

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 292**

51 Int. Cl.:

C03C 25/34 (2006.01)

C03C 25/26 (2008.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C09J 161/06 (2006.01)

C09J 161/14 (2006.01)

C09J 161/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2009 PCT/FR2009/050653**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2009 WO09136105**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2009 E 09742303 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2268589**

54 Título: **Composición de encolado para fibras minerales y productos resultantes**

30 Prioridad:

11.04.2008 FR 0802015

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

03.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 692 292 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 fibras minerales y productos resultantes

5 La invención se refiere a una composición de encolado con un bajo contenido de formaldehído libre para fibras minerales, en particular de vidrio o de roca. La composición de encolado comprende una resina obtenida por condensación de fenol, de formaldehído y de amina en presencia de un catalizador básico, y un captador de formaldehído.

La invención se refiere también a productos aislantes a base de fibras minerales tratadas mediante dicha composición de encolado.

10 Los productos de aislamiento a base de fibras minerales pueden estar formados a partir de fibras obtenidas mediante diferentes procedimientos, por ejemplo según la técnica conocida de formación de fibras por centrifugación interna o externa.

15 La centrifugación interna consiste en introducir la materia en fusión (en general vidrio o roca) en un dispositivo centrífugo que comprende una multitud de pequeños orificios, proyectándose la materia hacia la pared periférica del dispositivo bajo la acción de la fuerza centrífuga y escapando la materia en forma de filamentos. A la salida del dispositivo centrífugo, los filamentos son estirados y arrastrados por una corriente gaseosa, que tiene una temperatura y una velocidad elevadas, hacia un elemento receptor para formar un material no tejido de fibras.

La centrifugación externa consiste en verter la materia en fusión en la superficie periférica externa de unos elementos rotatorios denominados rotores, desde la que la fusión es lanzada bajo la acción de la fuerza centrífuga. También están previstos unos medios de estirado por corriente gaseosa y de recogida en un elemento de recepción.

20 Para asegurar la unión de las fibras entre sí y posibilitar que el material no tejido tenga cohesión, se proyecta sobre las fibras, a la salida del dispositivo centrífugo, una composición de encolado que contiene una resina termoendurecible. El material no tejido de fibras revestidas con el encolante se somete a un tratamiento térmico (a una temperatura por lo general 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 estabilidad dimensional, resistencia a la tracción, recuperación de espesor tras la compresión y color homogéneo.

En la mayoría de los casos, la composición de encolado se pulveriza sobre las fibras. En términos generales, la composición de encolado contiene la resina, que se presenta habitualmente en forma de una solución acuosa, aditivos tales como urea, silanos, aceites minerales, amoniaco y un catalizador de policondensación, y agua.

30 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 aptitud para la pulverización y pueda depositarse en la superficie de las fibras con el fin de unirlos eficazmente. La aptitud para la pulverización está directamente relacionada con la capacidad que tiene la resina para poder ser diluida en una gran cantidad de agua y permanecer estable a lo largo del tiempo.

35 La aptitud para la dilución se caracteriza por la "diluibilidad", que se define como el volumen de agua desionizada que, a una temperatura dada, puede añadirse a una unidad de volumen de la solución acuosa de resina antes de la aparición de un problema permanente. En general, se considera que una resina es apta para ser utilizada como encolante cuando su diluibilidad es igual o superior a un 1.000%, a 20°C.

40 La preparación de la composición de encolado se efectúa por lo general en el momento de empleo mezclando la resina y los aditivos anteriormente mencionados. Es importante que la resina permanezca estable durante un determinado espacio de tiempo antes de ser utilizada en la composición de encolado, en particular durante al menos 8 horas a una temperatura del orden de 12 a 18°C, y que su diluibilidad al final de este periodo sea superior o igual a un 1.000%, a 20°C, preferiblemente superior o igual a un 2.000% (diluibilidad infinita).

45 Además, las composiciones de encolado están sujetas a disposiciones reglamentarias estrictas que hacen que la resina deba contener –y generar durante la etapa de encolado o ulteriormente durante la cocción del producto de aislamiento– la menor cantidad posible de compuestos considerados perjudiciales para la salud humana o para el medio ambiente.

