

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 106**

51 Int. Cl.:

D04H 1/4209 (2012.01)

D04H 1/645 (2012.01)

D04H 1/70 (2012.01)

D04H 1/4226 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2013** **E 13190279 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018** **EP 2865799**

54 Título: **Método para la fabricación de productos aislantes de lana mineral con emisiones bajas de formaldehído**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CASADO DOMÍNGUEZ, ARTURO L.;
AMOR CHICO, FRANCISCO J. y
SÁNCHEZ PERUCHA, ALEJANDRO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 687 106 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

Método para la fabricación de productos aislantes de lana mineral con emisiones bajas de formaldehído

5 **Resumen y campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para fabricar productos aislantes de lana mineral, cuyas emisiones de formaldehído son bajas. El método comprende la adición continua de un derivado de resorcinol como aditivo en la preparación *in situ* de un aglutinante que comprende una resina de fenol-formaldehído, inmediatamente antes de que el aglutinante se aplique a las fibras minerales.

Antecedentes

Los productos de lana mineral son ampliamente utilizados para el aislamiento térmico y acústico de 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 longitudes variables y generalmente unidas por un aglutinante a base de resina. Los tres tipos de materiales minerales más frecuentemente empleados son el vidrio, la piedra o la escoria. Los procesos para la producción de productos de lana mineral son bien conocidos en la técnica, y habitualmente comprenden las etapas de fusión del material mineral a una temperatura adecuada, formación de fibras de la mezcla fundida en fibras finas, aplicación (por ejemplo, pulverización) de una composición aglutinante a las fibras individuales mientras todavía tienen algo de calor residual, recogida de las fibras y formación de un vellón primario en una cinta transportadora foraminosa, densificación del vellón y curado del aglutinante a temperaturas elevadas. La estera endurecida se corta a continuación al tamaño deseado con un dispositivo de corte transversal y de bordes, antes de ser empaquetada para el transporte.

Los productos de lana mineral se han venido fabricando tradicionalmente, y todavía hoy en día, uniendo las fibras de vidrio en sus puntos de cruce con aglutinantes curados a base de resinas termoestables de fenol-formaldehído. Las resinas de fenol-formaldehído más comunes usadas para este propósito son resoles fabricados por condensación de formaldehído y fenol en solución acuosa, catalizados por álcalis fuertes, y que usan un exceso molar grande del formaldehído en relación con el fenol. Este exceso de formaldehído evita la posibilidad de emisiones de fenol durante la fabricación. En algunos casos, la urea se incluye en la formulación de resina para eliminar parte del exceso de formaldehído no reaccionado y para extender la resina.

Los aglutinantes acuosos a base de resina de fenol-formaldehído (y fenol-formaldehído-urea) se han preferido durante mucho tiempo, debido a su buen rendimiento y atractivo bajo costo. Estas resinas de fenol-formaldehído y fenol-formaldehído-urea están disponibles comercialmente en la actualidad en productores especializados de resinas y habitualmente contienen de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60 % en peso de contenido sólido, y de aproximadamente el 0,5 al 8,0 % en peso de formaldehído libre (cuando hay presente urea se obtienen los valores más bajos).

Para una buena procesabilidad, estas resinas deben tener una buena estabilidad durante el almacenamiento, buena diluibilidad con agua, velocidad de curado adecuada y particularmente una baja viscosidad para facilitar la aplicación y la posterior distribución del aglutinante en los puntos de cruce sobre las fibras de vidrio. La baja viscosidad también es necesaria para obtener una recuperación satisfactoria del espesor de la estera no curada primaria después de su formación. Las resinas deben tener un pH alcalino para garantizar la estabilidad y evitar o minimizar los posibles problemas de corrosión en los equipos de acero al carbono. Esta combinación de requisitos es específica para la industria de la lana de vidrio. Para cumplir estos requisitos, los resoles deben prepararse de una manera definida, por ejemplo, usando bajas cantidades de catalizadores alcalinos, bajas temperaturas y tiempos de reacción cortos. Estas condiciones de reacción específicas tienen el objetivo de que el nivel de condensación de la resina de fenol-formaldehído obtenida sea bajo.

Tanto la viscosidad como la diluibilidad con agua de la resina son propiedades relacionadas, y son una indicación de su nivel de condensación. De hecho, en la preparación de la resina, estos parámetros son frecuentemente controlados en línea por los fabricantes para determinar cuándo se debe detener la reacción, dependiendo de la aplicación prevista para la resina. Cuanto mayor es la viscosidad y menor la diluibilidad con agua, mayor es el grado de condensación de la resina de fenol-formaldehído.

