibras, conservantes, colorantes y/o inhibidores de la corrosión, entre otros. La cantidad de estos aditivos opcionales en el aglutinante de la invención no excede el 20 % en peso y preferentemente no excede el 10 % en peso del contenido no acuoso total del aglutinante. En una realización adecuada, la composición aglutinante de la invención también puede comprender al menos una carga o un diluyente de resina, tal como urea, azúcares, melazas, lignosulfonatos o taninos. Los diluyentes de resina son compuestos añadidos a composiciones de resina para "diluir" la resina, reduciendo así el uso de resina y reduciendo el costo total de la resina, y que, hasta una cierta concentración, no deterioran inaceptablemente las propiedades de la resina final. La cantidad de carga opcional y/o diluyente de resina en el aglutinante de la invención no excede el 30 % en peso, y preferentemente no excede el 20 % en peso del contenido no acuoso total del aglutinante. A partir del momento en el que los aditivos aglutinantes se ponen en contacto con la resina hasta que el aglutinante se aplica a las fibras minerales oscila, por lo general, de 1 a 5 minutos. También es posible, de acuerdo con una realización, que estos aditivos, siempre que no comprometan la estabilidad, pueden estar ya incorporados en la dispersión de resina, antes de preparar el aglutinante. También resulta preferente que la cantidad total de aditivos opcionales más la carga o el diluyente de resina en el aglutinante de la invención no sea más del 30 % en peso del contenido no acuoso total del aglutinante, y aún más preferentemente no sea más del 20 % en peso.

30 Como se ha mencionado anteriormente, es objetivo de la presente invención que el almidón nativo insoluble en agua no se modifique antes de aplicar el aglutinante a las fibras minerales. Esto significa que el almidón nativo no se hidroliza, gelatiniza o dextriniza al menos hasta que el aglutinante se haya aplicado sobre las fibras minerales.

35 En las realizaciones, el aglutinante de la invención podría entonces aplicarse por pulverización a las fibras minerales individuales después de la formación de fibras, mientras que las fibras aún retienen algo de calor residual. Las fibras impregnadas se recogen en una cinta foraminosa en una cámara de formación, en la que se forma una estera primaria no endurecida. Una parte significativa del agua comprendida en el aglutinante se evapora en esta etapa. Debido a la composición específica de las resinas de la invención, la viscosidad de la resina de la invención y el aglutinante es particularmente baja. Esto permite, en primer lugar, que el aglutinante pueda ser distribuido de forma más homogénea sobre las fibras, y en segundo lugar, que pueda fluir de manera más eficaz a las intersecciones de las fibras en la estera antes de endurecerse. Esto produce productos de lana mineral con mejores propiedades.

45 El aglutinante se aplica preferentemente en una cantidad para producir un contenido aglutinante de materias sólidas en el producto final después del secado y endurecimiento entre 3-12 % en peso, con relación al peso del producto de lana mineral. Esta cantidad de aglutinante endurecido se mide como PPI (pérdida por ignición) de acuerdo con la norma ISO 29771:2008.

50 Después de haber impregnado las fibras y de formar la estera primaria, el aglutinante de la invención se endurece a temperaturas superiores a 100 °C, preferentemente a una temperatura comprendida entre 140-180 °C. El tiempo de endurecimiento oscila preferentemente entre 3-5 min. La estera de lana mineral endurecida se corta y se conforma luego con sus dimensiones finales, opcionalmente se enrolla, y se empaqueta. Las capas de revestimiento adicionales como papel, aluminio, velo de vidrio o mezclas de los mismos también podrían aplicarse a la lana mineral en función de su aplicación prevista.

55 Ventajosamente, se ha observado que, cuando se emplean los aglutinantes de la invención en la fabricación de productos de lana mineral, estos se pueden endurecer más rápido y a temperaturas reducidas en comparación con otros aglutinantes a base de carbohidratos diferentes al almidón nativo, y su pérdida de masa por la degradación térmica durante el endurecimiento también es menor, en realidad insignificante, mientras mantienen un color blanquecino.

