

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 148**

51 Int. Cl.:

C03C 25/26 (2008.01)

C03C 25/32 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2012 PCT/FR2012/051787**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO13014399**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2012 E 12748747 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2736995**

54 Título: **Composición de encolado para lana mineral a base de maltitol y productos aislantes obtenidos**

30 Prioridad:

27.07.2011 FR 1102369

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

27.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JAFFRENOU, BORIS y
OBERT, EDOUARD**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 674 148 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

Composición de encolado para lana mineral a base de maltitol y productos aislantes obtenidos

La presente invención se refiere al sector de los productos aislantes térmicos y/o acústicos, a base de lana mineral, principalmente de vidrio o roca, y de un aglomerante orgánico libre de formaldehído.

5 La invención se refiere más particularmente a una composición de encolado capaz de reticular térmicamente para formar tal aglomerante orgánico, que contiene manitol y al menos un agente de reticulación polifuncional, y a los productos aislantes que resulten.

10 La fabricación de productos aislantes a base de lana mineral comprende generalmente una etapa de fabricación de la propia lana, que puede ser realizada por diferentes procesos, por ejemplo, según la técnica conocida de formación de fibras por centrifugación interna o externa.

15 La centrifugación interna consiste en introducir la materia mineral fundida (vidrio o roca) en un dispositivo centrífugo que comprende una multitud de pequeños orificios, siendo proyectada la materia hacia la pared periférica del dispositivo bajo la acción de la fuerza centrífuga y saliendo en forma de filamentos. A la salida del dispositivo centrífugo, los filamentos son estirados y llevados a un órgano receptor por una corriente de gas que tiene una temperatura y una velocidad elevadas, para formar una napa de fibras (o lana mineral).

La centrifugación externa consiste, por su parte, en verter la materia fundida en la superficie periférica externa de órganos rotativos llamados rotores, desde donde el material fundido es expulsado bajo la acción de la fuerza centrífuga. Están igualmente previstos medios de estiramiento por corriente de gas y de recogida en un órgano de recepción.

20 Para asegurar el ensamblaje de las fibras entre sí y permitir que la napa tenga cohesión, se proyecta sobre las fibras, en el trayecto que va desde la salida del dispositivo centrífugo hasta el órgano receptor, una composición de encolado que contiene una resina termoendurecible. La napa de fibras revestidas de encolado se somete a un tratamiento térmico, a una temperatura generalmente superior a 100°C, con el objetivo de efectuar la policondensación de la resina y obtener así un producto aislante térmico y/o acústico que tenga propiedades
25 específicas, principalmente 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 que se ha de proyectar sobre la lana mineral se presenta generalmente bajo la forma de una solución acuosa que contiene la resina termoendurecible y aditivos, tales como un catalizador de reticulación de la resina, un silano promotor de la adherencia, un aceite mineral anti-polvo. La composición de encolado se aplica más a menudo sobre las fibras por pulverización.

Las propiedades de la composición de encolado dependen en gran parte de las características de la resina. Desde el punto de vista de la aplicación, es necesario que la composición de encolado presente una buena capacidad de pulverización y pueda depositarse en la superficie de las fibras para unir las eficazmente.

35 La resina debe ser estable durante un lapso de tiempo dado antes de ser utilizada para formar la composición de encolado, dicha composición se prepara generalmente en el momento de usarla mezclando la resina y los aditivos mencionados anteriormente.

En un plan reglamentario, es necesario que la resina sea considerada como no contaminante, es decir que contenga - y que genere durante la etapa de encolado o más tarde - los menos compuestos posibles que puedan dañar la salud humana o el medio ambiente.

40 Las resinas termoendurecibles más comúnmente utilizadas son las resinas fenólicas que pertenecen a la familia de los resoles. Además de su buena capacidad para reticular en las condiciones térmicas anteriormente mencionadas, estas resinas son solubles en agua, poseen una buena afinidad para las fibras minerales, principalmente de vidrio, y son relativamente poco costosas.

45 Estos resoles se obtienen por la condensación de fenol y de formaldehído, en presencia de un catalizador básico, en una proporción molar formaldehído/fenol superior a 1, de manera que favorezca la reacción entre el fenol y el formaldehído y disminuya el índice de fenol residual de la resina. La reacción de condensación entre el fenol y el formaldehído se realiza limitando el grado de condensación de los monómeros, para evitar la formación de cadenas largas, poco hidrosolubles, que reducen la capacidad de dilución. En consecuencia, la resina contiene cierta proporción de monómero que no ha reaccionado, en particular el formaldehído cuya presencia no es deseada a
50 causa de sus efectos nocivos comprobados.

Por esta razón, las resinas a base de resol se tratan generalmente con urea que reacciona con el formaldehído libre capturándolo en forma de condensados de urea-formaldehído no volátiles. La presencia de urea en la resina aporta además una ventaja económica debido al hecho de su bajo costo, ya que se puede introducir en cantidad relativamente grande sin afectar a las calidades de uso de la resina, principalmente sin dañar las propiedades

mecánicas del producto final, lo que disminuye significativamente el costo total de la resina.