Las resinas de fenol-formaldehído y fenol-formaldehído-urea fabricadas por el productor de resina (y comercializadas) no se aplican directamente a las fibras minerales en la producción de lana mineral. En su lugar, el fabricante de lana mineral prepara una solución aglutinante acuosa (también conocida como aglutinante, composición aglutinante o formulación aglutinante). En la preparación del aglutinante, la resina se diluye en gran medida con agua y se mezcla con aditivos. Por aditivos se entiende las sustancias que generalmente se necesitan para ayudar en la fabricación de productos de lana mineral o para mejorar las propiedades de los productos manufacturados. Esta dilución y mezcla con aditivos se realiza habitualmente de forma continua en la misma línea de producción de lana mineral, ya que la resina se transporta a la estación de aplicación de aglutinante. Los aditivos usados frecuentemente incluyen urea (por ejemplo, si no está ya contenida en la resina), aceite desempolvante,

emulsionantes, colorantes, silanos, catalizadores latentes (sulfato de amonio), amoníaco (hidróxido de amonio), así como extensores adicionales.

Los problemas medioambientales y toxicológicos relacionados con el formaldehído emitido por los productos fabricados con aglutinantes que comprenden resinas de fenol-formaldehído y fenol-formaldehído-urea han conducido en los últimos años a un movimiento en la industria de la lana mineral para reducir, o incluso eliminar completamente el uso de resinas que contienen formaldehído, o para reducir la cantidad de exceso de formaldehído que contienen, con el objetivo final de reducir el nivel de emisiones de formaldehído de los productos fabricados. Por lo tanto, se han descrito en la técnica diferentes métodos para reducir el formaldehído libre en resinas de fenol-formaldehído.

Un grupo de tales métodos se refiere al uso de depuradores de formaldehído, sustancias capaces de reaccionar con el formaldehído libre (en exceso) contenido en la resina. Los depuradores de formaldehído son generalmente conocidos en la técnica y aquí se dan algunos ejemplos ilustrativos. El documento US 2011/111226 A1 describe el uso de sustancias con grupos metileno activos como depuradores de formaldehído. Un segundo conjunto de soluciones consiste en el uso de un compuesto capaz de formar condensados tanto con el fenol como con el formaldehído. Por ejemplo, el documento WO 2008/043961 A1 describe el uso de monoetanolamina que reacciona con formaldehído libre y fenol a través de la reacción de Mannich. El método descrito en el documento WO 2012/25699 A1 se refiere a un método para reducir el formaldehído libre en resinas usando glicina como depurador de formaldehído. Un tercer grupo de soluciones consiste en el tratamiento del producto de lana mineral con depuradores de formaldehído que reaccionan con el formaldehído libre emitido por el vellón. Por ejemplo, el método descrito en el documento WO 2008/005635 A2 consiste en el uso de bisulfito de sodio, metabisulfito de sodio y tetraetilenpentamina como depuradores de formaldehído. Otro método divulgado en el documento WO 2011/148076 A1 consiste en el uso de dihidrazidas como depuradores de formaldehído.

La cantidad de formaldehído libre en una resina de fenol-formaldehído también puede reducirse a menos del 0,5 % en peso tratando la resina con un fenol o derivado de anilina como depurador de formaldehído. En este método, el resol de fenol-formaldehído se trata con una cierta cantidad de fenol o derivado de anilina, preferiblemente a temperatura ambiente, para producir la reacción de condensación entre el fenol o el derivado de anilina y el formaldehído libre. Sin embargo, esta modificación de la resina presenta algunas limitaciones, por ej., requiere mezclar el fenol o el derivado de anilina con la resina durante el tiempo suficiente (preferiblemente entre 30-100 minutos) para producir la reducción de la concentración de formaldehído libre al nivel deseado. Esta "premezcla" debe hacerse como etapa previa a la preparación del aglutinante y la aplicación a las fibras minerales.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método alternativo para la fabricación de productos aislantes de lana mineral con bajo nivel de emisiones de formaldehído, y que no tiene las limitaciones e inconvenientes de los métodos de la técnica anterior.

Descripción de la invención

En vista de lo anterior, un método para producir productos de lana mineral con bajas emisiones de formaldehído, de acuerdo con una realización, comprende añadir al menos un derivado de resorcinol como aditivo en una preparación *in situ* de un aglutinante que comprende una resina de fenol-formaldehído, inmediatamente antes de que se aplique a las fibras minerales.

"*In situ*" significa en el contexto de esta memoria descriptiva que el aglutinante se prepara en la planta de producción de lana mineral unos pocos minutos, por ejemplo menos de 5 minutos y particularmente 1-5 minutos, antes de que se aplique a las fibras minerales. El tratamiento es particularmente adecuado si se selecciona resorcinol o alquil-resorcinol como derivado de fenol.

De acuerdo con una realización, un método para producir productos de lana mineral con bajas emisiones de formaldehído comprende (a) preparar una solución acuosa que comprende resorcinol o un derivado del mismo; (b) transportar una resina de fenol-formaldehído o una resina de fenol-formaldehído-urea a una estación de aplicación de aglutinante; (c) dosificar continuamente la solución acuosa a dicha resina mientras se transporta a la estación de aplicación del aglutinante, formando así una solución aglutinante; (d) aplicar la solución aglutinante a las fibras minerales; y (e) curar la solución de aglutinante aplicando calor, formando así el producto de lana mineral.