60 Aún más importante, los productos de lana mineral adheridos con los aglutinantes de la invención muestran propiedades mecánicas similares o incluso mejoradas que los adheridos con sistemas aglutinantes de almidón natural que tienen cantidades relativas similares de polímero policarboxílico. Las resinas de la invención permiten limitar la cantidad relativa de polímero policarboxílico por debajo del 45 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los tres componentes de almidón nativo, polímero policarboxílico y compuestos ácido policarboxílico no polimérico, mejorando al mismo tiempo o, al menos, el mantenimiento del rendimiento mecánico de la adhesividad obtenida por el aglutinante endurecido.

En realizaciones de la invención, la resina endurecible en forma de una dispersión acuosa consiste en a) almidón nativo insoluble en agua, b) un polímero policarboxílico, y c) un compuesto ácido policarboxílico no polimérico, en la que la cantidad de polímero policarboxílico (b) comprendida en la resina oscila entre 2 y 45 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los componentes a), b) y c) como se ha descrito anteriormente, sin ningún componente adicional.

Las propiedades adhesivas mecánicas logradas con la resina endurecida se determinan mediante la medición de la carga máxima de las curvas de tensión-deformación medidas a partir de muestras de microesferas de vidrio unidas con las resinas endurecidas. En este método, 100 g de microesferas de vidrio con un diámetro medio de 200-300 micrómetros del proveedor "Abrasivos y Maquinaria S.A." se han mezclado completamente con 5 g de la dispersión de resina que tiene un contenido de materias sólidas del 25 % en peso. Después, la mezcla se vierte en moldes de acero inoxidable para producir especímenes con dimensiones de 81 mm x 22 mm x 7 mm. Los especímenes en los moldes se secan y se endurecen a 200 °C durante 25 minutos en un horno ventilado. Las curvas de tensión-deformación se obtienen sometiendo los especímenes a un estiramiento con un tensiómetro a una velocidad de tracción constante de 5 mm/min mientras se registra la fuerza de tracción aplicada al espécimen.

La viscosidad de las dispersiones de resina de las realizaciones de la invención se mide a 20 °C utilizando un viscosímetro Brookfield, husillo 1, 100 rpm. La viscosidad a la que se hace referencia en la presente descripción se basa en una concentración de resina que tiene un contenido de materias sólidas de 45 % en peso en agua.

Por lo tanto, la invención también se refiere a un producto de lana mineral mejorado que comprende fibras minerales y un aglutinante endurecido de acuerdo con las diferentes realizaciones de la invención descritas. De este modo, la lana mineral, en realizaciones de la invención, comprende fibras minerales y un aglutinante endurecido, el aglutinante endurecido se obtiene por endurecimiento a > 100 °C de una composición que comprende cualquiera de las realizaciones de resina previas, en particular, una composición que comprende a) un almidón nativo insoluble en agua, b) un polímero policarboxílico, y c) un compuesto ácido policarboxílico no polimérico, así como otros componentes y aditivos opcionales que se han descrito anteriormente, y en la que la cantidad de polímero policarboxílico (b) comprendida en la resina oscila entre 2 y 45 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los componentes a), b) y c). Más preferentemente, la cantidad de almidón nativo en la composición oscila entre 40-85 % en peso, la cantidad de polímero policarboxílico oscila entre 2-45 % en peso, y la cantidad de compuesto ácido policarboxílico no polimérico oscila entre 5-50 % en peso, todas las cantidades en relación a la suma de los pesos de los componentes a), b) y c).

Los productos de lana mineral de la invención pueden utilizarse por ejemplo en el aislamiento térmico y acústico de edificios, medios de transporte o aparatos, o para la protección contra incendios, así como para otras aplicaciones no aislantes.

Ejemplos

Los diferentes ejemplos de la invención y comparativos de resinas se describen en esta sección y se exponen en las Tablas 1 y 2. Estos ejemplos se incluyen para ayudar a describir la invención, pero no pretenden ser limitantes.

En la Tabla 1 y 2, las cantidades de almidón nativo, polímero policarboxílico y compuesto ácido policarboxílico no polimérico se dan como % en peso en relación a la suma de los pesos de los componentes de resina. Los valores de carga máxima (resistencia adhesiva mecánica) y la viscosidad de las dispersiones se miden de acuerdo con los métodos que se han descrito anteriormente. La pérdida por ignición (PPI), una medida del contenido de resina, en los especímenes preparados, oscila en el intervalo comprendido entre 3-4 % en peso.

