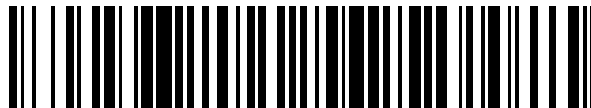


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 204**

51 Int. Cl.:

C03C 25/26 (2006.01)

C03C 25/34 (2006.01)

C08G 16/02 (2006.01)

C08G 8/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2009 PCT/FR2009/051923**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.04.2010 WO10040963**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2009 E 09755994 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2349944**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de productos de aislamiento a base de lana mineral y productos obtenidos**

30 Prioridad:

08.10.2008 FR 0856812

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

11.09.2017

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN ISOVER (100.0%)
18 Avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**JAFFRENNOU, BORIS;
DOUCE, JÉRÔME;
MENIVAL, HÉLÈNE y
PONS Y MOLL, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 632 204 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

Procedimiento de fabricación de productos de aislamiento a base de lana mineral y productos obtenidos

5 La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de productos de aislamiento térmico y/o acústico a base de lana mineral vinculada por una composición de encolado a base de una resina termoendurecible, en particular de tipo resol, encaminada a limitar las emisiones de formaldehído. El procedimiento se caracteriza porque comprende una etapa que consiste en aplicar un agente apto para reaccionar con el formaldehído elegido entre los compuestos de metileno(s) activo(s) sobre el producto de aislamiento, después de que la resina termoendurecible haya reticulado.

10 La invención se refiere también a los productos aislantes a base de fibras minerales obtenidos por dicho procedimiento de fabricación.

Los productos de aislamiento a base de lana mineral se pueden formar a partir de fibras obtenidas por distintos procedimientos, por ejemplo según la técnica conocida de fibrado centrífugo interno o externo.

15 La centrifugación interna consiste en introducir la materia en fusión (en general vidrio o una roca) en un dispositivo centrífugo que incluye una multitud de pequeños orificios, siendo la materia proyectada hacia la pared periférica del dispositivo bajo la acción de la fuerza centrífuga y se escapa bajo la forma de filamentos. A la salida del dispositivo centrífugo, los filamentos se estiran y se arrastran por una corriente gaseosa que tiene una temperatura y una velocidad elevadas, hacia un órgano receptor para formar una napa de fibras.

20 En cuanto a la centrifugación externa, consiste en verter la materia en fusión a la superficie periférica externa de órganos rotativos denominados rotores, de ahí dicha materia se expulsa bajo la acción de la fuerza centrífuga. Algunos medios de fibrado por corriente gaseosa y de recogida sobre un órgano de recepción están previstos también.

25 Para asegurar el montaje de las fibras entre sí y permitir a la napa tener cohesión, se proyecta sobre las fibras, a la salida del dispositivo centrífugo, una composición de encolado que contiene una resina termoendurecible. La napa de fibras revestidas del encolado se somete a un tratamiento térmico (a una temperatura generalmente superior a 100°C) con el fin de efectuar la policondensación de la resina y obtener así un producto de aislamiento térmico y/o acústico que tiene propiedades específicas, en particular, una estabilidad dimensional, una resistencia a la tracción, una recuperación del espesor después de la compresión y un color homogéneo.

30 La composición de encolado se pulveriza la mayoría de las veces sobre las fibras. De manera general, la composición de encolado contiene la resina (que se presenta habitualmente en forma de una solución acuosa), aditivos tales como urea, uno o varios silanos, un aceite mineral, amoníaco y un catalizador de policondensación, y agua.

35 Las resinas termoendurecibles que más corrientemente se utilizan son resinas fenólicas que pertenecen a la familia de los resoles. Estas resinas son muy solubles en agua, poseen una buena afinidad para las fibras minerales, en particular, de vidrio, permiten obtener las propiedades de elasticidad y de recuperación de espesor ya mencionadas para los productos de aislamiento, y son relativamente poco costosas.

Los resoles se obtienen por condensación de un compuesto fenólico y de un aldehído, en presencia de un catalizador básico con una relación molar aldehído/compuesto fenólico superior a 1 y en condiciones de reacción que permiten tener una tasa mínima de compuesto fenólico libre. Estos resoles contienen generalmente aldehído libre en cantidad que depende de la relación molar aldehído/compuesto fenólico utilizado.

40 Los resoles que más corrientemente se emplean son condensados de fenol y de formaldehído. Un inconveniente de estos resoles está asociado en particular a la presencia de formaldehído libre es susceptible de ser emitido a la atmósfera durante la fabricación del producto de aislamiento en la línea de producción y/o por el producto de aislamiento con el tiempo.

45 Para paliar este inconveniente, se conoce el hecho de añadir en el resol una cantidad suficiente de urea que reacciona con el formaldehído libre formando condensados urea-formaldehído (véase patente europea 0.148.050 A1). La resina obtenida contiene condensados de fenol-formaldehído y de urea-formaldehído, presenta una tasa de formaldehído libre y de fenol libre, expresada en peso total de líquido, inferior o igual a 3% y 0,5%, respectivamente.

50 Sin embargo, se constató que esta resina no es estable en las condiciones de temperatura a las cuales las fibras encoladas se someten para obtener la reticulación del resol: los condensados urea-formaldehído se degradan y liberan formaldehído y amoníaco, lo que aumenta la cantidad de gas indeseable que se debe tratar antes de su emisión en la atmósfera.

Se constató también que el formaldehído se puede liberar a partir del producto final durante su utilización como aislante térmico y/o acústico bajo el efecto de las variaciones térmicas e higrométricas vinculadas a los ciclos climáticos.