Según una realización, un método para producir productos de lana mineral con bajas emisiones de formaldehído comprende preparar una solución acuosa de aglutinante, aplicar la solución de aglutinante a las fibras minerales producidas por un fibrizador, formar un vellón de lana mineral sin curar sobre una cinta transportadora foraminosa receptora y curar el aglutinante en un horno de calentamiento, en el que el aglutinante se prepara *in situ* diluyendo continuamente una resina de fenol-formaldehído, que opcionalmente también comprende urea, con una mezcla acuosa de aditivos, mientras se transporta a la estación de aplicación de aglutinante, y la mezcla acuosa de aditivos se selecciona de manera que incluya al menos un derivado de resorcinol.

En realizaciones, el al menos un derivado de resorcinol se selecciona del grupo de resorcinol, alquil-resorcinolos y mezclas de los mismos. Los alquil-resorcinolos incluyen metil-resorcinolos, etil-resorcinolos, dimetil-resorcinolos y dietil-resorcinolos.

5 En realizaciones, la resina de fenol-formaldehído, que opcionalmente también comprende urea, se selecciona de manera que tenga un pH de 7 o superior, una diluibilidad en agua de más de 20 veces a 20 °C, una viscosidad inferior a 100 mPa.s (a 20 °C y 40 % de contenido sólido) y un tiempo B de curado entre 2-15 minutos (a 130 °C).

10 Preferiblemente, la resina de fenol-formaldehído adecuada se selecciona de manera que comprenda de 2 % en peso a 8 % en peso de formaldehído libre con respecto a resina seca medida de acuerdo con la norma ISO 11402:2004. En el caso de seleccionar resinas de fenol-formaldehído-urea, el contenido preferido de formaldehído libre es de 0,5 % en peso a 1,5 % en peso.

15 En toda esta memoria descriptiva, se considera que las emisiones de formaldehído son bajas si los productos de lana mineral producen emisiones de formaldehído inferiores a 20 µg/m³, más preferiblemente inferiores a 10 µg/m³, y aún más preferiblemente inferiores a 7 µg/m³, cuando se almacenan en una cámara de ensayo con intercambio de aire y en condiciones controladas durante 28 días y luego, la concentración de formaldehído en el aire de la cámara se mide de acuerdo con el método estándar ISO 16000-3:2011.

20 Otro aspecto de la presente invención es un método para producir lana mineral, por ejemplo de las realizaciones anteriores, en el que la resina se selecciona de manera que la relación molar entre formaldehído libre en la resina, antes de la adición opcional de urea, y el derivado de resorcinol sea de 4,0 a 0,8, y preferiblemente de 3,0 a 0,9, y más preferiblemente de 2,5 a 1,0.

25 El método según las realizaciones descritas en la presente memoria presenta beneficios en relación con otros métodos, particularmente si se compara con el método de "premezcla" descrito anteriormente, donde las resinas de fenol-formaldehído se tratan con fenol o derivado de anilina como paso previo a la preparación del aglutinante. Como en el método de "premezcla", el método inventivo aquí también produce la reducción dirigida de las emisiones de formaldehído. Sin embargo, se obtienen ciertas ventajas prácticas mediante el método de la invención en
30 comparación con el método de "premezcla" referido:

a) El método de la invención no necesita que tenga lugar la etapa de "premezcla", evitando la necesidad de instalaciones adicionales y ahorrando tiempo de trabajo. La solución de resorcinol puede prepararse
35 simultáneamente y junto con la solución de los aditivos aglutinantes. Por lo tanto, el método de la invención no necesita reactor adicional o etapas adicionales. Complementariamente, la concentración del derivado de resorcinol en relación con el contenido de sólidos de la resina se puede ajustar en línea, lo que significa que la concentración puede cambiarse mientras se está fabricando la lana mineral. Esto podría ser ventajoso, por ejemplo, cuando deben producirse productos con diferentes niveles de emisiones de formaldehído sin detener la línea de fabricación, o cuando un lote de resina que tiene un cierto contenido de formaldehído libre es reemplazado por un lote de resina con un contenido diferente de formaldehído libre. En este caso, la cantidad de derivado de resorcinol añadida puede ajustarse fácilmente en línea, p ej., ajustando la medida de su solución.

b) La estabilidad de la resina no se ve comprometida por la preparación de la "premezcla", lo que reduce el riesgo de condensación prematura de la resina y asegura que no se pierda la alta dilución en agua requerida y la
45 baja viscosidad. La cantidad de resorcinol también puede ser más alta que en el proceso de "premezcla", ya que no hay riesgo de precondensación de la resina. Esto puede ser útil si, por ejemplo, las resinas se seleccionan teniendo inicialmente grandes cantidades de formaldehído libre. Por lo tanto, se observa que una resina de fenol-formaldehído con 7 % de formaldehído libre tratado con 2 moles de resorcinol por mol de formaldehído libre se condensa prematuramente y después de 45 minutos forma un gel con una viscosidad que ya no es procesable (más de 20.000 mPa.s) Esta limitación se evita con el método de la invención, ya que el aglutinante se aplica
50 inmediatamente después de que la resina se ponga en contacto con el derivado de resorcinol (generalmente entre 1-5 minutos) y las fibras minerales, antes de que la reacción de condensación prematura se haya desarrollado extensamente.