Las materias primas utilizadas en los ejemplos son:

- almidón nativo: Maritena 120 suministrado por Syral
- polímero policarboxílico: premezcla de resina de ácido poliacrílico Aquaset BI700 suministrada por Dow Chemicals que contiene un catalizador de trietanolamina e hipofosfito de sodio.
- compuesto ácido policarboxílico no polimérico: ácido succínico Biosuccinium® suministrado por Helm Iberica; ácido cítrico, anhídrido maleico y ácido tartárico suministrados por Sigma Aldrich.

Las cantidades de cada componente y la cantidad de agua dependerán de la cantidad total de resina que se prepare y de la concentración de las materias primas seleccionadas. No obstante, el experto en la materia puede calcular estas cantidades con facilidad a partir de los porcentajes de las Tablas 1 y 2 para obtener dispersiones de resina con un contenido de materias sólidas final de 45 % en peso.

65

Las resinas se preparan a temperatura ambiente siguiendo este procedimiento general:

1) Un recipiente equipado con un agitador mecánico se carga con las cantidades calculadas de agua y ácido policarboxílico monomérico (ácido cítrico, ácido succínico, ácido tartárico o ácido maleico), y la mezcla se agita vigorosamente durante 10 minutos hasta obtener una solución homogénea y transparente.

2) Se añade la cantidad calculada de resina acrílica Aquaset BI 700 a la solución preparada en la etapa 1), se mantiene la agitación durante 15 minutos más para asegurar la mezcla homogénea.

3) A continuación, se añade lentamente la cantidad correspondiente de almidón nativo a la solución resultante de la etapa 2). Después de haber añadido el almidón nativo, la agitación se mantiene durante otros 20 minutos con el fin de asegurar una buena dispersión.

Las resinas obtenidas por este proceso se encuentran en forma de dispersiones acuosas, lechosas de baja viscosidad.

Ejemplos 1-10

Los ejemplos 2-10 son realizaciones de las resinas de la invención, mientras que el ejemplo 1 es un ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención. Todos ellos tienen en común que la cantidad de almidón nativo es del 50 % en peso en relación a la suma de los pesos de los componentes de resina.

La Figura 1 representa una comparación gráfica de la viscosidad, medida de acuerdo con el método que se ha descrito anteriormente, de los ejemplos 1-10. Se puede apreciar la reducción significativa de la viscosidad en las resinas de la invención en comparación con el ejemplo 1.

La Figura 2 representa una comparación gráfica de la resistencia adhesiva (carga máxima) obtenida como se ha descrito anteriormente a partir de las resinas de los ejemplos 1-10. En este caso, puede apreciarse que la resistencia adhesiva de las resinas de la invención (ejemplos 2-10) no sólo se mantienen, sino que en la mayoría de los casos mejoran en comparación con el ejemplo 1 no de acuerdo con la invención, y esto a pesar de que las resinas de la invención tienen una viscosidad reducida y una cantidad relativa reducida de polímero policarboxílico.

Ejemplos 11-15

Los ejemplos 12-15 son realizaciones de las resinas de la invención, mientras que el ejemplo 11 es un ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención. Todos ellos tienen en común que la cantidad de almidón nativo es del 70 % en peso en relación a la suma de los pesos de los componentes de resina.

La Figura 3 representa una comparación gráfica de la resistencia adhesiva (carga máxima) obtenida como se ha descrito anteriormente a partir de las resinas de los ejemplos 11-15. En este caso, puede apreciarse que la resistencia adhesiva de los aglutinantes según la invención no sólo no se disminuye, sino que en algunos casos mejora significativamente en comparación con el ejemplo 11. Estos resultados confirman el hallazgo inesperado de que el polímero policarboxílico puede reemplazarse con un compuesto ácido policarboxílico no polimérico, mientras se mantiene la cantidad relativa de almidón natural, sin afectar perjudicialmente a las propiedades adhesivas mecánicas obtenidas por la resina endurecida, e incluso las mejora significativamente.