50 Las resinas termoendurecibles utilizadas más comúnmente en las composiciones de encolado son resinas fenólicas que pertenecen a la familia de los resoles. Aparte de su buena aptitud para una reticulación en las condiciones térmicas anteriormente mencionadas, estas resinas son muy solubles en agua, tienen una buena afinidad con las fibras minerales, en particular de vidrio, y son relativamente poco costosas.

Estas resinas se obtienen mediante condensación de fenol y de formaldehído, en presencia de un catalizador básico, en una relación molar formaldehído/fenol generalmente superior a 1, de forma que se favorezca la reacción entre el fenol y el formaldehído y se disminuya el contenido de fenol residual en la resina.

- 5 Para reducir la cantidad de formaldehído residual, se conoce el método de añadir a la resina una cantidad suficiente de urea, que reacciona con el formaldehído libre formando condensados de urea-formaldehído (véase el documento EP 0 148 050 A1). La resina obtenida contiene condensados de fenol-formaldehído y de urea-formaldehído, presenta un contenido de formaldehído libre y de fenol libre, expresado en peso total de líquido, inferior o igual a un 3% y un 0,5%, respectivamente, y tiene una diluibilidad en agua al menos igual a un 1.000%.
- Si la cantidad de fenol residual es aceptable, la cantidad de formaldehído residual es en cambio muy elevada para satisfacer las restricciones reglamentarias actuales.
- 10 Además, se ha comprobado que la resina no es estable en las condiciones del tratamiento térmico a las que las fibras encoladas se someten para que la resina se reticule y una eficazmente las fibras en el producto aislante final. A las temperaturas habituales aplicadas en la estufa, por lo general superiores a 100°C, los condensados de urea-formaldehído se degradan y liberan formaldehído, que aumenta las emisiones no deseadas de gas a la atmósfera. También puede liberarse formaldehído del producto final durante su utilización como aislante térmico y/o acústico bajo el efecto de las variaciones térmicas, pero también higrométricas, relacionadas con los ciclos climáticos.
- 15 En el documento EP 0 480 778 A1 se ha propuesto sustituir una parte de la urea por una amina, que reacciona con el fenol y el formaldehído libres según la reacción de Mannich para formar un producto de condensación que tiene una estabilidad térmica mejorada. El contenido de fenol y de formaldehído libres de esta resina es inferior o igual a un 0,20% e inferior o igual a un 3%, respectivamente.
- 20 El documento WO 2007/060237 describe composiciones de ligante que contienen una dispersión acuosa de una resina de fenol-formaldehído y al menos una amina presente en forma libre. La presente invención tiene como objetivo proponer una composición de encolado apta para ser pulverizada sobre fibras minerales, que comprende una resina fenólica líquida que tiene un bajo contenido de formaldehído libre y un compuesto apto para reaccionar con el formaldehído.
- 25 La invención tiene más en general por objeto una composición de resina que comprende una resina fenólica líquida que tiene un bajo contenido de formaldehído libre y un compuesto apto para reaccionar con el formaldehído. Esta composición de resina está destinada en particular a entrar en la constitución de la composición de encolado anteriormente mencionada.
- Otro objeto de la invención se refiere a los productos de aislamiento térmico y/o acústico obtenidos a partir de fibras minerales encoladas con la composición de encolado anteriormente mencionada.
- 30 La resina líquida que entra en la constitución de la composición de encolado conforme a la invención presenta un contenido de formaldehído libre inferior o igual a un 0,1% en peso total de líquido, preferiblemente inferior o igual a un 0,05%.
- El contenido de fenol libre de la resina es inferior o igual a un 0,5% en peso total de líquido, preferiblemente inferior o igual a un 0,4%.
- 35 La resina es una resina líquida que contiene esencialmente condensados de fenol-formaldehído (P-F) y de fenol-formaldehído-monoetanolamina (P-F-A). Se entiende aquí que la parte "fenol", indicada como P, de los condensados puede estar constituida por (i) fenol, o (ii) fenol sustituido con al menos un grupo funcional (tales como halógeno, nitro, alquilo), o (iii) un grupo fenol, eventualmente sustituido, llevado por una molécula de cadena larga, o (iv) por una mezcla de los compuestos (i), (ii), (iii) anteriormente mencionados.
- 40 La resina presenta una diluibilidad, medida a 20°C, al menos igual a un 1.000%, preferiblemente superior o igual a un 1.200% y ventajosamente superior o igual a un 1.400%.
- La resina es estable térmicamente, porque está libre de condensados de urea-formaldehído (U-F) conocidos por su aptitud para degradarse bajo el efecto de la temperatura. Los condensados P-F-A son por su parte estables en las condiciones anteriormente mencionadas, y en particular generan poco formaldehído, especialmente durante el envejecimiento del producto aislante final.
- 45 La resina, tal como se ha definido anteriormente, se obtiene según un procedimiento que consiste en hacer reaccionar un fenol tal como se ha definido previamente, preferiblemente fenol, y formaldehído en presencia de un catalizador básico, en una relación molar formaldehído/fenol superior a 1, enfriar la mezcla de reacción e introducir en dicha mezcla de reacción, durante el enfriamiento, la amina que reacciona con el formaldehído y el fenol libres según la reacción de Mannich.
- 50 A partir de la introducción de la amina, se interrumpe el enfriamiento y se mantiene la mezcla de reacción a la temperatura de introducción durante un tiempo que varía de 10 a 120 minutos y, después del enfriamiento, se añade un ácido en cantidad suficiente para que el pH de la resina sea inferior a 7.
- Preferiblemente se hacen reaccionar el fenol y el formaldehído en una relación molar formaldehído/fenol comprendida entre 2 y 4, o ventajosamente inferior o igual a 3, hasta una tasa de conversión del fenol superior o