55 Descripción detallada de las realizaciones de la invención

La resina de fenol-formaldehído adecuada para el método de la presente invención es un *resol* de fenol-formaldehído producido por condensación de formaldehído y fenol en una relación molar formaldehído:fenol mayor que 1,1, y preferiblemente mayor que 2. Normalmente, la relación molar formaldehído:fenol en el fenol-formaldehído
60 usado como material de partida en el proceso de la presente invención no es mayor que 6. El proceso de condensación para preparar la resina de fenol-formaldehído generalmente está catalizado por NaOH, KOH, Ca(OH)₂ o Ba(OH)₂, lo más preferiblemente NaOH, y se detiene mientras el nivel de condensación es todavía parcial y relativamente bajo.

65 Opcionalmente, la resina de fenol-formaldehído también comprende urea. En este caso, la urea sirve tanto como depurador de una parte del exceso de formaldehído como de extendedor de resina. La urea generalmente se agrega

después de que se prepara el resol de fenol-formaldehído, y la mezcla se calienta para producir resinas de fenol-formaldehído-urea después de enfriar, también llamada premezcla de FFU. Aunque la urea puede reducir parcialmente el contenido de formaldehído libre de la resina, sigue existiendo emisión de formaldehído del producto fabricado. Como explicación se ha descrito que el aducto formado entre el formaldehído y la urea no es estable.

5 El método de la invención se puede aplicar tanto a resinas de fenol-formaldehído como de fenol-formaldehído-urea. En ambos casos, los productos de lana mineral fabricados tienen un bajo nivel de emisiones de formaldehído.

10 El amoníaco (o hidróxido de amonio) también podría estar comprendido en la resina de fenol-formaldehído o fenol-formaldehído-urea de la invención, para ajustar el pH y mejorar la diluibilidad y la estabilidad de almacenamiento de la resina.

15 La resina de fenol-formaldehído aplicable es una solución acuosa que comprende de 5 a 70 % en peso, más preferiblemente de 40 a 65 % en peso, y lo más preferiblemente de 45 a 55 % en peso de dichos condensados de resol de fenol-formaldehído.

20 De acuerdo con una realización aún más preferida, la resina de fenol-formaldehído en la presente invención contiene de aproximadamente 2 % en peso a 8 % en peso de formaldehído libre, determinado por el método ISO 11402:2004. Cuando se usan resinas de fenol-formaldehído-urea, el contenido de formaldehído libre es de 0,5 % en peso a 1,5 % en peso. La concentración de formaldehído libre es frecuentemente proporcionada por el fabricante de la resina como parte de la especificación.

25 Las resinas adecuadas se caracterizan por tener un pH > 7, particularmente entre 7-10, y por el hecho de que pueden diluirse con más de 20 partes en peso de agua desmineralizada a 20 °C por 1 parte de resina, determinado por el método ISO 8989:1995. Esto normalmente se conoce como diluibilidad 'infinita' en el agua. La viscosidad de las resinas es baja, en particular inferior a 100 mPa.s (a 20 °C y a una concentración de resina del 40 % en peso de contenido sólido). Otra característica de la resina es que su tiempo B de curado está en el rango de 2 a 15 minutos a una temperatura de 130 °C, según se determina utilizando el método ISO 8987:2005.

30 Ejemplos particulares de resinas de fenol-formaldehído preferidas para la presente invención comercialmente disponibles son Bakelite® PF 1230V de Momentive o Borofen® B-1606A suministradas por Fenolit.

35 Se puede añadir urea como un diluyente de resina a las resinas adecuadas de la invención en una cantidad de hasta 40 % en peso basado en el contenido de sólidos de resina de fenol-formaldehído, preferiblemente en una cantidad de 10-35 % en peso y más preferiblemente de 20-30 % en peso. Una cantidad demasiado alta de urea podría afectar negativamente las propiedades mecánicas de los productos de lana mineral unidos.

40 El derivado de resorcinol útil en el método de acuerdo con la presente invención es cualquier derivado de resorcinol capaz de reaccionar con el formaldehído libre de la resina mediante reacción de condensación. Ejemplos particulares de derivados de resorcinol incluyen resorcinol y alquil-resorcinoles, así como mezclas de los mismos. Ejemplos de alquil-resorcinoles útiles son metil-resorcinoles, etil-resorcinoles, dimetil-resorcinoles, dietil-resorcinoles y sus mezclas, tales como fenoles de esquistos bituminosos. El resorcinol es particularmente preferido ya que presenta una velocidad de condensación adecuada con formaldehído, una dosificación y una manipulación relativamente fáciles, no es tóxico y tiene un coste asequible.