La solicitud de patente JP 2001-178805 describe la utilización de un agente atrapador de formaldehído elegido entre los compuestos que contienen grupos hidracidas, los compuestos que contienen grupos amino o imino y las ureas modificadas.

5 La solicitud de patente WO 2007/143462 describe también la utilización de agentes aptos para reaccionar con los formaldehídos tales como la urea, una resina melanina de bajas tasas de formaldehídos y el metabisulfito de sodio.

Desde hace varios años, la reglamentación en cuanto a emisiones indeseables se vuelve cada vez más severa y tiende a limitar, en particular, la cantidad de formaldehído que puede ser emitido por un producto de aislamiento térmico y/o acústico.

10 Alternativas varias fueron propuestas para sustituir a los resoles por resinas que no hacían intervenir formaldehído, por ejemplo las resinas epoxi y las resinas poliéster, en particular, obtenidas por reacción de alcohol polivinílico y de un poliácido, o de un poliácido acrílico y de un poliol. Sin embargo, estas resinas son muy costosas. Aparte de las resinas epoxi, estas resinas requieren por otro lado para su empleo unas instalaciones específicas que pueden resistir a la corrosión ácida (el pH de estas resinas es generalmente inferior a 4, o incluso 3), lo que implica un coste suplementario importante.

15 La presente invención tiene por objeto proponer un procedimiento de fabricación de un producto de aislamiento térmico y/o acústico, a base de lana mineral encolada con una resina termoendurecible, en particular de tipo resol, que permite limitar la cantidad de formaldehído que puede ser emitido por dicho producto de aislamiento.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento que no afecta sustancialmente a la calidad de los productos, en particular, las propiedades de aislamiento térmico y/o acústico y las propiedades mecánicas.

20 Otro objetivo de la invención es proponer un procedimiento que responde a las exigencias de una fabricación industrial, que sea fácil de emplear y no requiere modificaciones importantes de la línea de producción habitual.

25 Para alcanzar estos objetivos, la invención propone añadir al método de producción de lana mineral una etapa que consiste en aplicar una composición de un agente apto para reaccionar con el formaldehído elegido entre los compuestos de metileno(s) activo(s) sobre el producto aislante, después de que la resina termoendurecible haya reticulado.

Tal como ya se indica, la fabricación de productos de aislamiento térmico y/o acústico a base de lana mineral se conoce (véase, en particular, las patentes europeas EP-A-0189354 y EP-A-0519797).

30 De manera clásica, una línea de producción de lana de vidrio por centrifugación interna incluye una serie de dispositivos centrifugadores. Se tratan las fibras que se escapan bajo el efecto de la fuerza centrífuga con una composición de encolado y a continuación se recogen sobre órganos de recepción del tipo cinta transportadora con aspiración, las fibras procedente de cada dispositivo centrifugador que se deposita en napas sucesivas sobre la cinta transportadora que los lleva a continuación hasta una estufa provista de rodillos de conformado. El tratamiento térmico sufrido por el paso en la estufa permite secar, reticular y endurecer la composición de encolado. A la salida de la estufa, el producto de aislamiento constituido de fibras unidas por el encolado reticulado es secado y generalmente recortado en las dimensiones deseadas antes de ser embalado, por ejemplo, bajo la forma de uno o varios paneles o rodillos.

35 El procedimiento conforme a la presente invención incluye una etapa que consiste en aplicar una composición de un agente apto para reaccionar con el formaldehído elegido entre los compuestos de metileno(s) activo(s) tales como se definen en la reivindicación 1 sobre el producto de aislamiento, después de la reticulación del resol contenido en la composición de encolado.

40 El tratamiento del producto de aislamiento por la composición que contiene dicho agente se efectúa aguas abajo del dispositivo de tratamiento térmico, de tipo estufa, encaminado a obtener la reticulación de la composición de encolado.

45 Según un modo de realización preferido de la invención, especialmente ventajoso industrialmente, la aplicación de la composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído se efectúa en continuo en la línea de producción.

50 Aunque se prefiere aplicar la composición del agente apto para reaccionar con el formaldehído lo más tarde posible sobre el producto recortado, antes del embalaje, no se podría excluir que dicha composición pudiera aplicarse en recuperación sobre el producto terminado y esto, aunque eso impone una etapa suplementaria de secado al aire libre o por medios de calentamiento convenientes para eliminar el agua y el o los cosolvente(s) de la composición tal como se explica más adelante.

De manera ventajosa, la composición que contiene el agente apto para reaccionar con el formaldehído se aplica justo a la salida de la estufa mientras que el producto de aislamiento está aún caliente, es decir, a una temperatura del orden de 50 a 80°C, preferentemente 60 a 70°C. Esta manera de proceder es doblemente ventajosa: permite tratar el producto de aislamiento solamente en superficie permitiendo al mismo tiempo al agente apto para

reaccionar con el formaldehído penetrar en el producto sobre un espesor que puede variar de algunos mm a unos cms en función de la densidad del producto; permite un secado eficaz por eliminación rápida del agua y de o de los cosolventes aprovechando el calor contenido en el producto de aislamiento a la salida de la estufa.

5 La aplicación de la composición del agente apto para reaccionar con el formaldehído se puede hacer por cualquier medio conocido adaptado para la aplicación de líquidos, en particular, por pulverización y por revestimiento por cortina o por rodillo.

La aplicación se efectúa sobre la cara superior del producto de aislamiento que sale de la estufa, y cuando proceda sobre la cara inferior, ventajosamente por pulverización sobre la cara superior y por revestimiento con rodillo sobre la cara inferior.