igual a un 93% y se comienza a enfriar la mezcla de reacción. El enfriamiento interviene en una fase de la condensación que corresponde a una resina que aún puede diluirse con agua (diluibilidad superior a un 1.000%).

Por "tasa de conversión del fenol" se entiende el porcentaje de fenol que ha participado en la reacción de condensación con el formaldehído con respecto al fenol de partida.

- 5 La amina se añade durante el enfriamiento de manera progresiva, porque la reacción con el fenol y el formaldehído es exotérmica y la temperatura en el momento de añadir la amina se mantiene durante el tiempo mencionado más alta, procurando que la diluibilidad de la resina permanezca al menos igual a un 1.000%.

La amina es monoetanolamina.

- 10 La introducción de la amina se realiza desde el principio del enfriamiento, a una temperatura que puede variar de 50 a 65°C, preferiblemente del orden de 60°C.

La fase de mantenimiento de la temperatura permite hacer reaccionar la amina con casi todo el formaldehído presente en el medio de reacción y por consiguiente reducir el contenido de formaldehído libre en la resina final hasta un valor inferior o igual a un 0,1%.

- 15 El mantenimiento a la temperatura anteriormente mencionada permite además reducir el contenido de fenol libre en la resina, en particular cuando ésta se obtiene con una relación molar formaldehído/fenol inferior a 3. El contenido de fenol libre en la resina es así inferior o igual a un 0,5%.

La preparación de la resina tiene lugar según un ciclo de temperatura que comprende tres fases: una fase de calentamiento, una primera meseta de temperatura y una fase de enfriamiento.

- 20 En la primera fase, se hacen reaccionar formaldehído y fenol en presencia de un catalizador básico calentando progresivamente a una temperatura comprendida entre 60 y 75°C, preferiblemente a aproximadamente 70°C. La relación molar formaldehído/fenol es superior a 1, preferiblemente varía de 2 a 4 y ventajosamente es inferior o igual a 3.

- 25 El catalizador puede elegirse entre los catalizadores conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo trietilamina, cal CaO e hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo hidróxidos de sodio, de potasio, de calcio o de bario. Se prefiere el hidróxido de sodio.

La cantidad de catalizador varía de un 2 a un 15% en peso con respecto al peso de fenol de partida, preferiblemente de un 5 a un 9% y ventajosamente de un 6 a un 8%.

En la segunda fase, la temperatura de la mezcla de reacción alcanzada después del calentamiento de la mezcla de reacción (fin de la primera fase) se mantiene hasta que la tasa de conversión del fenol sea al menos igual a un 93%.

- 30 La tercera fase es una fase de enfriamiento durante la cual se introduce la amina en la mezcla de reacción con el fin de comenzar la reacción con el formaldehído y el fenol residuales y formar así los condensados P-F-A.

La adición de la amina tiene lugar progresivamente a causa del carácter exotérmico de la reacción, como se ha indicado anteriormente, y puede efectuarse por ejemplo a razón de un 1 a un 5% en peso por minuto de la cantidad total de amina, preferiblemente un 2 a un 4%.