Ejemplos 4, 9 y 11

Como se ha mencionado anteriormente, los ejemplos 4 y 9 son realizaciones de las resinas de la invención, mientras que el ejemplo 11 es un ejemplo comparativo no de acuerdo con la invención. Los tres ejemplos tienen en común que la cantidad relativa de polímero policarboxílico es de aproximadamente 30 % en peso en relación a la suma de los pesos de los componentes de resina.

La Figura 4 representa una comparación gráfica de la resistencia adhesiva (carga máxima) obtenida como se ha descrito anteriormente a partir de las resinas de estos ejemplos. En este caso, puede apreciarse que a pesar de que la cantidad de polímero policarboxílico sea similar, la resistencia adhesiva de las resinas de los ejemplos 4 y 9 es mucho mayor que la obtenida con la resina del ejemplo 11. Estos resultados confirman el hallazgo sorprendente de que en las resinas de la invención la cantidad relativa de polímero policarboxílico puede seleccionarse para ser relativamente baja, sin afectar perjudicialmente, incluso mejorando, la resistencia adhesiva mecánica obtenida con la resina después del endurecimiento.

TABLA 1:

Ejemplo	Almidón nativo (% en peso)	Polímero policarboxílico (% en peso)	Compuesto ácido policarboxílico no polimérico (% en peso)	Resistencia adhesiva (N)	Viscosidad (mPas)
1*	50,0	50,0	-	456	25
2	50,0	39,5	ácido cítrico 10,5	488	17

ES 2 612 561 T3

3	50,0	35,0	ácido cítrico 15,0	551	16
4	50,0	29,0	ácido cítrico 21,0	594	14
5	50,0	20,0	ácido cítrico 30,0	572	8
6	50,0	10,0	ácido cítrico 40,0	522	12
7	50,0	39,5	anhídrido maleico 10,5	538	16
8	50,0	35,0	anhídrido maleico 15,0	576	16
9	50,0	29,0	anhídrido maleico 21,0	463	14
10	50,0	2,0	anhídrido maleico 48,0	546	15
* Ejemplo comparativo					

TABLA 2:

Ejemplo	Almidón nativo (% en peso)	Polímero policarboxílico (% en peso)	Compuesto ácido policarboxílico no polimérico (% en peso)	Resistencia adhesiva (N)	Viscosidad (mPas)
11*	70,0	30,0	-	277	-
12	70,0	9,0	ácido cítrico 21,0	276	17
13	70,0	9,0	anhídrido maleico 21,0	491	14
14	70,0	9,0	ácido succínico 21,0	345	23
15	70,0	9,0	ácido tartárico 21,0	320	18
* Ejemplo comparativo					