10 La composición de encolado utilizable en el marco de la invención comprende una resina apta para reticular bajo el efecto del calor, en particular, un resol del tipo fenolformaldehído, preferentemente un resol tal como se describe en solicitudes WO-A-99/03906 y WO-A-01/96254, o un resol de tipo fenol-formaldehído-amina tal como se describe en las solicitudes WO-A-2008/043960 y WO-A-2008/043961.

15 La composición de encolado puede incluir urea en una cantidad que puede llegar hasta 50 partes de urea para 100 partes en peso seco de la mezcla constituida por la resina y la urea.

De manera general, la composición de encolado incluye por otro lado, los siguientes aditivos en las proporciones ponderales siguientes, expresadas en partes para 100 partes en peso seco de resina y cuando proceda de urea:

- 0 a 10 partes de un catalizador de policondensación, por ejemplo el sulfato de amonio, preferentemente menos de 7 partes,
- 20 - 0 a 2 partes de silano, en particular, un aminosilano,
- 0 a 20 partes de aceite, preferentemente 6 a 15 partes,
- 0 a 20 partes de amoníaco (solución a 20% en peso), preferentemente menos de 12 partes.

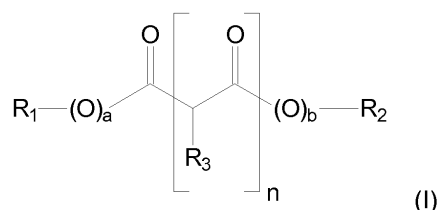
25 El papel de los aditivos se conoce y brevemente se recuerda: la urea permite ajustar el tiempo de gelificación de la composición de encolado con el fin de evitar eventuales problemas de pregelificación; el sulfato de amonio sirve de catalizador de policondensación (en la estufa en caliente) después de la pulverización de la composición de encolado sobre las fibras; el silano es un agente de acoplamiento entre las fibras y la resina, y desempeña también el papel de agente antienviejimiento; los aceites son agentes antipolvo e hidrófobos; el amoníaco desempeña, en frío, el papel de retardador de policondensación.

30 La composición de encolado se deposita sobre las fibras minerales a razón de 2 a 15% en peso seco del peso total de las fibras, preferentemente de 4 a 10%, en particular, del orden de 5%.

La temperatura de reticulación de la composición de encolado en el dispositivo de tratamiento térmico de tipo estufa está comprendida generalmente entre 75 y 300°C, preferentemente entre 100 y 250°C.

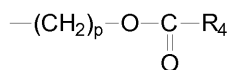
Se elige el agente apto para reaccionar con el formaldehído entre los compuestos de metileno(s) activo(s) que responden a las siguientes fórmulas:

35 ➤ **FORMULA (I)**



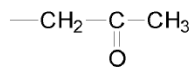
en la que:

- R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₂₀, preferentemente C₁-C₆, un radical amino o un radical de fórmula:

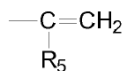


40

en la que R₄ representa un radical



o



5 donde R₅ = H o -CH₃

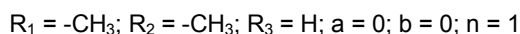
y p es un número entero que va de 1 a 6

- R₃ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₁₀, un radical fenilo o un átomo de halógeno
- a es igual a 0 ó 1
- b es igual a 0 ó 1

10 - n es igual a 1 ó 2

Los compuestos de fórmula (I) preferidos son:

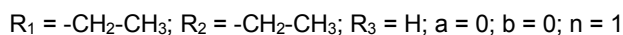
- 2,4-pentanodiona:



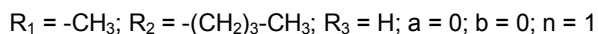
- 2,4-hexanodiona:

15 R₁ = -CH₂-CH₃; R₂ = -CH₃; R₃ = H; a = 0; b = 0; n = 1

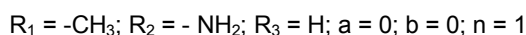
- 3,5-heptanodiona:



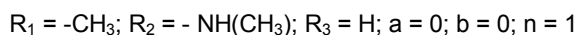
- 2,4-octanodiona:



20 - acetoacetamida:



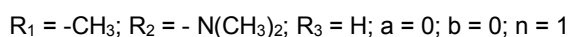
- N-monometilacetoacetamida:



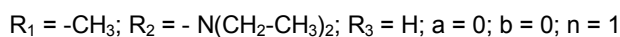
- N-monoetilacetoacetamida:

25 R₁ = -CH₃; R₂ = -NH(CH₂-CH₃); R₃ = H; a = 0; b = 0; n = 1

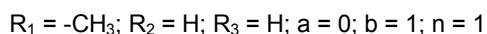
- N, N-dimetilacetoacetamida:



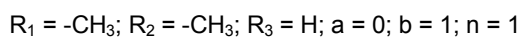
- N, N-dietilacetoacetamida:



30 - ácido acetoacético:



- metilacetoacetato:



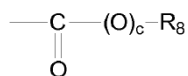
- etilacetoacetato:

35 R₁ = -CH₃; R₂ = -CH₂-CH₃; R₃ = H; a = 0; b = 1; n = 1

- n-propilacetoacetato:
 $R_1 = -\text{CH}_3; R_2 = -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3; R_3 = \text{H}; a = 0; b = 1; n = 1$
- iso-propilacetoacetato:
 $R_1 = -\text{CH}_3; R_2 = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2; R_3 = \text{H}; a = 0; b = 1; n = 1$
- 5 - iso-butilacetoacetato:
 $R_1 = -\text{CH}_3; R_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2; R_3 = \text{H}; a = 0; b = 1; n = 1$
- t-butilacetoacetato:
 $R_1 = -\text{CH}_3; R_2 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3; R_3 = \text{H}; a = 0; b = 1; n = 1$
- n-hexilacetoacetato:
 $R_1 = -\text{CH}_3; R_2 = -(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3; R_3 = \text{H}; a = 0; b = 1; n = 1$
- 10 - malonamida:
 $R_1 = -\text{NH}_2; R_2 = -\text{NH}_2; R_3 = \text{H}; a = 0; b = 0; n = 1$
- ácido malónico:
 $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{H}; R_3 = \text{H}; a = 1; b = 1; n = 1$
- 15 - dimetilmalonato:
 $R_1 = -\text{CH}_3; R_2 = -\text{CH}_3; R_3 = \text{H}; a = 1; b = 1; n = 1$
- dietilmalonato:
 $R_1 = -\text{CH}_2-\text{CH}_3; R_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_3; R_3 = \text{H}; a = 1; b = 1; n = 1$
- di-n-propilmalonato:
 $R_1 = -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3; R_2 = -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3; R_3 = \text{H}; a = 1; b = 1; n = 1$
- 20 - di-iso-propilmalonato:
 $R_1 = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2; R_2 = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2; R_3 = \text{H}; a = 1; b = 1; n = 1$
- di-n-butilmalonato:
 $R_1 = -(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3; R_2 = -(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3; R_3 = \text{H}; a = 1; b = 1; n = 1$
- 25 - ácido acetoadicarbóxico:
 $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{H}; R_3 = \text{H}; a = 1; b = 1; n = 2$
- dimetilacetoadicarbóxico:
 $R_1 = -\text{CH}_3; R_2 = -\text{CH}_3; R_3 = \text{H}; a = 1; b = 1; n = 2$
- 1,4-butanodioldiacetato:
 $R_1 = -\text{CH}_3; R_2 = -(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3; R_3 = \text{H}; a = 0; b = 1; n = 1$
- 30 - 1,6-hexanodioldiacetato:
 $R_1 = -\text{CH}_3; R_2 = -(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3; R_3 = \text{H}; a = 0; b = 1; n = 1$
- metacriloxietilacetoacetato:
 $R_1 = -\text{CH}_3; R_2 = -(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2; R_3 = \text{H}; a = 0; b = 1; n = 1.$
- 35 ➤ **FÓRMULA (II)**
 $R_6-\text{CHR}_7-\text{C}\equiv\text{N} \quad (\text{II})$

en la que

R₆ representa un radical ciano o un radical



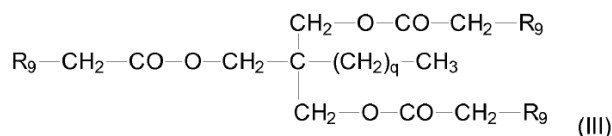
en la que:

- 5
- R₈ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₂₀, preferentemente C₁-C₆, o un radical amino
 - c es igual a 0 ó 1
 - R₇ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₁₀, un radical fenilo o un átomo de halógeno.

Los compuestos de fórmula (II) preferidos son:

- 10
- 2-metilcianoacetato:
R₆ = -CO-O-CH₃; R₇ = H
 - 2-etilcianoacetato:
R₆ = -CO-O-CH₂-CH₃; R₇ = H
 - 2-n-propilcianoacetato:
15 R₆ = -CO-O-(CH₂)₂-CH₃; R₇ = H
 - 2-iso-propilcianoacetato:
R₆ = -CO-O-CH(CH₃)₂; R₇ = H
 - 2-n-butilcianoacetato:
R₆ = -CO-O-(CH₂)₃-CH₃; R₇ = H
 - 2-iso-butilcianoacetato:
20 R₆ = -CO-O-CH₂-CH(CH₃)₂; R₇ = H
 - 2-ter-butilcianoacetato:
R₆ = -CO-O-C(CH₃)₃; R₇ = H
 - 2-cianoacetamida:
25 R₆ = -CO-NH₂; R₅ = H
 - propanedinitrilo:
R₆ = -C≡N; R₅ = H

➤ **FÓRMULA (III)**



30 en la que

- R₉ representa un radical -C≡N o -CO-CH₃
- q es un número entero que varía entre 1 a 4.

Los compuestos de fórmula (III) preferidos son:

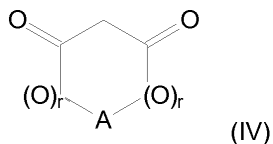
- trimetilolpropano triacetoacetato:

$R_9 = -CO-CH_3$; $q = 1$

- trimetilolpropano tricianoacetato:

$R_9 = -C\equiv N$; $q = 1$

➤ **FÓRMULA (IV)**



5

en la que

- A representa un radical $-(CH_2)_3-$ o $-C(CH_3)_2-$
- r es igual a 0 ó 1

Los compuestos de fórmula (IV) preferidos son:

- 10 - 1,3-ciclohexanodiona:

$A = -(CH_2)_3$; $r = 0$

- ácido de Meldrum:

$A = -C(CH_3)_2-$; $r = 1$

- 15 La composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído utilizable en el marco de la invención incluye al menos un compuesto de metileno(s) activo(s) que responde a una cualquier de las fórmulas (I) (IV) antes citadas.

Tal como se menciona anteriormente, la composición de dicho agente se aplica bajo forma líquida sobre el producto de aislamiento después de la reticulación de la composición de encolado.