- 35 La cantidad de amina, en particular de alcanolamina, se añade a razón de 0,2 a 0,7 moles de amina por mol de fenol de partida, preferiblemente 0,25 a 0,5 moles.

La duración de la adición de la amina puede variar de 10 a 120 minutos, preferiblemente de 20 a 100 minutos y ventajosamente de 25 a 50 minutos.

- 40 Preferiblemente, la adición de la amina se efectúa a una temperatura comprendida entre 50 y 65°C y ventajosamente del orden de 60°C.

- 45 Después de la adición de la amina, se efectúa una meseta de temperatura manteniendo la temperatura de fin de introducción durante 10 a 120 minutos, preferiblemente al menos 15 minutos, de forma que continúe la reacción de condensación del formaldehído y del fenol con la amina hasta una fase más avanzada y se reduzca aún la cantidad de formaldehído y de fenol libres, debiendo mantenerse la diluibilidad de la resina, medida a 20°C, al menos igual a un 1.000%.

Una vez formados los condensados P-F-A, se enfría la mezcla de reacción para que su temperatura alcance los 20 a 25°C aproximadamente y se neutraliza la misma con el fin de detener las reacciones de condensación.

- 50 La neutralización de la mezcla de reacción se efectúa mediante la adición de un ácido hasta la obtención de un pH inferior a 7, preferiblemente inferior a 6, ventajosamente superior a 4 y aún mejor del orden de 5. El ácido se elige entre los ácidos sulfúrico, sulfámico, fosfórico y bórico. Se prefieren el ácido sulfúrico y el ácido sulfámico.

$R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 0$; $n = 1$

- acetoacetamida:

$R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{NH}_2$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 0$; $n = 1$

- ácido acetoacético:

5 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$

- acetoacetato de metilo:

$R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$

- acetoacetato de etilo:

$R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$

10 - acetoacetato de n-propilo:

$R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$

- acetoacetato de isopropilo:

$R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$

- acetoacetato de isobutilo:

15 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$

- acetoacetato de t-butilo:

$R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$

- acetoacetato de n-hexilo:

$R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 1$; $n = 1$

20 - malonamida:

$R_1 = -\text{NH}_2$; $R_2 = -\text{NH}_2$; $R_3 = \text{H}$; $a = 0$; $b = 0$; $n = 1$

- ácido malónico:

$R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $a = 1$; $b = 1$; $n = 1$

- malonato de dimetilo:

25 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 1$; $b = 1$; $n = 1$

- malonato de dietilo:

$R_1 = -\text{CH}_2-\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 1$; $b = 1$; $n = 1$

- malonato de di-n-propilo:

$R_1 = -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$; $R_2 = -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 1$; $b = 1$; $n = 1$

30 - malonato de diisopropilo:

$R_1 = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $R_2 = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $R_3 = \text{H}$; $a = 1$; $b = 1$; $n = 1$

- malonato de di-n-butilo:

$R_1 = -(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$; $R_2 = -(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 1$; $b = 1$; $n = 1$

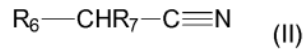
- ácido acetondicarboxílico:

35 $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$; $a = 1$; $b = 1$; $n = 2$

- acetondicarboxilato de dimetilo:

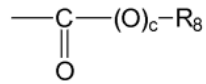
$R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$; $a = 1$; $b = 1$; $n = 2$.

► Fórmula (II)



en la que

- R₆ representa un radical ciano o un radical



5

en el que:

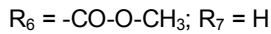
- R₈ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₆, o un radical amino

- c es igual a 0 o 1

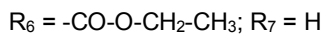
- R₇ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₁₀, un radical fenilo o un átomo de halógeno.