Sin embargo, se ha observado que, en las condiciones de temperatura a las que se somete la napa para obtener la reticulación de la resina, los condensados de urea-formaldehído no son estables. Se descomponen dando formaldehído y urea (a su vez degradada al menos parcialmente en amoníaco) que son liberados en la atmósfera de la fábrica.

La reglamentación en materia de protección del medio ambiente se ha vuelto más exigente y obliga a los fabricantes de productos aislantes a buscar soluciones que permitan reducir aún más los niveles de emisiones no deseadas, en particular de formaldehído.

Las soluciones para reemplazar a los resoles en las composiciones de encolado son conocidas y se fundamentan en el uso de un polímero de ácido carboxílico, principalmente de ácido acrílico.

En el documento US 5.340.868, el encolado comprende un polímero policarboxílico, una β -hidroxilamida y un ácido carboxílico monomérico al menos trifuncional.

Se han propuesto composiciones de encolado que comprenden un polímero policarboxílico, un polioliol y un catalizador, en el que el catalizador es un catalizador que contiene fósforo (US 5.318.990, US 5.661.213, US 6.331.350, US 2003/0008978), un fluoroborato (US 5.977.232) o bien una cianamida, una dicianamida o una cianoguanidina (US.5.932.689).

También se han descrito composiciones de encolado que comprenden una alcanolamina que contiene al menos dos grupos hidroxilo y un polímero policarboxílico (US 6.071.994, US 6.099.773, US 6.146.746) asociado a un copolímero (US 6.299.936).

En el documento US 2002/0091185, el polímero policarboxílico y el polioliol se utilizan en cantidades tales que la relación entre el número de equivalentes de grupos OH y el número de equivalentes de grupos COOH varía de 0,6/1 a 0,8/1.

En el documento US 2002/0188055, la composición de encolado comprende un polímero policarboxílico, un polioliol y un tensioactivo catiónico, anfótero o no iónico.

En el documento US 2004/0002567, la composición de encolado contiene un polímero policarboxílico, un polioliol y un agente de acoplamiento de tipo silano.

En el documento US 2005/0215153, se describe un encolado formado a partir de un pre-aglomerante que contiene un polímero de ácido carboxílico y un polioliol, y una dextrina como co-aglomerante.

En el documento WO 2006/120523 se describe una composición de encolado que comprende: (a) un poli(alcohol vinílico), (b) un agente de reticulación multifuncional seleccionado entre poliácidos no poliméricos o sus sales, anhídridos o un polialdehído no polimérico y (c) eventualmente un catalizador, variando la relación en peso (a):(b) de 95:5 a 35:65 y siendo el pH al menos igual a 1,25.

Se conoce por el documento WO 2008/053332 una composición de encolado que comprende un aducto (a) de un polímero de azúcar y (b) de un agente de reticulación multifuncional seleccionado entre poliácidos monoméricos o sus sales, y anhídridos, que se obtienen en condiciones tales que la relación en peso (a):(b) varía de 95:5 a 35:65.

Se conoce también por el documento WO 2010/029266 una composición de encolado que comprende al menos un azúcar hidrogenado y un agente de reticulación polifuncional.

La presente invención tiene por objetivo mejorar tales composiciones de encolado y los productos obtenidos a partir de estas composiciones.

Otro objetivo es suministrar una composición de encolado que combine el buen rendimiento en términos de resistencia a la tracción y de recuperación de espesor.

Otro objetivo es suministrar una composición de encolado que permita fabricar productos aislantes de color blanco.

Para lograr estos objetivos, la presente invención se basa en la selección de una mezcla de azúcares hidrogenados que contienen al menos 25% en peso de maltitol, calculado en base de las materias secas de azúcares hidrogenados.

En este aspecto, la invención tiene por objeto una composición de encolado en particular para productos aislantes a base de lana mineral, principalmente de vidrio o de roca, que comprende:

- una mezcla de azúcares hidrogenados que contienen al menos 25% en peso de maltitol, calculado en base de las materias secas de los azúcares hidrogenados, y

- al menos un agente de reticulación polifuncional.

De preferencia, la mezcla de azúcares hidrogenados está constituida en su mayoría (hasta 50% en peso) de maltitol calculado en base de las materias secas de los azúcares hidrogenados, y ventajosamente hasta 85% en peso.

5 Se entiende por "azúcar hidrogenado" en la presente memoria el conjunto de productos que resultan de la reducción, de cualquier manera que sea, de un azúcar seleccionado entre monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos lineales, cíclicos o ramificados, y las mezclas de estos productos, principalmente los hidrolizados de almidón.