- 20 Según un modo de realización preferido, la composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído se presenta bajo la forma de una solución, de una dispersión o de una emulsión en una fase líquida constituida mayoritariamente (a más de 50% en peso) de agua y de uno o varios cosolventes orgánicos de dicho agente, teniendo estos cosolventes preferentemente una toxicidad y una inflamabilidad bajas y ventajosamente nulas. Preferentemente, la fase líquida contiene 75 a 90% en peso de agua.

El contenido en agente apto para reaccionar con el formaldehído representa 0,1 a 90% en peso de la composición, preferentemente 0,5 a 50%, y mejor aún de 1 a 20%.

- 25 Según otro método de realización aplicable cuando el agente apto para reaccionar con el formaldehído es líquido, se aplica a dicho agente directamente sobre el producto de aislamiento, sin adición de agua y de eventual(es) cosolvente(s). Por "líquido", se entiende aquí que dicho agente presenta una viscosidad inferior a 0,3 Pa.s a 25°C. Dicho agente puede así ser aplicado tal cual a la temperatura ambiente, o incluso después de haber sido calentado moderadamente para que se vuelva líquido y se pueda aplicar en las condiciones antes citadas. La temperatura de calentamiento debe ser inferior a la temperatura de degradación de dicho agente.
- 30

Se deposita el agente apto para reaccionar con el formaldehído sobre el producto aislante en una cantidad suficiente para permitir la reacción con el formaldehído libre presente en la composición de encolado y con el formaldehído susceptible de ser emitido posteriormente en las condiciones de utilización, esencialmente bajo la acción de los ciclos climáticos.

- 35 Por regla general, la composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído se aplica en tales condiciones que la cantidad (en peso seco) de dicho agente varía de 0,01 a 50 g/m² de producto de aislamiento final, preferentemente de 0,1 a 10 g/m² y mejor aún de 0,2 a 5 g/m².

- 40 El procedimiento según la invención se aplica a cualquier producto de aislamiento que contiene fibras minerales unidas entre sí por una resina reticulada, dicho producto puede presentar un espesor y una densidad variables. Este producto puede ser, en particular, un velo, un mate o un fieltro y puede estar provisto sobre una de las caras de un paramento, por ejemplo de tipo papel Kraft.

Las fibras minerales pueden estar constituidas por vidrio o por roca, y presentar una longitud y un diámetro que varía en función del uso del producto de aislamiento.

La invención tiene también por objeto el dispositivo para emplear el procedimiento descrito más arriba.

- 5 El dispositivo incluye una línea de producción de lana mineral, en particular, por centrifugación interna, que incluye una pluralidad de órganos de fibrado en serie, al menos un órgano de recepción/transporte de las fibras procedentes de los órganos de fibrado, uno o varios órganos de aplicación de una composición de encolado y uno o varios órganos de tratamiento térmico del tipo estufa, estando este dispositivo caracterizado porque incluye por otro lado al menos una rampa de pulverización de una composición de un agente apto para reaccionar con el formaldehído sobre la cara superior del producto de aislamiento, aguas abajo del (de los) órgano(s) de tratamiento térmico.
- 10 Con el fin de tratar el producto aislante por la composición del agente apto para reaccionar con el formaldehído, el dispositivo incluye una o varias rampas de pulverización colocadas sobre la cara superior del producto de aislamiento. Preferentemente, la o las rampas incluyen un conducto de suministro provisto de toberas de pulverización repartidas de forma regular a lo largo de la longitud de o de las rampas. Estas toberas son aptas para proporcionar chorros de líquido divergentes de forma variada que el experto en la técnica sabe elegir en función del uso contemplado, preferentemente chorros "planos" (no cónicos). La configuración relativa de la rampa y el producto que se debe tratar se regula de tal modo que la aplicación de la composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído sea regular en la superficie del producto, lo que se puede obtener procurando que los chorros de líquido se junten por encima o sobre el producto.
- 15 De manera ventajosa, la o las rampas de pulverización están dispuestas en la proximidad del dispositivo de tratamiento térmico de tipo estufa. Preferentemente, la primera rampa está de cara a un dispositivo que asegura el secado de dicho producto, ventajosamente un dispositivo de aspiración situado por debajo de la cara inferior del producto de aislamiento.
- 20 Cuando proceda, el dispositivo puede incluir por otro lado uno o varios rodillos de revestimiento que permiten la aplicación de la composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído sobre la cara inferior del producto de aislamiento, preferentemente situado aguas abajo del o de los órgano(s) de tratamiento térmico y del dispositivo que asegura el secado de dicho producto.
- 25 La invención tiene también por objeto el producto de aislamiento térmico y/o acústico obtenido por el procedimiento según la invención.
- El producto de aislamiento incluye así, en superficie, a un agente apto para reaccionar con el formaldehído elegido entre los compuestos de fórmulas (I) a (IV) antes citadas.
- 30 Como ya se precisó, la cantidad (en peso seco) de agente apto para reaccionar con el formaldehído presente en el producto de aislamiento final varía de 0,01 a 50 g/m² de producto de aislamiento final, preferentemente de 0,1 a 10 g/m² y mejor aún de 0,2 a 5 g/m². Esta cantidad es suficiente para permitir la reacción con el formaldehído susceptible de ser emitida en las condiciones de utilización del producto de aislamiento, esencialmente bajo la acción de los ciclos climáticos.
- La invención se describe de manera más detallada en la figura 1 que representa una vista esquemática de una línea de producción de lana de vidrio por centrifugación interna.
- 35 En la figura 1, la línea 1 incluye una pluralidad de dispositivos de centrifugación interna 2 en serie alimentados por vidrio fundido por el conducto 3 que viene de un horno de fusión de las materias primas vidrieras (no representado). Algunas fibras de vidrio 4 repartidas bajo la forma de un toro se expulsan a partir de los dispositivos 2 y se tratan por una composición de encolado dispensada por coronas de pulverización 5. Las fibras encoladas se depositan por gravedad sobre un dispositivo de transporte 6, por ejemplo un transportador de banda, provisto de dispositivos de aspiración 7 sirviendo para mantener las fibras, para formar una banda continua 8 que se lleva hasta una estufa 9 provista de dispositivos de conformación 10,11 de la banda 8.
- 40 En la estufa 9, la composición de encolado reticula y une las fibras, y se pone el producto de aislamiento 12 en las dimensiones deseadas, en particular, con el espesor deseado. A la salida de la estufa, la banda continua de producto de aislamiento 12 pasa por debajo de un dispositivo de secado 19 que genera aire caliente (en la dirección indicada por la flecha) y por encima de un dispositivo de aspiración 13 que tiene por función evacuar los gases contenidos en el producto y acelerar el enfriamiento del producto. El dispositivo de secado 19 se puede elegir entre los dispositivos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo constituido por al menos un quemador de gas y/o de al menos un generador de microondas o de radiación infrarroja.
- 45 La banda de producto se recorta a continuación en paneles sensiblemente paralelepípedicos que se acondicionan en forma de rodillos o de bandas, plegadas o no, luego se embala (medios de recorte y embalaje no representados).
- De acuerdo con la invención, se añade a esta línea de producción tradicional una etapa de tratamiento con una composición de un agente apto para reaccionar con el formaldehído en fase acuosa, sobre la cara superior 14 del producto de aislamiento 12, y cuando proceda sobre la cara opuesta (cara inferior), justo después de la salida de la estufa 9.
- 55 Este tratamiento se hace con la ayuda de una rampa de pulverización 15 alimentada en composición del agente apto para reaccionar con el formaldehído, que incluye un conducto 16 sobre el trayecto del que se reparten regularmente