45 En el método de la invención, la resina de fenol-formaldehído se diluye continuamente *in situ*, por ejemplo en la línea de fabricación de lana mineral, con una mezcla acuosa de aditivos para preparar el aglutinante, inmediatamente antes de aplicar el aglutinante a las fibras minerales. El tiempo desde el momento en que los aditivos aglutinantes se ponen en contacto con la resina de fenol-formaldehído hasta que el aglutinante se aplica a las fibras minerales generalmente varía de 1 a 5 minutos. Debe entenderse que la mezcla acuosa de aditivos puede estar formada por una o varias fracciones, y que cada uno de los aditivos puede estar contenido en una o varias de las fracciones. Por lo tanto, p.ej., una de las fracciones puede estar formada por agua dulce o agua de proceso, sin otros aditivos. Esta parte del método de la invención se puede hacer, p.ej., introduciendo continuamente la mezcla acuosa de aditivos como una o varias fracciones en la canalización donde la resina acuosa se está transportando a la estación de aplicación del aglutinante. Las relaciones entre la solución de resina y de la fracción o fracciones de mezcla de aditivos acuosos se pueden controlar ajustando el caudal de las bombas respectivas. Se adoptan medios, que son bien conocidos en la técnica, para asegurar que los componentes aglutinantes se mezclen bien antes de que se apliquen a las fibras. Esta dilución se realiza para alcanzar un contenido no acuoso de aglutinante final preferiblemente en el intervalo de 4-10 % en peso.

60 Para evitar la condensación prematura perjudicial, la temperatura de la mezcla de la solución aglutinante preferiblemente no se eleva a más de 50 °C, más preferiblemente no se eleva a más de 40 °C y aún más preferiblemente la temperatura varía de 10 a 35 °C antes de que se aplique la solución aglutinante a las fibras.

65 La mezcla de aditivos incluye al menos un derivado de resorcinol para producir la reducción deseada de las emisiones de formaldehído de los productos fabricados.

5 La mezcla de aditivos preferiblemente también contiene otros aditivos aglutinantes como los conocidos en la técnica, y en las proporciones descritas previamente. Ejemplos no limitativos de aditivos útiles son urea (es decir, si no está ya contenida en la resina o además de la urea presente en la resina), aceite desempolvante (por ejemplo, aceite de parafina), emulsionantes, colorantes, promotores de la adhesión (por ejemplo, silanos), catalizador latente (por ejemplo, sulfato de amonio), amoníaco (hidróxido de amonio), suavizantes de fibra, agentes hidrofobizantes (por ejemplo, siliconas), así como extensores adicionales tales como carbohidratos (por ejemplo, azúcar, almidón, almidón modificado, dextrinas) y/o lignosulfonatos.

10 El contenido no acuoso del aglutinante final comprende preferiblemente 5-15 % en peso de aditivos aglutinantes, 70-90 % en peso de resina de fenol-formaldehído que contiene de 0 a 40 % en peso de urea, y 5-15 % en peso de derivado de resorcinol. De acuerdo con una realización, el contenido no acuoso del aglutinante final consiste en 5-15 % en peso de aditivos aglutinantes, 70-90 % en peso de resina que contiene de 0 a 40 % en peso de urea, y 5-15 % en peso de derivado de resorcinol.

15 En una realización preferida, el aglutinante se aplica en forma atomizada a las fibras finas individuales atenuadas que se producen mediante un fibrizador a partir de una mezcla mineral fundida en caliente. La atomización puede producirse pulverizando mediante boquillas o dispositivos similares orientados en una dirección para que el aglutinante pulverizado se encuentre con las fibras atenuadas. El aglutinante contacta con las fibras cuando todavía están calientes, produciendo la evaporación de una gran cantidad de agua y otras sustancias volátiles presentes en el aglutinante.

20 El aglutinante se aplica preferiblemente en una cantidad para producir un contenido de aglutinante sólido en el producto final después de secar y curar entre 3-12 % en peso, con relación al peso de las fibras minerales. Esta cantidad de aglutinante curado se mide como LOI (pérdida por ignición) de acuerdo con la norma ISO 29771:2008.

25 En realizaciones preferidas, las fibras impregnadas con aglutinante parcialmente seco se recogen a continuación de forma continua en una cinta transportadora foraminosa situada en la parte inferior de una cámara de formación, formando un vellón de baja densidad de fibras minerales. El aire es aspirado por debajo del transportador de modo que la formación del vellón se ve reforzada por el efecto del vacío. En esta etapa, se dice que el vellón está en estado no curado, lo que significa que el aglutinante parcialmente seco (o la resina comprendida en el aglutinante) no ha comenzado a solidificarse (curar) como consecuencia del calor.