Los hidrolizados de almidón de conformidad con la invención se obtienen de manera conocida, por ejemplo, por hidrólisis enzimática y/o ácida. El grado de hidrólisis del almidón se caracteriza generalmente por el equivalente en dextrosa, también llamado en inglés "*Dextrose-Equivalent*" (DE), definido por la siguiente relación:

$$DE = 100 \times \left(\frac{\text{número de enlaces glicosídicos rotos}}{\text{número de enlaces glicosídicos en el almidón inicial}} \right)$$

10 El DE de los hidrolizados de almidón varía según el modo de hidrólisis utilizado (tipo de enzimas, por ejemplo) y el grado de hidrólisis: la distribución de los productos de diferentes grados de polimerización puede variar en gran medida.

Los hidrolizados de almidón preferidos tienen un DE que comprende entre 5 y 99, ventajosamente entre 10 y 80.

15 La hidrogenación de azúcar se puede efectuar por métodos conocidos realizados en condiciones de presión de hidrógeno y de temperatura elevadas, en presencia de un catalizador seleccionado de los grupos IB, IIB, IVB, VI, VII y VIII de la tabla periódica de los elementos, de preferencia en el grupo que comprende níquel, platino, paladio, cobalto, molibdeno y sus mezclas. El catalizador preferido es el níquel Raney. La hidrogenación transforma el azúcar o la mezcla de azúcares (hidrolizado de almidón) en poli(ol)(es) correspondiente(s).

20 Aunque no sea preferida, la hidrogenación puede llevarse a cabo en ausencia del catalizador de hidrogenación, en presencia de una fuente de hidrógeno diferente del hidrógeno gaseoso, por ejemplo, un borohidruro de metal alcalino, tal como borohidruro de sodio.

25 Se pueden citar, como ejemplos de azúcares hidrogenados eritritol, arabitól, xilitol, sorbitol, manitol, iditol, isomaltitol, lactitol, celobitol, palatinitol, maltotritol y los productos de hidrogenación de hidrolizados de almidón. De preferencia, se utilizan productos de hidrogenación de hidrolizados de almidón.

La mezcla de azúcares hidrogenados conforme a la invención, pueden contener azúcares reductores en proporción baja que no exceda el 5% en peso (de materias secas), de preferencia 1% y mejor aún 0,5%.

30 En una variante de la invención, la mezcla de azúcares hidrogenados contiene hasta 11% en peso de sorbitol, calculado en base a las materias secas de azúcares hidrogenados, de preferencia hasta 9%, ventajosamente hasta 8%, aún mejor hasta 6%, y de manera particularmente preferida hasta 4%.

El agente de reticulación polifuncional es adecuado para reaccionar con los grupos hidroxilo de los azúcares hidrogenados bajo efecto de calor para formar los enlaces ésteres que conducen a la obtención de un retículo polimérico en el aglomerante final. Dicho retículo polimérico permite establecer los enlaces al nivel de los puntos de unión de las fibras en la lana mineral.

35 El agente de reticulación polifuncional se selecciona entre ácidos orgánicos policarboxílicos o sales de estos ácidos, anhídridos y polialdehídos.

Se entiende por "ácido orgánico policarboxílico" un ácido orgánico que comprende al menos dos funciones carboxílicas, de preferencia hasta 300, ventajosamente hasta 70, y aún mejor hasta 15 funciones carboxílicas.

40 El ácido orgánico policarboxílico puede ser un ácido no polimérico o polimérico; presenta una masa molar en número en general inferior o igual a 50.000, de preferencia inferior o igual a 10.000 y ventajosamente inferior o igual a 5.000.

El ácido orgánico policarboxílico no polimérico es un ácido acíclico, ramificado o no, saturado o no saturado, un ácido cíclico o un ácido aromático.

45 El ácido orgánico policarboxílico no polimérico puede ser un ácido dicarboxílico, por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido málico, ácido tartárico, ácido tartrónico, ácido aspártico, ácido glutámico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido traumático, ácido canfórico, ácido ftálico y sus derivados, que contengan