5 algunas toberas 17 (la rampa está representada en vista de cara aumentada en la parte baja de la figura 1 para más claridad). Las toberas generan chorros divergentes 18, preferentemente planos, que se interpenetran poco antes de llegar a estar en contacto con la cara superior 14 del producto de aislamiento 12. Las condiciones de empleo de las toberas, en particular, la cantidad de líquido pulverizado y la presión de pulverización, se regulan de tal modo que el producto esté impregnado por la composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído sobre un espesor que va de algunos milímetros a algunos centímetros. La rampa de pulverización 15 está dispuesta por encima del producto 12 en un plano sensiblemente horizontal, a una distancia que puede llegar hasta 200 cm, preferentemente alrededor de 20 a 80 cm, de la cara 14 y transversalmente al eje de desplazamiento del producto 12, con la ayuda de un pórtico (no representado). La rampas de pulverización está dispuesta también en la proximidad de la salida de la estufa, a una distancia que no excede 500 cm, preferentemente 200 cm, y ventajosamente entre 30 a 100 cm, preferentemente por encima del dispositivo de aspiración 13 para permitir la penetración del agente apto para reaccionar con el formaldehído en el espesor del producto de aislamiento.

Los ejemplos que siguen permiten ilustrar la invención sin por ello limitarlo.

En los ejemplos, se efectúan los siguientes ensayos:

- 15 - recuperación de espesor: el producto de aislamiento se comprime con una tasa de compresión (siendo definida como la relación entre el espesor nominal y espesor bajo compresión) igual a 8/1 durante 1, 12, 30 y 90 días. Sobre el producto, después de que la tensión en compresión se suprima, se mide el espesor del producto de aislamiento y se calcula la recuperación de espesor definida por la relación entre el espesor del producto que haya sido comprimido (la tasa de compresión antes citada) y el espesor nominal. La medida de recuperación de espesor, expresada en %, permite evaluar el buen comportamiento dimensional del producto.
- 20 - resistencia en tracción: se mide según la norma ASTM C 686-71T sobre una muestra recortada por estampado en el producto aislante. La muestra tiene la forma de un toro de 122 mm de longitud, 46 mm de ancho, un radio de curvatura del recorte del borde exterior igual a 38 mm y un radio de curvatura del recorte del borde interior igual a 12,5 mm.
- 25

La muestra está dispuesta entre dos mandriles cilíndricos de una máquina de ensayos uno de los cuales es móvil y se desplaza a velocidad constante. Se mide la fuerza de ruptura F (en gramo-fuerza) de la muestra y se calcula la resistencia en tracción RT definida por la relación de la fuerza de ruptura F a la masa de la muestra.

30 La resistencia en tracción se mide después de la fabricación (resistencia en tracción inicial) y después de un envejecimiento acelerado en un autoclave a una temperatura de 105°C bajo 100% de humedad relativa durante 15 minutos (RT15).

- 35 - emisiones de formaldehído que procede del producto de aislamiento: se miden en las condiciones de las normas ISO 16000 y EN 13419. La medida del formaldehído emitido se efectúa después de 1 día de ensayo a una temperatura de 23°C y bajo una humedad relativa de 50%. La cantidad de formaldehído es medida por cromatografía de alta resolución (HPLC) y reacción post-columna en las condiciones de la norma ASTM D 5910-96 modificadas porque la fase móvil es agua tamponada a pH 6,8, que la temperatura del horno es igual a 90°C y que la detección se efectúa a 420 nm.

Ejemplo 1

40 Se fabrica, en la línea de producción descrita en la figura 1, un producto de aislamiento de lana de vidrio que presenta una masa de la superficie de aproximadamente 850 g/m².