REIVINDICACIONES

1. Una resina exenta de formaldehído endurecible en forma de una dispersión acuosa, que comprende los componentes a), b) y c), en la que:
- 5 a) es un almidón nativo insoluble en agua,
 b) es un polímero policarboxílico, y
 c) es un compuesto de ácido policarboxílico no polimérico, y
 en la que la cantidad de polímero policarboxílico (b) comprendida en la resina oscila entre el 2 y el 45 % en peso
 10 en relación a la suma de los pesos de los componentes a), b) y c).
2. La resina de la reivindicación 1, en la que la cantidad de polímero policarboxílico (b) oscila preferentemente entre el 5-30 % en peso y más preferentemente entre el 10-25 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los componentes a), b) y c).
- 15 3. La resina de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la cantidad de compuesto de ácido policarboxílico no polimérico (c) oscila entre el 5-50 % en peso, preferentemente entre el 10-40 % en peso y más preferentemente entre el 15-30 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los componentes a), b) y c).
- 20 4. La resina de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de almidón nativo (a) oscila entre el 40-85 % en peso, preferentemente entre el 45-75 % en peso y más preferentemente entre el 50-70 % en peso, en relación a la suma de los pesos de los componentes a), b) y c).
- 25 5. La resina de la reivindicación 1, en la que la cantidad de almidón nativo (a) oscila entre el 40-85 % en peso, la cantidad de polímero policarboxílico (b) oscila entre el 2-45 % en peso y la cantidad de compuesto de ácido policarboxílico no polimérico (c) oscila entre el 5-50 % en peso, refiriéndose todos los datos de cantidades a la suma de los pesos de los componentes a), b) y c).
- 30 6. La resina de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto de ácido policarboxílico no polimérico (c) se selecciona entre el grupo que consiste en ácido cítrico, ácido maleico, ácido succínico y ácido tartárico, sus anhídridos correspondientes, sales de los mismos y mezclas de los mismos.
- 35 7. La resina de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero policarboxílico (b) comprende un homopolímero, un copolímero o mezclas de los mismos, en donde el homopolímero y/o el copolímero comprenden al menos dos grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido, o sales de los mismos o mezclas de los mismos, por molécula de polímero.
- 40 8. La resina de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero policarboxílico (b) comprende un polímero formado por polimerización por adición de monómeros insaturados de etileno, que contiene del 10 al 100 % en moles de unidades de repetición polimerizadas de ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico o sales de los mismos, o mezclas de los mismos.
- 45 9. La resina de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente un poliol de peso molecular inferior a 1.000 g/mol, más preferentemente inferior a 500 g/mol.
- 50 10. La resina de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente un catalizador de esterificación.
- 55 11. La resina de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que el polímero policarboxílico (b) está formado por una premezcla de resina de polímero policarboxílico que comprende un polímero policarboxílico, un poliol de peso molecular inferior a 1.000 g/mol y un catalizador de esterificación.
- 60 12. La resina de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina comprende además ácido clorhídrico.
- 65 13. Un método de fabricación de la resina de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la preparación de una dispersión acuosa de almidón nativo insoluble en agua y la puesta en contacto del almidón nativo insoluble en agua con un polímero policarboxílico y con un compuesto de ácido policarboxílico no polimérico.
14. Un aglutinante acuoso exento de formaldehído para lana mineral que comprende la resina endurecible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-12, que comprende opcionalmente aditivos, cargas y/o diluyentes de resina, y con un contenido de materias sólidas del 4 al 20 % en peso.
15. Un producto de lana mineral que comprende fibras minerales y un aglutinante endurecido, en el que el aglutinante endurecido se obtiene por endurecimiento a > 100 °C de un aglutinante según la reivindicación 14.