- principalmente al menos un átomo de boro o de cloro, ácido tetrahidroftálico y sus derivados, que contengan principalmente al menos un átomo de cloro, tal como ácido cloréndico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido mesacónico, ácido citracónico; un ácido tricarbóxico, por ejemplo, ácido cítrico, ácido tricarbálico, ácido 1,2,4-butanotricarbóxico, ácido aconítico, ácido hemimelítico, ácido trimelítico y ácido trimésico; un ácido tetracarboxílico, por ejemplo, ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico y ácido piromelítico. Es preferible el ácido cítrico.
- 5
- Como ejemplo de ácido orgánico policarbóxico polimérico, se pueden citar los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido maleico, ácido cinámico, ácido 2-metilmaleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 2-metilítacónico, ácido α,β -metilenglutárico (o ácido pent-2-eno-dióico) y los monoésteres de ácidos dicarbóxicos insaturado, tales como maleatos y fumaratos de alquilo de C₁-C₁₀, y copolímeros de al menos un ácido carboxílico insaturado ya mencionado y de al menos un monómero vinílico, tal como estireno sustituido o no por grupos alquilo, hidroxilo o sulfonilo, o por un átomo de halógeno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida sustituida o no por grupos alquilo de C₁-C₁₀, (met)acrilatos de alquilo, principalmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de glicidilo, butadieno y un éster vinílico, principalmente acetato de vinilo.
- 10
- De preferencia, la composición de encolado comprende al menos un ácido orgánico policarbóxico no polimérico que tiene una masa molar en número inferior o igual a 1000, de preferencia inferior o igual a 750 y ventajosamente inferior o igual a 500, eventualmente mezclada con al menos un ácido orgánico polimérico.
- 15
- El agente de reticulación polifuncional puede ser un anhídrido principalmente anhídrido maleico, anhídrido succínico o anhídrido ftálico. Sin embargo, la adición de un anhídrido a la composición de encolado disminuye considerablemente el pH lo que lleva a problemas de corrosión de las instalaciones en la línea de fabricación y la hidrólisis del (de los) azúcar(es) hidrogenado(s). La introducción de una base permite llevar al pH de la composición de encolado a un valor suficiente para evitar estos problemas. El costo relacionado con la adición suplementaria de la base hace que el uso de anhídrido no sea preferente.
- 20
- El agente de reticulación polifuncional también puede ser un polialdehído.
- 25
- Se entiende por "polialdehído" un aldehído que comprende al menos dos funciones aldehído.
- De preferencia, el polialdehído es un dialdehído no polimérico, por ejemplo, glioxal, glutaraldehído, 1,6-hexanodial o dialdehído-1,4-tereftálico.
- Los polialdehídos tienen una gran reactividad con respecto a los grupos hidroxilo de los azúcares hidrogenados, pero también con los grupos hidroxilo en general, lo que puede presentar inconvenientes, principalmente una disminución de la estabilidad y/o una pre-gelificación de la composición de encolado antes del tratamiento de reticulación térmica. Para prevenir estos inconvenientes, las funciones aldehído del polialdehído se bloquean ventajosamente para impedir la reacción con los constituyentes presentes en la composición de encolado antes de la entrada de la lana mineral en la estufa. Como ejemplo de un agente que permite el bloqueo de las funciones aldehído, se pueden citar la urea y las ureas cíclicas.
- 30
- En la composición de encolado, los azúcares hidrogenados representan del 10 al 90% del peso de la mezcla constituida por los azúcares hidrogenados y el agente de reticulación polifuncional, de preferencia más del 20%, principalmente del 20 al 85%, y aún mejor del 30 al 80%.
- 35
- La composición de encolado puede comprender adicionalmente un catalizador, ácido o básico, que tiene principalmente por función ajustar la temperatura de inicio de la reticulación.
- 40
- El catalizador puede seleccionarse entre las bases y los ácidos de Lewis, tales como arcillas, sílice coloidal o no, aminas orgánicas, aminas cuaternarias, óxidos metálicos, sulfatos metálicos, cloruros metálicos, sulfatos de urea, cloruros de urea y catalizadores a base de silicatos.
- Similarmente, el catalizador puede ser un compuesto que contiene fósforo, por ejemplo, una sal hipofosfito de metal alcalino, un fosfito de metal alcalino, un polifosfato de metal alcalino, un hidrogenofosfato de metal alcalino, un ácido fosfórico o un ácido alquilfosfónico. De preferencia, el metal alcalino es sodio o potasio.
- 45
- El catalizador puede ser también un compuesto que contiene flúor y boro, por ejemplo, ácido tetrafluorobórico o una sal de este ácido, principalmente un tetrafluoroborato de metal alcalino, tal como sodio o potasio, un tetrafluoroborato de metal alcalino-térreo, tal como calcio o magnesio, un tetrafluoroborato de zinc y un tetrafluoroborato de amonio.
- 50
- De preferencia, el catalizador es hipofosfito de sodio, fosfito de sodio y mezclas de estos compuestos.
- La cantidad de catalizador introducida en la composición de encolado puede representar hasta 20% del peso de los azúcares hidrogenados y del agente de reticulación polifuncional, de preferencia hasta 10% y ventajosamente es al menos igual a 1%.

La composición de encolado conforme a la invención puede comprender además los aditivos convencionales que se indican a continuación en las proporciones siguientes calculadas en base a 100 partes en peso de los azúcares hidrogenados y del agente de reticulación polifuncional:

- 0 a 2 partes de silano, en particular un aminosilano,
- 5 - 0 a 20 partes de aceite, de preferencia 4 a 15 partes,
- 0 a 5 partes de un agente hidrófobo, en particular una silicona,
- 0 a 20 partes de un poliol diferente de los azúcares hidrogenados,
- 0 a 30 partes de urea, de preferencia 0 a 20 partes,
- 10 - 0 a 30 partes de un "diluyente" seleccionado entre los derivados de lignina, tales como lignosulfonato de amonio (LSA) o lignosulfonato de sodio, y proteínas animales o vegetales.