10 Los compuestos de fórmula (II) según la invención son:

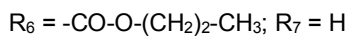
- cianoacetato de 2-metilo:



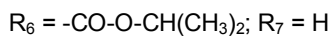
- cianoacetato de 2-etilo:



15 - cianoacetato de 2-n-propilo:



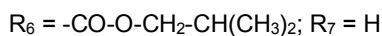
- cianoacetato de 2-isopropilo:



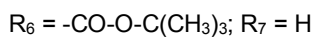
- cianoacetato de 2-n-butilo:

20 R₆ = -CO-O-(CH₂)₃CH₃; R₇ = H

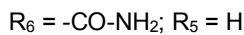
- cianoacetato de 2-isobutilo:



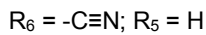
- cianoacetato de 2-terbutilo:



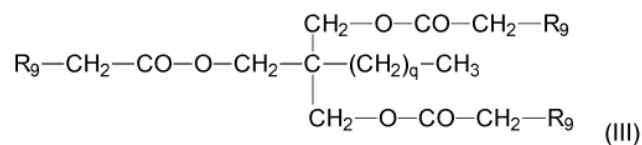
25 - 2-cianoacetamida:



- propanodinitrilo:



► Fórmula (III)



30

en la que

- R₉ representa un radical $\text{---C}\equiv\text{N}$ o ---CO---CH_3

- q es un número entero que varía de 1 a 4

Los compuestos de fórmula (III) según la invención son:

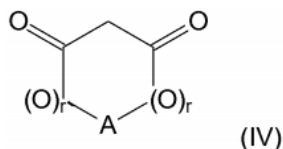
- triacetoacetato de trimetilolpropano:

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

- tricianoacetato de trimetilolpropano:

5 $R_9 = -C\equiv N$; $q = 1$

► Fórmula (IV)



en la que

- A representa un radical $-(CH_2)_3-$ o $-C(CH_3)_2-$

10 - r es igual a 0 o 1

Los compuestos de fórmula (IV) preferidos son:

- 1,3-ciclohexanodiona:

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

- ácido de Meldrum:

15 $A = -C(CH_3)_2-$; $r = 1$

La composición de encolado puede comprender además de 0 a 40 partes de urea por 100 partes en peso seco de mezcla constituida por la resina y la urea.

20 En la composición de encolado, el contenido de compuesto apto para reaccionar con el formaldehído representa de 1 a 35 partes por 100 partes en peso seco de resina líquida y, en su caso, de urea, preferiblemente de 1 a 30 partes, ventajosamente es inferior o igual a 20 partes, por ejemplo de 3 a 20 partes, y en particular es inferior o igual a 15 partes.

Por lo general, la composición de encolado comprende además los aditivos siguientes, por 100 partes en peso seco de resina y, en su caso, de urea:

25 - de 0 a 10 partes de un catalizador de policondensación, por ejemplo sulfato de amonio, preferiblemente menos de 7 partes,

- de 0 a 2 partes de silano, en particular un aminosilano,

- de 0 a 20 partes de aceite, preferiblemente de 6 a 15 partes,

- de 0 a 20 partes de amoniac (solución al 20% en peso), preferiblemente menos de 12 partes.

30 El papel de los aditivos es conocido y se recuerda brevemente: 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 antienviejamiento; los aceites son agentes antipolvo e hidrófobos; el amoniac desempeña, en frío, el papel de retardador de policondensación.

35 La composición de encolado puede prepararse en el acto, para una aplicación inmediata sobre las fibras minerales, mezclando los distintos constituyentes.

40 La preparación de la composición de encolado puede realizarse también utilizando una composición de resina, que puede denominarse premezcla, que contiene la resina y el compuesto apto para reaccionar con el formaldehído, eventualmente la urea, y a la que se añaden los otros aditivos. La composición de resina presenta una mejor estabilidad que la resina sola, lo que permite mantener la diluibilidad en un nivel compatible con las condiciones de aplicación sobre las fibras minerales durante un mayor tiempo de almacenamiento.

Los ejemplos siguientes permiten ilustrar la invención, pero sin limitarla.

En los ejemplos, se utilizan los métodos de análisis siguientes:

- la cantidad de fenol libre se mide mediante cromatografía en fase gaseosa utilizando una columna llena (fase estacionaria: Carbowax 20 M) y un detector de ionización de llama (FID),

5 - la cantidad de formaldehído libre se mide mediante cromatografía de alta resolución (HPLC) y reacción poscolumna en las condiciones de la norma ASTM D 5910-96 modificadas en cuanto a que la fase móvil es agua tamponada con un pH de 6,8, que la temperatura del horno es igual a 90°C y que la detección se efectúa a 420 nm,

10 - las emisiones de formaldehído procedentes de un producto de aislamiento a base de lana de vidrio se miden en las condiciones de las normas ISO 16000 y EN 13419. La medición del formaldehído emitido se efectúa después de 3 días de ensayo a una temperatura de 23°C y bajo una humedad relativa del 50%.