30 El vellón no curado se transporta a continuación a un horno de calentamiento (curado), donde el aglutinante se cura para endurecerse a temperaturas > 100 °C, preferiblemente entre 140-200 °C, y más preferiblemente entre 160-180 °C. El tiempo de curado varía preferiblemente de 2 a 5 minutos. Una vez completado el curado, las fibras en el producto de lana mineral están unidas en sus puntos de cruce por el aglutinante curado.

35 Sin querer limitarse por la teoría, los inventores creen que una reacción entre el derivado de resorcinol y el formaldehído libre se produce principalmente cuando las fibras calientes se impregnan con el aglutinante, y durante el curado. Se cree que el derivado de resorcinol forma productos condensados tanto con el formaldehído libre como con la resina, atrapando irreversiblemente el formaldehído en los productos curados.

40 La cantidad de derivado de resorcinol no está particularmente limitada. Sin embargo, se requiere que esta cantidad sea suficiente para producir las bajas emisiones deseadas de formaldehído a partir de los productos de lana mineral fabricados. La cantidad máxima de derivado de resorcinol en principio está principalmente limitada por la viabilidad económica de la producción. La cantidad de resorcinol también depende de la concentración de formaldehído libre de la resina de fenol-formaldehído o de la resina de fenol-formaldehído-urea comprendida en el aglutinante. Se ha observado que se obtienen bajos niveles de emisiones de formaldehído cuando se calcula que la cantidad de derivado de resorcinol da como resultado una relación molar entre formaldehído libre en la resina y derivado de resorcinol de 4,0 a 0,8, y preferiblemente de 3,0 a 0,9, y más preferiblemente de 2,5 a 1,0. En el caso de las resinas de fenol-formaldehído-urea, estas relaciones se calculan considerando el formaldehído libre en la resina antes de que se añada la urea.

45 Después del curado, la estera curada se corta subsecuentemente al tamaño deseado con dispositivos de corte y opcionalmente se enrolla, antes de empaquetarse para el transporte.

50 Los productos de lana mineral fabricados con el método de la invención producen emisiones de formaldehído inferiores a 20 µg/m³, más preferible inferior a 10 µg/m³ y lo más preferible inferior a 7 µg/m³, cuando se almacena en una cámara de prueba con intercambio de aire y en condiciones controladas durante 28 días y luego, la concentración de formaldehído en el aire de la cámara se mide de acuerdo con el método estándar ISO 16000-3:2011.

55 Los productos de lana mineral fabricados con el método de la invención se pueden usar, por ejemplo, en el aislamiento de edificios, medios de transporte, conductos de aire acondicionado u otros dispositivos, o para la protección contra incendios. El producto de lana mineral puede comprender además revestimientos adicionales hechos de papel, aluminio, velo de vidrio o mezclas de los mismos. También son factibles otros usos no aislantes

para la lana mineral.

Métodos de prueba

5 1) Método para medir el formaldehído libre de la resina

El contenido de formaldehído libre de la resina se mide de acuerdo con la norma internacional ISO 11402:2004, utilizando el procedimiento de hidrocioruro de hidroxilamina.

10 Este método implica el siguiente principio general: El formaldehído presente en la resina se convierte en la oxima con hidrocioruro de hidroxilamina. A continuación, el ácido clorhídrico formado durante esta reacción se determina por retrotitulación potenciométrica, usando una solución de hidróxido de sodio.

15 2) Método para medir la diluibilidad

La diluibilidad de la resina en agua desmineralizada se mide a 20 °C de acuerdo con el método de la norma internacional ISO 8989:1995. La diluibilidad de la resina es una medida de la masa de agua necesaria para obtener turbidez en la resina líquida.

20 Este método implica añadir agua a la resina hasta que la turbidez persista durante un mínimo de 30 s después de la agitación.

3) Método para medir la viscosidad

25 La viscosidad de la resina se mide a 20 °C usando un viscosímetro Brookfield, husillo 1, 60 rpm. La viscosidad a la que se hace referencia en la presente invención se basa en una concentración de resina que tiene un contenido sólido de 40 % en peso en agua.

30 4) Método para medir el tiempo B de curado

El tiempo B de curado de la resina se mide a 130 °C de acuerdo con la norma internacional ISO 8987:2005. En este método, la condensación de la resina de fenol-formaldehído se lleva a cabo en la etapa B en una placa de prueba calentada. El punto de tiempo de la transformación B se alcanza cuando se levanta brevemente de la resina una varilla de agitación y se rompen los hilos de la resina de la varilla.

35 5) Método para medir las emisiones de formaldehído de productos de lana mineral

La cantidad de emisiones de formaldehído de los productos de lana mineral curados se mide a partir de muestras recién fabricadas de acuerdo con la norma ISO 16000-3:2011. El método consiste en colocar las muestras frescas en una cámara de vidrio aclimatada de 212 l equipada con un ventilador y con una temperatura fijada a 23 ± 1 °C, una humedad relativa de 50 ± 5 %, flujo de aire de $0,2 \pm 0,1$ m/s y una tasa de intercambio de aire de $0,5 \text{ h}^{-1} \pm 5$ % durante 28 días. Otros ajustes son el factor de carga de 1 m² de superficie de muestra por m³ del volumen de la cámara de prueba y una tasa de intercambio de aire de área específica de 0,5 m³/m² h. El formaldehído emitido se determina en µg/m³ a partir de muestras de aire del aire de la cámara recogidas en cartuchos adsorbentes recubiertos con 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) en el momento de la medición (después de 28 días en este caso) y las hidrazonas formadas se analizan posteriormente mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección por absorción ultravioleta.