La función de los aditivos es conocida y recordada brevemente: el silano es un agente de acoplamiento entre las fibras y el aglomerante y desempeña igualmente la función de agente anti-envejecimiento; los aceites son agentes antipolvo e hidrófobos; la urea desempeña la función de plastificante y permite además ajustar el tiempo de gelificación de la composición de encolado para evitar los problemas de pre-gelificación; el "diluyente" es una carga orgánica soluble o dispersable en la composición de encolado que permite principalmente disminuir su costo.

El poliol añadido como aditivo es necesariamente diferente de los azúcares hidrogenados; principalmente, se excluyen los polioles que se presentan en forma de polímeros que comprenden restos no sacarídicos, tales como los polímeros y los copolímeros de alcohol vinílico.

La preparación de la composición de encolado se efectúa por simple mezcla de los constituyentes mencionados anteriormente.

La composición de encolado obtenida presenta un pH ácido, del orden de 1 a 4 que se mantiene de preferencia en un valor al menos igual a 1,5, ventajosamente al menos igual a 3, para limitar los problemas de corrosión de la línea de fabricación de los productos aislantes a base de lana mineral. El ajuste del pH se puede realizar añadiendo una base a la composición de encolado, principalmente una base nitrogenada, tal como trietanolamina o hidróxido de amonio, o un hidróxido de sodio o de potasio.

Cuando el agente de reticulación polifuncional es un poliácido no polimérico, puede ser ventajoso someter la composición de encolado a un tratamiento térmico para hacer reaccionar una parte de los azúcares hidrogenados con dicho poliácido. Gracias a este tratamiento térmico, se reduce el contenido de poliácidos libres de baja masa molar en la composición de encolado, esto tiene por efecto limitar las emisiones gaseosas generadas durante la cocción del encolado en la estufa. El tratamiento térmico se efectúa a una temperatura que puede ir desde 40 a 130°C.

La composición de encolado se destina para ser aplicada sobre fibras minerales, principalmente fibras de vidrio o de roca.

Convencionalmente, la composición de encolado se proyecta sobre las fibras minerales a la salida del dispositivo centrífugo y antes de su recogida en el órgano receptor en forma de una napa de fibras que se trata a continuación a una temperatura que permite la reticulación del encolado y la formación de un aglomerante infusible. La reticulación de encolado de conformidad con la invención se realiza a una temperatura comparable a la de una resina formofenólica convencional, a una temperatura superior o igual a 110°C, de preferencia superior o igual a 130°C, y más ventajosamente superior o igual a 140°C.

Los productos aislantes acústicos y/o térmicos obtenidos a partir de estas fibras encoladas constituyen también un objeto de la presente invención.

Estos productos se presentan generalmente en forma de una esterilla o de un fieltro de lana mineral, de vidrio o de roca, o adicionalmente en forma de velo de fibras minerales, similarmente de vidrio o de roca, destinados principalmente a formar un revestimiento de superficie de dicha esterilla o de dicho fieltro. Estos productos presentan un color blanco particularmente ventajoso.

Adicionalmente, los productos aislantes presentan una gran resistencia al desarrollo de microorganismos, principalmente de mohos, que se debe a una característica no fermentable de los azúcares hidrogenados.

Los ejemplos siguientes permiten ilustrar la invención sin limitarla.

En estos ejemplos, se mide:

- 50 ➤ En la composición de encolado

5 - la temperatura de inicio de la reticulación (T_R) por el método de Análisis Dinámico Mecánico (DMA, por sus siglas en inglés) que permite caracterizar el comportamiento viscoelástico de un material polimérico. Se procede como sigue: una muestra de papel Whatmann se impregna con la composición de encolado (contenido en materias sólidas orgánicas del orden del 40%) después se fija horizontalmente entre dos mordazas. Un elemento oscilante provisto de un dispositivo de medida de la tensión en función de la deformación aplicada se dispone sobre la cara superior de la muestra. El dispositivo permite calcular el módulo de elasticidad E' . La muestra se calienta a una temperatura que varía de 20 a 250°C a una velocidad de 4°C/min. A partir de estas medidas, se establece la curva de variación del módulo de elasticidad E' (en MPa) en función de la temperatura (en °C) en donde el aspecto general se muestra en la Figura 1. Se determinan en la curva los valores correspondientes a la temperatura de inicio de la reticulación (T_R) en °C.

10 - la viscosidad, expresada en MPa.s, con ayuda de un reómetro de tipo giratorio, plano-plano con un cizallamiento de 100 s⁻¹, a 25°C. La muestra tiene un contenido de materias sólidas igual a 40% en peso.

➤ En el producto aislante

15 - la resistencia a la tracción se mide según la norma ASTM C 686-71T en 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 anchura, 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.