Ejemplo 1

En un reactor de 2 litros coronado por un condensador y equipado con un sistema de agitación, se introducen 378 g de fenol (4 moles) y 809 g de formaldehído (10 moles) en solución acuosa al 37% (relación molar formaldehído/fenol igual a 2,5) y se calienta la mezcla a 45°C bajo agitación.

15 Se añaden uniformemente a lo largo de 30 minutos 52,7 g de sosa en solución acuosa al 50% (o sea un 7% en peso con respecto al fenol), después se eleva la temperatura progresivamente a 70°C en 30 minutos y se mantiene ésta durante 80 minutos de forma que se alcance una tasa de conversión del fenol igual a un 93%.

20 Después, se disminuye la temperatura a 60°C en 30 minutos y simultáneamente se introducen en la mezcla de reacción, de manera uniforme, 75,3 g de monoetanolamina (1,2 moles). Se mantiene la temperatura a 60°C durante 15 minutos, se enfría la mezcla hasta los 25°C aproximadamente en 30 minutos y se añade ácido sulfámico en solución al 15%, en 60 minutos, hasta que el pH sea igual a 5,0.

La resina obtenida tiene el aspecto de una composición acuosa límpida: presenta un contenido de formaldehído libre igual a un 0,05%, un contenido de fenol libre igual a un 0,2% (estando los contenidos expresados en peso total de líquido) y una diluibilidad superior a un 2.000%.

25 Se ajusta el contenido ponderal de materias sólidas de la resina líquida a un 50% con agua y se añade urea (20 partes en peso por 80 partes en peso seco de la resina líquida). La mezcla se conserva a 12°C durante 7 días. Esta mezcla se denomina composición de resina de referencia 1.

Aplicación en la preparación de un encolante

a) preparación y utilización del encolante

30 Se prepara una composición de encolado mezclando 100 partes en peso seco de la mezcla antes mencionada de resina y urea, 10 partes en peso de acetoacetamida, 3 partes de sulfato de amonio, 1 parte de silano (Silquest® A-1100 comercializado por OSI) y 8 partes de un aceite mineral.

35 Esta composición de encolado se utiliza para fabricar un producto aislante a base de lana mineral. Habitualmente, la composición de encolado se pulveriza sobre fibras de vidrio a la salida del dispositivo de formación de fibras a razón de un 4,5% en peso seco de encolante con respecto al peso de las fibras. Las fibras encoladas se recogen en un transportador de cinta, donde forman un colchón de lana de vidrio que luego se somete a un tratamiento térmico en una estufa de forma que se obtenga una temperatura mínima de 200°C en el núcleo del producto.

El producto aislante final tiene un espesor nominal de 200 mm y una densidad nominal de 11 kg/m³.

a') preparación de un producto comparativo

40 El producto comparativo se fabrica con una composición de encolado idéntica en todos los aspectos, pero que no contiene acetoacetamida, siendo por otra parte iguales todos los demás parámetros de fabricación del producto.

b) medición de las emisiones de formaldehído

45 Las emisiones de formaldehído generadas por el producto obtenido con la composición de encolado según la invención están divididas por tres en relación con las emisiones de formaldehído emitidas por el producto comparativo.

c) medición de estabilidad del encolante

Se prepara una composición de encolado simplificada mezclando la composición de resina de referencia 1 con acetoacetamida a razón de 100 partes en peso seco de resina y de urea por 10 partes en peso de acetoacetamida.

La tabla 1 reúne las mediciones de la diluibilidad de la composición de encolado según la invención (con acetoacetamida) y de la composición de resina de referencia (sin acetoacetamida) después de un periodo de almacenamiento de 3, 6, 9 y 12 días a 8°C y 12°C.

Tabla 1

	Composición de encolado según la invención	Composición de resina de referencia
8°C		
0 días	≥ 2.000%	≥ 2.000%
3 días	≥ 2.000%	1.800%
6 días	≥ 2.000%	1.600%
9 días	≥ 2.000%	1.300%
12 días	1.700%	1.200%
12°C		
0 días	≥ 2.000%	≥ 2.000%
3 días	≥ 2.000%	1.600%
6 días	2.000%	1.200%
9 días	1.400%	800%
12 días	1.100%	600%

5 Ejemplos 2 a 8

Se prepara una resina líquida en las condiciones del ejemplo 1, modificadas en cuanto a que el contenido de materias sólidas de la resina está ajustado a un 43,6%.