La composición de encolado contiene, en partes en peso:

- | | | |
|----|--|-----|
| 45 | - resol fenolformaldehído
(ejemplo 2, prueba 1 de WO 01/96254 A1) | 60 |
| | - urea | 40 |
| | - sulfato de amonio | 3 |
| | - silano (Silquest® A 1100 comercializada por OSI) | 1 |
| | - Aceite Mineral | 9,5 |
| | - Amoníaco | 1,2 |

50 La composición de encolado se deposita sobre las fibras a razón de 4,7% en peso de materias secas con respecto al producto de aislamiento final. Las fibras encoladas se tratan a continuación en una estufa a 260°C.

5 La composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído es una solución acuosa a 12% en peso de acetoacetamida (ejemplo 1a) o de dimetilacetonadicarboxilato (ejemplo 1b). Esta composición se pulveriza sobre la cara superior del producto de aislamiento después de la estufa a razón de 20 g/m² (o sea 2,4 g de materias secas por m² de producto de aislamiento). El dispositivo de secado 19 es un quemador de gas que genera aire caliente (110-150°C) sobre la cara superior 14 del producto de aislamiento.

El producto de aislamiento tratado por el agente apto para reaccionar con el formaldehído (ejemplos 1a y 1b) y no tratado (Referencia 1) se somete al ensayo de emisiones de formaldehído. Las mediciones se presentan en la tabla 1.

Ejemplo 2

10 Se procede en las condiciones del ejemplo 1 modificado porque la composición de encolado contiene un resol de bajo contenido en formaldehído libre.

La composición de encolado contiene, en partes en peso:

	- resol fenol-formaldehído-monoetanolamina (ejemplo 1 de WO-A-2008/043960)	80
	- urea	20
15	- sulfato de amonio	3
	- silano (Silquest® A 1100 comercializada por OSI)	1
	- Aceite mineral	9,5

20 La composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído es una solución acuosa a 12% en peso de acetoacetamida (ejemplos 2a y 2b) o dimetilacetonadicarboxilato (ejemplos 2c y 2d). Estas composiciones se pulverizan sobre la cara superior del producto de aislamiento después de la estufa a razón de 20 el g/m² (o sea 2,4 g de materias secas por m² de producto de aislamiento) y 10 g/m² (o sea 1,2 g de materias secas por m² de producto de aislamiento), respectivamente.

25 El producto de aislamiento tratado por el agente apto para reaccionar con el formaldehído (ejemplos 2a 2d) y no tratado (Referencia 2) se somete al ensayo de emisiones de formaldehído. Las mediciones se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

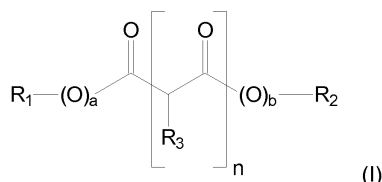
	Agente apto para reaccionar con el formaldehído	Cantidad (g/m ²)	Formaldehído emitido (µg/m ³)	Recuperación de espesor (%)				Resistencia en tracción (gF/g)		
				1 día	12 días	30 días	90 días	Inicial	después de envejecimiento	Pérdida (%)
Ej. 1a	Acetoacetamida	20	< 5	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Ej. 1b	Dimetilacetona-dicarboxilato	20	8	141,9	138,7	136,0	134,0	273,03	211,51	22,53
Ref.1	-	-	45	141,3	141,3	138,8	134,7	265,38	203,64	23,26
Ej. 2a	Acetoacetamida	20	< 5	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Ej. 2b	Acetoacetamida	10	< 5	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Ej. 2c	Dimetilacetona-dicarboxilato	20	< 5	139,5	n. d.	132,7	129,4	227,13	201,69	11,20
Ej. 2d	Dimetilacetona-dicarboxilato	10	< 5	137,4	n. d.	127,9	127,8	211,37	201,07	4,80
Ref. 2	-	-	12,5	135,4	n. d.	124,8	128,7	234,99	190,57	18,90

n. d.: no determinado

REIVINDICACIONES

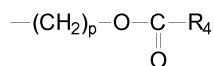
1.- Procedimiento de fabricación de un producto de aislamiento térmico y/o acústico, a base de lana mineral encolada con una resina termoendurecible, en particular de tipo resol, caracterizado porque incluye una etapa que consiste en aplicar una composición de un agente apto para reaccionar con el formaldehído sobre el producto aislante, después de que la resina termoendurecible haya reticulado, siendo dicho agente elegido entre los compuestos de metileno(s) activo(s) que responde a las fórmulas (I) a (IV) siguientes:

➤ **FÓRMULA (I)**

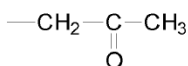


en la que:

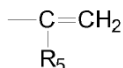
10 - R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₂₀, preferentemente C₁-C₆, un radical amino o un radical de fórmula:



en la que R₄ representa un radical



15 o



donde R₅ = H o -CH₃

y p es un número entero que varía entre 1 y 6

20 - R₃ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₁₀, un radical fenilo o un átomo de halógeno.

- a es igual a 0 ó 1.

- b es igual a 0 ó 1.

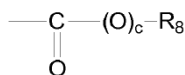
- n es igual a 1 ó 2.

➤ **FÓRMULA (II)**

25 R₆-CHR₇-C≡N (II)

en la que

- R₆ representa un radical ciano o un radical



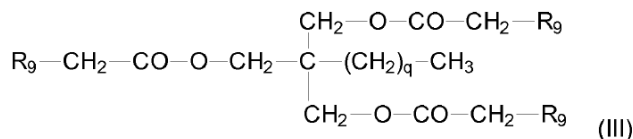
en la que:

30 - R₈ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₂₀, preferentemente C₁-C₆, o un radical amino.