20 La muestra se dispone entre dos mandriles cilíndricos de una máquina de ensayo en donde uno es móvil y se desplaza a una velocidad constante. Se mide la fuerza de rotura F (en Newtons) de la muestra y se calcula la resistencia a la tracción RT definida por la relación entre la fuerza de rotura F y la masa de la muestra.

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

25 - el espesor inicial del producto aislante y el espesor después de 24 horas, 12 días, 1 mes y 3 meses bajo compresión con un índice de compresión (que se define como la relación entre el espesor nominal y el espesor bajo compresión) igual a 8/1. Las medidas del espesor permiten evaluar el buen contenido dimensional del producto.

30 - la absorción del agua en las condiciones de la norma EN 1609, expresada en kg de agua absorbida por m² de producto aislante. Los productos aislantes que presentan una absorción de agua inferior a 1 kg/m² se consideran que tienen una débil absorción de agua a corto plazo (24 horas): pertenecen a la clase "WS" según la certificación ACERMI.

Ejemplos 1 a 6

Se preparan composiciones de encolado que comprenden los constituyentes que aparecen en la Tabla 1 expresados en partes en peso.

35 Las composiciones de encolado se preparan introduciendo sucesivamente en un recipiente el(los) azúcar(es) hidrogenado(s), ácido cítrico e hidrofosfito de sodio (catalizador) bajo una agitación vigorosa hasta la disolución completa de los constituyentes.

40 Las propiedades de las composiciones de encolado que se muestran en la Tabla 1 se evalúan comparativamente con una composición de encolado convencional que contiene una resina formofenólica y de urea (Referencia) preparada conforme al ejemplo 2, ensayo 1 del documento WO 01/96254 A1, por una parte, y con una composición en donde la mezcla de azúcares hidrogenados contiene 12% de maltitol, 12% de sorbitol y 76% de otros azúcares hidrogenados (Polysorb® 70/12 comercializado por ROQUETTE).

Las composiciones de encolado de los ejemplos 2 a 5 presentan una temperatura de inicio de la reticulación (T_R) más baja que la de la Referencia y la de los ejemplos 1 y 6 comparativos.

45 Las composiciones de los ejemplos 1 a 6, así como la resina formofenólica (Referencia) se utilizan para formar productos de aislamiento a base de lana de vidrio.

50 Se fabrica lana de vidrio por la técnica de centrifugación interna en la que la composición de vidrio fundido se transforma en fibras por medio de una herramienta denominada disco de centrifugación, que comprende una cesta que forma una cámara de recepción de la composición fundida y una banda periférica perforada con multitud de orificios: el disco se hace rotar alrededor de su eje de simetría dispuesto verticalmente, la composición es expulsada a través de los orificios bajo el efecto de la fuerza centrífuga y la materia que sale de los orificios se estira en fibras con la ayuda de una corriente de gas de estiramiento.

De manera convencional, una corona de pulverización de encolado se dispone bajo el disco de formación de fibras de manera que se reparta regularmente la composición de encolado sobre la lana de vidrio que acaba de ser

formada.

5 La lana mineral así encolada se recoge en un transportador de banda equipado con cajones de aspiración internos que retienen la lana mineral en forma de un fieltro o de una napa en la superficie del transportador. El transportador circula a continuación por una estufa que se mantiene a 290°C en donde los constituyentes del encolado polimerizan para formar un aglomerante. El producto aislante obtenido presenta una densidad nominal igual a 10,6 kg/m³, un espesor nominal alrededor de 80 mm y una pérdida al fuego del orden del 5%.

Las propiedades de los productos aislantes se mencionan en la Tabla 2.

10 Los productos aislantes fabricados con las composiciones de encolado de los ejemplos 2 a 5 presentan mejores propiedades con relación al producto de Referencia y del ejemplo 6 comparativo en términos de resistencia a la tracción antes del envejecimiento y una mejor recuperación del espesor después de compresión durante 12 días, 1 mes y 3 meses con relación al ejemplo 6 comparativo. Estas propiedades son similares a las del ejemplo 1 comparativo que contiene únicamente maltitol.

Los productos de conformidad con la invención son más rígidos después de un mes de compresión.

Ejemplos 7 a 10

15 Se fabrican productos aislantes a base de lana de vidrio en las mismas condiciones que los ejemplos 1 a 6, modificadas en que se utilizan las composiciones de encolado que aparecen en la Tabla 3.

Se hace constar que la absorción del agua por el producto del ejemplo 7 se reduce en 26,9% con relación al producto que sólo contiene maltitol (Ejemplo 8 comparativo).

20 La presencia de silicona como agente hidrófugo en el producto del ejemplo 9 permite reducir considerablemente la absorción del agua con relación al ejemplo 7 (reducción del 84%). Esta absorción de agua disminuye a la mitad con relación al producto del ejemplo 10 comparativo que no contiene maltitol.