Ejemplo 1:

50 Un contenedor intermedio para productos a granel (IBC) de 1000 l, equipado con un agitador mecánico, se cargó con 349 kg de resina acuosa de fenol-formaldehído caracterizada por pH 9,4, viscosidad 20 mPa.s, diluibilidad > 20 y tiempo B 2,2 minutos y con 45 % en peso de contenido sólido. El contenido de formaldehído libre de esta resina fue del 4 % en peso. A continuación, se añadieron 69 kg de urea a la solución de resina como un sólido y la mezcla se agitó a 25 °C durante 60 minutos. Separadamente, se mezclaron 39 kg de resorcinol sólido y 220 l de agua y se agitaron a 25 °C durante 60 minutos para obtener una solución de color amarillo pálido. Se añadieron pequeñas cantidades de aceite mineral, silanos y catalizador a esta solución. La resina de fenol-formaldehído-urea se bombeó a través de la canalización a un caudal de 151 kg/h a una estación de aplicación de aglutinante. La solución de resorcinol se introdujo simultáneamente en la canalización de la resina a un caudal de 93 kg/h para preparar el aglutinante. Esta relación de caudal corresponde a una relación molar de formaldehído/resorcinol de 1,25. Se obtiene una mayor dilución mediante la introducción de agua de proceso a 1530 kg/h. Este aglutinante se aplicó sobre la superficie de fibras de lana de vidrio, en forma de gotas pequeñas, mediante anillos de pulverización, a medida que las fibras atenuadas por los sopladores de aire caliente de un fibrizador de disco caen a una cinta transportadora foraminosa. Las fibras se recogieron en forma de vellón no curado sobre una cinta transportadora foraminosa en el fondo de una cámara de formación. El vellón fue a continuación densificado y transportado a un horno de curado. Después del curado, el material producido tenía una densidad de 12 kg/m³ y un espesor de 200

mm. El contenido de aglutinante curado medido como LOI fue 4,9 % en peso. Las emisiones de formaldehído de una muestra de la estera de lana de vidrio curada el día 28 fueron 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ejemplo 2:

Se repitió el mismo procedimiento del ejemplo 1, con las siguientes excepciones: la solución de resorcinol se preparó mezclando 20 kg de resorcinol sólido y 110 l de agua; la resina de fenol-formaldehído-urea se bombeó a un caudal de 163 kg/h; el caudal de la solución de resorcinol se ajustó a 50 kg/h. El caudal en este caso corresponde a una relación molar formaldehído/resorcinol de 2,5. La estera de lana de vidrio producida en este ejemplo tenía una densidad de 12 kg/m^3 y un espesor de 200 mm. El contenido de aglutinante curado medido como LOI fue 4,6 % en peso. Las emisiones de formaldehído medidas a partir de una muestra de la estera de lana de vidrio curada el día 28 fueron 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ejemplo 3:

Se repitió el mismo procedimiento del ejemplo 1, con las siguientes excepciones: la solución de resorcinol se preparó mezclando 36 kg de resorcinol sólido y 200 l de agua; la resina de fenol-formaldehído usada fue Borofen B-1606 suministrada por Fenolit, que tiene pH 8,6, viscosidad 15 mPa.s, diluibilidad > 20, tiempo B 2,0 min, 46 % en peso de contenido sólido, y un contenido de formaldehído libre de 7 % en peso; la resina de fenol-formaldehído-urea se bombeó a un caudal de 225 kg/h; el caudal de la solución de resorcinol se ajustó a 130 kg/h. El caudal en este caso corresponde a una relación molar de formaldehído/resorcinol de 2,5. La estera de lana de vidrio producida en este ejemplo tenía una densidad de 12 kg/m^3 y un espesor de 200 mm. El contenido de aglutinante curado medido como LOI fue 4,8 % en peso. Las emisiones de formaldehído medidas a partir de una muestra de la estera de lana de vidrio curada el día 28 fueron 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Por lo tanto, en vista de lo anterior, un método para producir productos de lana mineral con bajas emisiones de formaldehído de acuerdo con una realización incluye:

preparar una solución acuosa de aglutinante, aplicar la solución aglutinante a las fibras minerales producidas por un fibrizador, formar un vellón de lana mineral sin curar sobre una cinta transportadora foraminosa receptora, y curar el aglutinante en un horno de calentamiento, en el que

a) el aglutinante se prepara *in situ* diluyendo continuamente una resina de fenol-formaldehído, que opcionalmente también comprende urea, con una mezcla acuosa de aditivos, mientras se transporta a la estación de aplicación de aglutinante, y

b) la mezcla acuosa de aditivos se selecciona de manera que incluya al menos un derivado de resorcinol.