10 Se añaden 20 partes en peso de urea a 80 partes en peso seco de la resina para obtener una composición de resina de referencia 2, que tiene una diluibilidad superior a un 2.000%. La composición de resina de referencia 2 se conserva en condiciones que simulan un envejecimiento en almacenamiento que conducen a una disminución de la diluibilidad.

Se preparan entonces composiciones de encolado que contienen 100 partes en peso seco de la mezcla de resina y de urea y una cantidad variable (10 o 20 partes en peso) de un compuesto apto para reaccionar con el formaldehído siguiente:

15 - Acetoacetamida: ejemplo 2

- Acetoacetato de etilo: ejemplo 3

- Ácido malónico: ejemplo 4

- Malonato de dimetilo: ejemplo 5

- Malonamida: ejemplo 6

20 - Ácido acetondicarboxílico: ejemplo 7

- Acetondicarboxilato de dimetilo: ejemplo 8

25 La tabla 2 reúne los valores de la diluibilidad de las composiciones de encolado y de la composición de resina que no contiene compuesto apto para reaccionar con el formaldehído (Referencia 2), medidos 24 horas después de la preparación de los encolantes, habiendo estado conservadas todas las composiciones (encolante y referencia) a 23°C.

Tabla 2

	Cantidad de partes	Diluibilidad
Ej. 2	10	1.000%
	20	1.200%

	Cantidad de partes	Diluibilidad
Ej. 3	10	1.000%
	20	1.200%
Ej. 4	10	1.900%
	20	1.800%
Ej. 5	10	1.000%
	20	1.200%
Ej. 6	10	1.000%
	20	1.200%
Ej. 7	10	1.900%
	20	1.900%
Ej. 8	10	1.000%
	20	1.400%
Referencia	-	900%

La adición de un compuesto apto para reaccionar con el formaldehído permite aumentar la diluibilidad de la composición de encolado hasta un nivel compatible con las condiciones de aplicación sobre las fibras minerales (diluibilidad al menos igual a un 1.000%).

Ejemplos 9 a 14

5 Se prepara una resina líquida en las condiciones del ejemplo 1.

A 80 partes en peso seco de la resina se le añaden 20 partes en peso de urea para obtener una composición de resina.

10 Se preparan dos series de composiciones de encolado que contienen 100 partes en peso seco de la composición de resina y una cantidad variable (11,1 partes (serie a) o 31,6 partes (serie b) en peso seco) de un compuesto apto para reaccionar con el formaldehído siguiente:

- Acetoacetamida: ejemplo 9
- Acetoacetato de etilo: ejemplo 10
- Acetondicarboxilato de dimetilo: ejemplo 11
- Dihidracida de ácido adípico: ejemplo 12 (fuera de la invención)

15 - Etilenurea: ejemplo 13 (fuera de la invención)

- Bisulfito de sodio: ejemplo 14 (fuera de la invención)

Las composiciones de encolado de la serie a y de la serie b presentan un contenido de materias sólidas igual a un 35,8% y un 27,5%, respectivamente.

20 Para cada serie, se prepara una composición de resina que no contiene agente apto para reaccionar con el formaldehído y que tiene un contenido idéntico de materias sólidas (Referencias a y b).

Las composiciones de encolado y las composiciones de resina se almacenan a 12°C y su diluibilidad en agua se mide en diferentes intervalos de tiempo.

ES 2 692 292 T3

Serie a:

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 14	Ref. a
Cant. de partes	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	-
Diluibilidad						
2 días	≥ 2.000%	≥ 2.000%	≥ 2.000%	≥ 2.000%	≥ 2.000%	≥ 2.000%
28 días	800%	≥ 2.000%	1.000%	≥ 2.000%	1.400%	500%

Serie b:

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
Cant. de partes	31,6	31,6	31,6	31,6
Diluibilidad				
8 días	≥ 2.000%	≥ 2.000%	≥ 2.000%	≥ 2.000%
34 días	1.000%	≥ 2.000%	1.000%	≥ 2.000%