Tabla 1

Ejemplo	1 (Comp.)	2	3	4	5	6 (Comp.)	Ref.
Composición de encolado							
Polysorb® 70/12	-	-	-	-	-	58	-
Maltilite® P200	44	-	-	-	-	-	-
Maltilite® 5575	-	48	41	-	-	-	-
Maltilite® 7575	-	-	-	47	40	-	-
Ácido cítrico	56	52	59	53	60	42	-
Hipofosfito de sodio	5	5	5	5	5	5	-
Propiedades							
Temp. de inicio de reticulación T _R (°C)	144	137	135	132	132	155	144
Viscosidad a 25°C (mPa.s) ⁽¹⁾	n. d.	4,2	n. d.	4,9	n. d.	6,0	6,0
Maltilite® P200 comercializado por TEREOS: D-maltitol cristalizado Maltilite® 5575 comercializado por TEREOS: jarabe de maltitol con 75% de materias secas que contiene 55% de maltitol Maltilite® 7575 comercializado por TEREOS: jarabe de maltitol con 75% de materias secas que contiene 75% de maltitol ⁽¹⁾ solución al 40% de materias sólidas n. d. = no determinado							

ES 2 674 148 T3

Tabla 2

Ejemplo	1 (Comp.)	2	3	4	5	6 (Comp.)	Ref.
Propiedades							
Resistencia a la tracción (N)							
Inicial	3,2	3,0	3,1	2,9	3,0	2,4	2,6
Después de envejecimiento (RT15)	1,9	1,7	2,1	1,9	1,9	1,8	2,4
Espesor (mm)							
Después de 24 horas	142	138	142	137	139	139	149
Después de 12 días	132	127	134	129	128	118	141
Después de 1 mes	133	129	140	132	130	126	144
Después de 3 meses	130	126	n. d.	128	127	119	141
n. d.= no determinado							

Tabla 3

Ejemplo	7	8 (Comp.)	9	10 (Comp.)
Composición de encolado				
Maltilite® P200	-	48	-	48
Maltilite® 5575	48	-	48	-
Ácido cítrico	52	52	52	52
Hipofosfito de sodio	5	5	5	5
γ-aminopropiltriethoxisilano	1	1	1	1
Aceite mineral	8	8	8	8
Silicona	-	-	1	1
Propiedades				
Absorción del agua (kg/m ²)	5,7	7,8	0,9	1,8
Maltilite® P200 comercializado por TEREOS: D-maltitol cristalizado				
Maltilite® 5575 comercializado por TEREOS: jarabe de maltitol con 75% de materias secas que contiene 55% de maltitol				

REIVINDICACIONES

1. Composición de encolado para productos aislantes a base de lana mineral, principalmente de roca o de vidrio, caracterizada porque comprende:
- una mezcla de azúcares hidrogenados que contiene al menos 25% en peso de maltitol, calculado en base de las materias secas de los azúcares hidrogenados, y
 - al menos un agente de reticulación polifuncional.
2. Composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque los azúcares hidrogenados son los productos resultantes de la reducción de azúcares seleccionados entre monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos lineales, cíclicos o ramificados.
3. Composición de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque los azúcares hidrogenados son eritritol, arabitol, xilitol, sorbitol, manitol, iditol, isomaltitol, lactitol, celobitol, palatinitol, maltotritol y los productos de hidrogenación de hidrolizados de almidón.
4. Composición de conformidad con la reivindicación 3, caracterizada porque los azúcares hidrogenados son un producto de hidrogenación de hidrolizados de almidón.
5. Composición de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque los azúcares hidrogenados contienen azúcares reductores en una proporción que no excede de 5% en peso (de materias secas), de preferencia 1% y aún mejor 0,5%.
6. Composición de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el agente de reticulación polifuncional se selecciona entre ácidos orgánicos policarboxílicos o las sales de estos ácidos, anhídridos y polialdehídos.
7. Composición de conformidad con la reivindicación 6, caracterizada porque el ácido orgánico policarboxílico comprende al menos dos funciones carboxílicas, de preferencia hasta 300 funciones carboxílicas, ventajosamente hasta 70 y aún mejor hasta 15.
8. Composición de conformidad con la reivindicación 7, caracterizada porque el ácido orgánico policarboxílico presenta una masa molar en número inferior o igual a 50.000, de preferencia inferior o igual a 10.000 y ventajosamente inferior o igual a 5.000.
9. Composición de conformidad con una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada porque el ácido orgánico policarboxílico se selecciona entre ácidos orgánicos policarboxílicos no poliméricos acíclicos, ramificados o no, saturados o insaturados, ácidos cíclicos y ácidos aromáticos.
10. Composición de conformidad con la reivindicación 9, caracterizada porque el ácido orgánico policarboxílico se selecciona entre ácidos dicarboxílicos, particularmente ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido málico, ácido tartárico, ácido tartrónico, ácido aspártico, ácido glutámico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido traumático, ácido canfórico, ácido ftálico y sus derivados, que contengan principalmente al menos un átomo de boro o de cloro, ácido tetrahidroftálico y sus derivados, que contengan principalmente al menos un átomo de cloro, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido mesacónico y ácido citracónico; ácidos tricarboxílicos, particularmente ácido cítrico, ácido tricarbálico, ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido aconítico, ácido hemimelítico, ácido trimelítico y ácido trimésico, y ácidos tetracarboxílicos, particularmente ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico y ácido piromelítico.
11. Composición de conformidad con una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada porque el ácido orgánico policarboxílico se selecciona entre ácidos orgánicos policarboxílicos poliméricos, en particular homopolímeros de ácido carboxílico insaturado y copolímeros de al menos un ácido carboxílico insaturado y de al menos un monómero vinílico.
12. Composición de conformidad con la reivindicación 11, caracterizada porque el ácido carboxílico insaturado es el ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido maleico, ácido cinámico, ácido 2-metilmaléico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 2-metilacacónico, ácido α,β -metilenglutárico y monoésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, y el monómero vinílico es estireno sustituido o no con grupos alquilo, hidroxilo o sulfonilo, o con un átomo de halógeno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida sustituida o no con grupos alquilo de C₁-C₁₀, (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilato de glicidilo, butadieno y un éster vinílico.
13. Composición de conformidad con la reivindicación 6, caracterizada porque el anhídrido es anhídrido meléico, anhídrido succínico o anhídrido ftálico.
14. Composición de conformidad con la reivindicación 6, caracterizada porque el polialdehído es un dialdehído no polimérico, principalmente gioxal, glutaraldehído, 1,6-hexanodial o dialdehído 1,4-tereftálico.