FIGURA 1

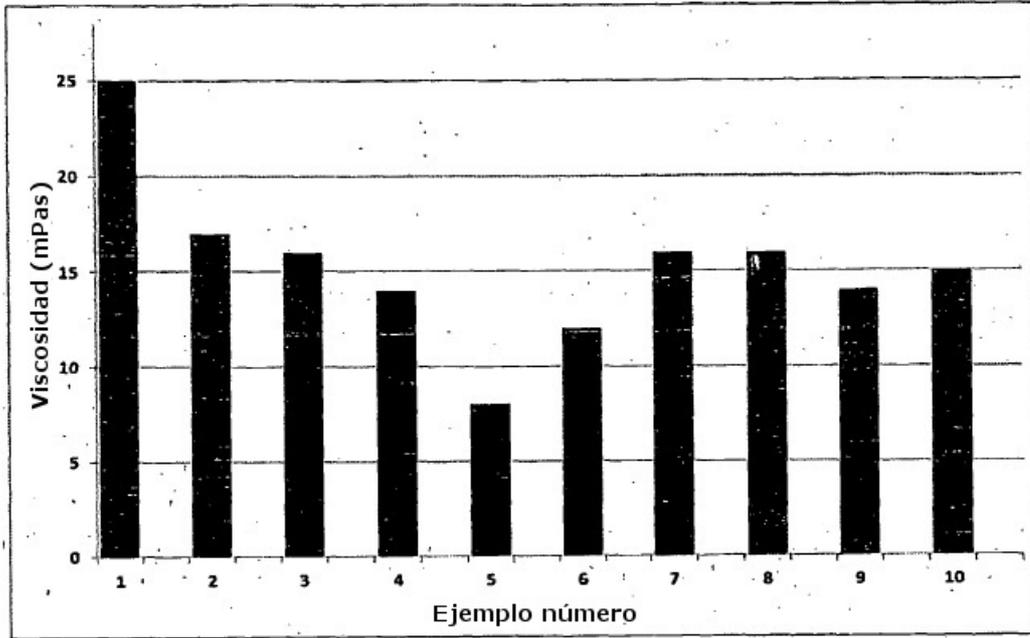


FIGURA 2

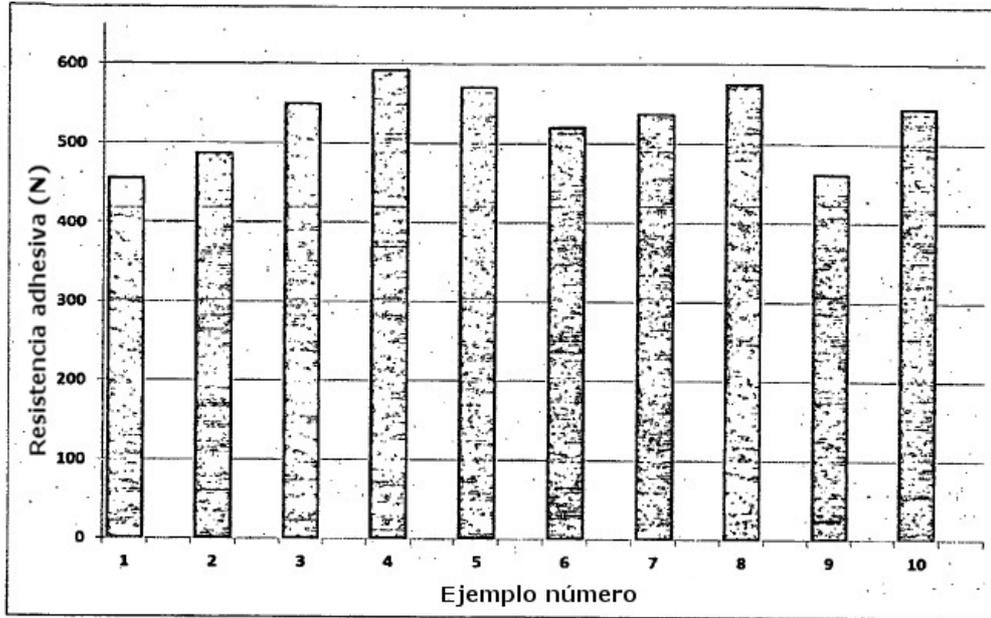


FIGURA 3

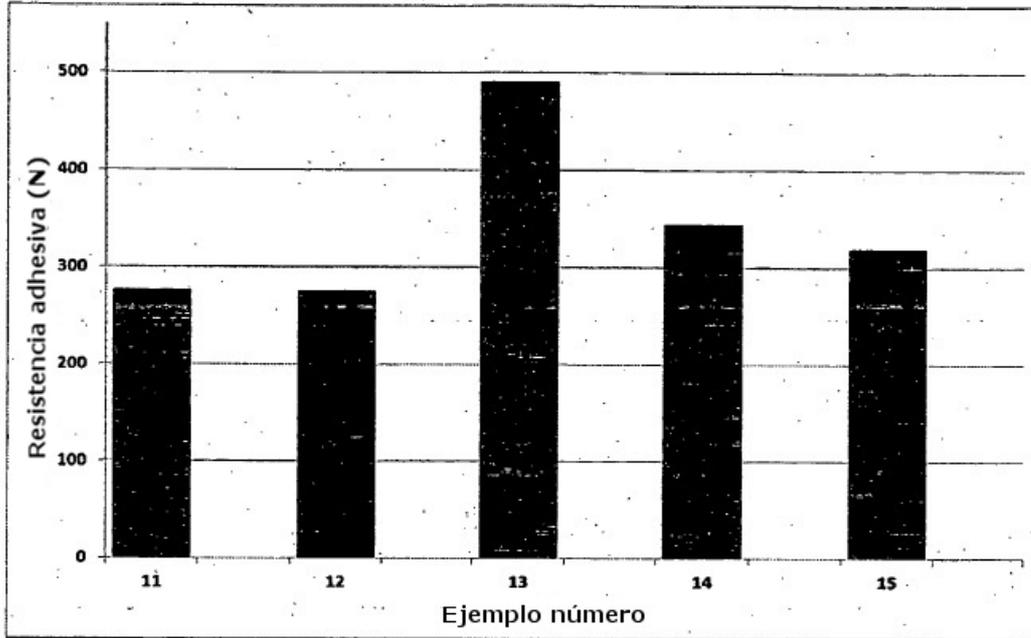


FIGURA 4