	Ej. 13	Ej. 14	Ref. b
Cant. de partes	31,6	31,6	-
Diluibilidad			
8 días	≥ 2.000%	≥ 2.000%	≥ 2.000%
34 días	900%	≥ 2.000%	200%

REIVINDICACIONES

1. Composición de encolado para fibras minerales, que contiene:

- 5 - una resina fenólica líquida constituida por condensados de fenol-formaldehído y de fenol-formaldehído-monoetanolamina, presentando dicha resina fenólica líquida un contenido de formaldehído libre inferior o igual a un 0,1% en peso total de líquido, un contenido de fenol libre inferior o igual a un 0,5% en peso total de líquido, y una diluibilidad en agua, a 20°C, superior o igual a un 1.000%, y
- de 0 a 40 partes de urea por 100 partes en peso seco de la mezcla constituida por la resina y la urea,
- 10 - un compuesto apto para reaccionar con el formaldehído libre elegido del grupo que consiste en 2,4-pentanodiona, 2,4-hexanodiona, 3,5-heptanodiona, 2,4-octanodiona, acetoacetamida, ácido acetoacético, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de n-propilo, acetoacetato de isopropilo, acetoacetato de isobutilo, acetoacetato de t-butilo, acetoacetato de n-hexilo, malonamida, ácido malónico, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de di-n-propilo, malonato de diisopropilo, malonato de di-n-butilo, ácido acetondicarboxílico y acetondicarboxilato de dimetilo, cianoacetato de 2-metilo, cianoacetato de 2-etilo, cianoacetato de 2-n-propilo, cianoacetato de 2-isopropilo, cianoacetato de 2-n-butilo, cianoacetato de 2-isobutilo, cianoacetato de 2-terbutilo, 2-cianoacetamida y propanodinitrilo, triacetato de trimetilolpropano, tricianoacetato de trimetilolpropano, 1,3-ciclohexanodiona y ácido de Meldrum, representando el contenido de compuesto apto para reaccionar con el formaldehído de 1 a 35 partes por 100 partes en peso seco de resina líquida y, en su caso, de urea.

20 2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la resina presenta un contenido de formaldehído libre inferior o igual a un 0,1%, un contenido de fenol libre inferior a un 0,4% y una diluibilidad en agua, a 20°C, superior o igual a un 2.000%.

3. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por que** el contenido de compuesto apto para reaccionar con el formaldehído representa de 1 a 30 partes por 100 partes en peso seco de resina líquida y, en su caso, de urea.

25 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** el contenido de compuesto apto para reaccionar con el formaldehído es inferior o igual a 20 partes en peso seco de resina líquida y, en su caso, de urea.

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el contenido de compuesto apto para reaccionar con el formaldehído representa de 3 a 20 partes por 100 partes en peso seco de resina líquida y, en su caso, de urea.

30 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el contenido de compuesto apto para reaccionar con el formaldehído es inferior o igual a 15 partes en peso seco de resina líquida y, en su caso, de urea.

7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** comprende además los aditivos siguientes, por 100 partes en peso seco de resina líquida y, en su caso, de urea:

- 35 - de 0 a 10 partes de un catalizador,
- de 0 a 2 partes de silano,
- de 0 a 20 partes de aceite,
- de 0 a 20 partes de amoniac (solución al 20% en peso).

40 8. Composición según la reivindicación 7, **caracterizada por que** comprende además los aditivos siguientes, por 100 partes en peso seco de resina líquida y, en su caso, de urea:

- de 0 a 10 partes de sulfato de amonio,
- de 0 a 2 partes de un aminosilano,
- de 0 a 20 partes de aceite,
- de 0 a 20 partes de amoniac (solución al 20% en peso).

45 9. Composición según una de las reivindicaciones 7 a 8, **caracterizada por que** comprende además los aditivos siguientes, por 100 partes en peso seco de resina líquida y, en su caso, de urea:

- menos de 7 partes de un catalizador,
- de 0 a 2 partes de silano,

- de 6 a 15 partes de aceite,
- menos de 12 partes de amoníaco (solución al 20% en peso).

10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** las fibras minerales son fibras de vidrio o de roca.

5 11. Utilización de una composición de encolado según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de productos aislantes a base de fibras minerales, en particular de fibras de vidrio o de roca.

12. Utilización según la reivindicación 11, **caracterizada por que** las fibras minerales son fibras de vidrio o de roca.