15. Composición de conformidad con la reivindicación 14, caracterizada porque las funciones aldehído del polialdehído están bloqueadas por urea o por ureas cíclicas.
- 5 16. Composición de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque los azúcares hidrogenados representan 10 a 90% del peso de la mezcla constituida por los azúcares hidrogenados y el agente de reticulación polifuncional, de preferencia al menos 20%, principalmente 20 a 85%, y ventajosamente al menos 30%, principalmente 30 a 80%.
17. Composición de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque comprende además un catalizador seleccionado entre ácidos y bases de Lewis, compuestos que contienen fósforo y compuestos que contienen flúor y boro.
- 10 18. Composición de conformidad con la reivindicación 17, caracterizada porque el catalizador representa hasta 20% del peso de los azúcares hidrogenados y del agente de reticulación polifuncional, de preferencia hasta 10% y ventajosamente al menos 1%.
- 15 19. Composición de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada porque comprende además los aditivos citados a continuación en las proporciones siguientes calculadas en base a 100 partes en peso de los azúcares hidrogenados y del agente de reticulación polifuncional:
- 0 a 2 partes de silano, en particular un aminosilano,
 - 0 a 20 partes de aceite, de preferencia 4 a 15 partes,
 - 0 a 5 partes de un agente hidrófobo, en particular una silicona,
 - 0 a 20 partes de un poliol diferente de los azúcares hidrogenados,
 - 20 - 0 a 30 partes de urea, de preferencia 0 a 20 partes,
 - 0 a 30 partes de un "diluyente" seleccionado entre los derivados de lignina, tales como lignosulfonato de amonio (LSA) o lignosulfonato de sodio, y proteínas animales o vegetales.
- 20 20. Producto aislante acústico y/o térmico, a base de lana mineral, principalmente de vidrio o de roca, encolado con ayuda de la composición de encolado de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 19.
- 25 21. Velo de fibras minerales, principalmente de vidrio o de roca, encoladas con la ayuda de la composición de encolado de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 19.

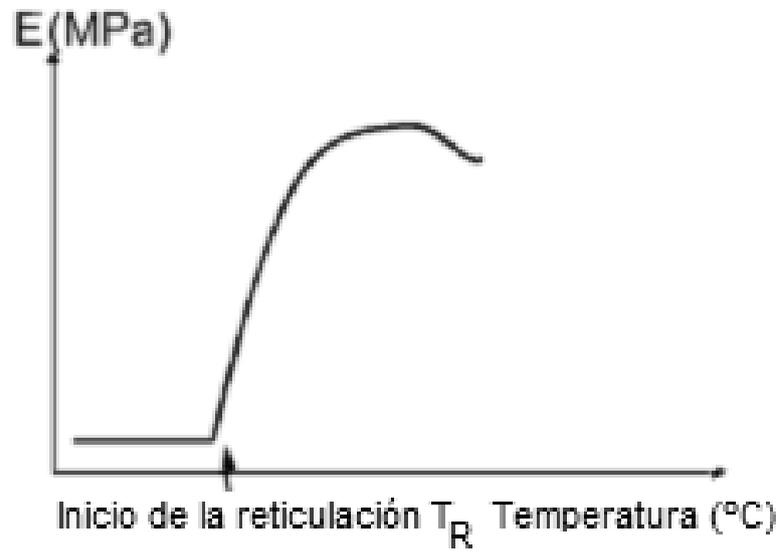


FIGURA 1