El al menos un derivado de resorcinol puede seleccionarse del grupo de resorcinol, alquil-resorcinoles y mezclas de los mismos.

La resina de fenol-formaldehído, que también puede comprender opcionalmente urea, se selecciona de acuerdo con una realización tal que tiene un pH de 7 o superior, una diluibilidad en agua de más de 20 veces a 20 °C, una viscosidad inferior a 100 mPa.s (a 20 °C y 40 % de contenido sólido) y un tiempo B de curado entre 2-15 minutos (a 130 °C).

De acuerdo con una realización, la resina de fenol-formaldehído se puede seleccionar de manera que comprenda desde 2 % en peso hasta 8 % en peso de formaldehído libre con respecto a la resina seca medida de acuerdo con la norma ISO 11402:2004, y desde 0,5 % en peso hasta 1,5 % en peso en el caso de seleccionar resinas de fenol-formaldehído-urea.

De acuerdo con una realización, los productos de lana mineral producen emisiones de formaldehído después de 28 días inferiores a 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, más preferiblemente inferiores a 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y aún más preferiblemente inferiores a 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, cuando se mide según el método estándar ISO 16000-3:2011.

De acuerdo con una realización, la resina se selecciona de manera que la relación molar entre el formaldehído libre y la resina, antes de la adición opcional de urea, y el derivado de resorcinol sea de 4,0 a 0,8.

De acuerdo con una realización, la resina se selecciona de manera que la relación molar entre el formaldehído libre en la resina, antes de la adición opcional de urea, y el derivado de resorcinol sea de 3,0 a 0,9.

De acuerdo con una realización, la resina se selecciona de manera que la relación molar entre el formaldehído libre en la resina, antes de la adición opcional de urea, y el derivado de resorcinol sea de 2,5 a 1,0.

De acuerdo con una realización, se produce un producto de lana mineral con un método de cualquiera de las realizaciones anteriores.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir productos de lana mineral con bajas emisiones de formaldehído, que comprende:
 - 5 (a) preparar una solución acuosa que comprende resorcinol o un derivado del mismo;
 - (b) transportar una resina de fenol-formaldehído o una resina de fenol-formaldehído-urea a una estación de aplicación de aglutinante;
 - (c) dosificar continuamente la solución acuosa a dicha resina mientras se la transporta a la estación de aplicación del aglutinante, formando así una solución aglutinante;
 - 10 (d) aplicar la solución aglutinante a fibras minerales; y
 - (e) curar la solución aglutinante aplicando calor, formando así el producto de lana mineral.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (d) comprende aplicar la solución aglutinante a fibras minerales que se producen mediante un fibrizador, y formar un vellón de lana mineral sin curar sobre un soporte.
- 15 3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el al menos un derivado de resorcinol se selecciona del grupo de resorcinol, alquil-resorcinoles y mezclas de los mismos.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de fenol-formaldehído o la resina de fenol-formaldehído-urea se seleccionan de manera que tengan un pH de 7 o superior, una diluibilidad en agua de más de 20 veces a 20 °C, una viscosidad inferior a 100 mPa.s (a 20 °C y 40 % de contenido sólido) y un tiempo B de curado de entre 2-15 minutos (a 130 °C).
- 20 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de fenol-formaldehído se selecciona de manera que comprenda del 2 % en peso al 8 % en peso de formaldehído libre con respecto a la resina seca medida según la norma ISO 11402:2004, y del 0,5 % en peso al 1,5 % en peso en el caso de seleccionar resinas de fenol-formaldehído-urea.
- 25 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los productos de lana mineral producen emisiones de formaldehído después de 28 días inferiores a 20 µg/m³, más preferiblemente inferiores a 10 µg/m³ y aún más preferiblemente inferiores a 7 µg/m³, cuando se mide según el método estándar ISO 16000-3:2011.
- 30 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina se selecciona de manera que la relación molar entre el formaldehído libre en la resina, antes de la adición opcional de urea, y el derivado de resorcinol sea de 4,0 a 0,8.
- 35 8. El método de la reivindicación 6, en el que la resina se selecciona de manera que la relación molar entre el formaldehído libre en la resina, antes de una adición opcional de urea, y el derivado de resorcinol sea de 3,0 a 0,9.
- 40 9. El método de la reivindicación 8, en el que la resina se selecciona de manera que la relación molar entre el formaldehído libre en la resina, antes de la adición opcional de urea, y el derivado de resorcinol sea de 2,5 a 1,0.
- 45 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo entre la dosificación de la solución acuosa a la resina para formar la solución aglutinante y la aplicación de la solución aglutinante a las fibras minerales es de menos de 5 minutos, particularmente de 1 a 5 minutos.