- c es igual a 0 ó 1.

- R₇ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo en C₁-C₁₀, un radical fenilo o un átomo de halógeno.

➤ **FÓRMULA (III)**

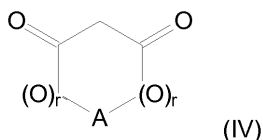


en la que

- R₉ representa un radical -C≡N o -CO-CH₃.

5 - q es un número entero variable de 1 a 4.

➤ **FÓRMULA (IV)**



en la que

- A representa un radical -(CH₂)₃- o -C-(CH₃)₂-

10 - r es igual a 0 ó 1.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la aplicación de la composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído se efectúa en continuo sobre el producto aislante.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la aplicación de la composición que contiene el agente apto para reaccionar con el formaldehído se efectúa justo a la salida del dispositivo de tratamiento térmico de tipo estufa mientras que el producto de aislamiento está todavía caliente, en particular, a una temperatura del orden de 50 a 80°C, preferentemente 60 a 70°C.

4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la aplicación de la composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído se efectúa sobre la cara superior del producto de aislamiento, y cuando proceda sobre la cara inferior.

20 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la aplicación de la composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído se efectúa por pulverización o por revestimiento en cortina o con rodillo.

25 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque la aplicación de la composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído se efectúa por pulverización sobre la cara superior del producto de aislamiento y por revestimiento con rodillo sobre la cara inferior.

30 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto de fórmula (I) es la 2,4-pentanodiona, la 2,4-hexanodiona, la 3,5-heptanodiona, la 2,4-octanodiona, la acetoacetamida, la N-monometilacetoacetamida, la N-monoetilacetoacetamida, la N,N-dimetil-acetoacetamida, la N,N-dietilacetoacetamida, el ácido acetoacético, el metilacetoacetato, el etilacetoacetato, el n-propilacetoacetato, el iso-propilacetoacetato, el iso-butilacetoacetato, el t-butilacetoacetato, el n-hexilacetoacetato, la malonamida, el ácido malónico, el dimetil-malonato, el dietilmalonato, el di-n-propilmalonato, el di-n-butilmalonato, el ácido acetonadicarboxílico y el dimetilacetoadicarboxilato.

35 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto de fórmula (II) es el 2-metilcianoacetato, el 2-etilcianoacetato, el 2-n-propilcianoacetato, el 2-iso-propilcianoacetato, el 2-n-butilcianoacetato, el 2-iso-butilcianoacetato, el 2-ter-butilcianoacetato, la 2-cianoacetamida y el propanedinitrilo.

9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto de fórmula (III) es el trimetilolpropano triacetoacetato y el trimetilolpropano tricianoacetato.

10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto de fórmula (IV) es el 1,3-ciclohexanodiona y el ácido de Meldrum.

40 11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la resina termoendurecible es un resol del tipo fenolformaldehído o fenol-aldehído-amina.

12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la composición de

agente apto para reaccionar con el formaldehído es una solución, una dispersión o una emulsión en una fase líquida constituida a más de 50% en peso de agua y de uno o varios cosolventes orgánicos de dicho agente.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12 caracterizado porque la fase líquida contiene 75 a 90% de agua.

5 14.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el agente apto para reaccionar con el formaldehído es líquido y porque se aplica tal cual sobre el producto de aislamiento, sin adición de agua y de cosolventes.

10 15.- Dispositivo para el empleo del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que incluye una línea de producción de lana mineral, en particular, por centrifugación interna, incluyendo una pluralidad de órganos de fibrado en serie, al menos un órgano de recepción/transporte de las fibras procedentes de los órganos de fibrado, uno o varios órganos de aplicación de una composición de encolado y uno o varios órganos de tratamiento térmico de tipo estufa, caracterizado porque incluye por otro lado al menos una rampa de pulverización de una composición de un agente apto para reaccionar con el formaldehído sobre la cara superior del producto de aislamiento aguas abajo del o de los órgano(s) de tratamiento térmico, estando dicha al menos una rampa colocada por encima de la cara superior de dicho producto, y porque la primera rampa de pulverización da de cara a un dispositivo que asegura el secado de dicho producto, situado por debajo de la cara inferior de dicho producto.

15 16.- Dispositivo según la reivindicación 15, caracterizado porque la o las rampa(s) que incluye(n) un conducto de suministro provisto de toberas de pulverización repartidas regularmente a lo largo de la longitud de la(s) rampa(s) y aptas para producir chorros de líquido divergentes, preferentemente "planos".

20 17.- Dispositivo según la reivindicación 15 ó 16, caracterizado porque incluye por otro lado uno o varios rodillos de revestimiento que permiten la aplicación de la composición de agente apto para reaccionar con el formaldehído sobre la cara inferior del producto de aislamiento.

18.- Dispositivo según la reivindicación 17, caracterizado porque el o los rodillo(a) está(n) dispuesto(s) aguas abajo del o de los órgano(s) de tratamiento térmico y del dispositivo que asegura el secado de dicho producto.

25 19.- Producto de aislamiento térmico y/o acústico obtenido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 que incluye en superficie un agente apto para reaccionar con el formaldehído elegido entre los compuestos de metileno(s) activo(s) de fórmulas (I) a (IV) antes citadas.

20.- Producto según la reivindicación 19, caracterizado porque la cantidad (en peso seco) de agente apto para reaccionar con el formaldehído varía de 0,01 a 50 g/m² de producto de aislamiento final, preferentemente de 0,1 a 10 g/m² y mejor aún de 0,2 a 5 g/m².

