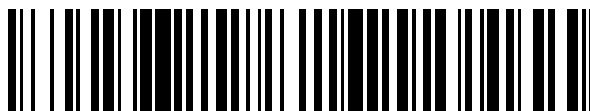


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 026**

51 Int. Cl.:

C03C 25/32 (2008.01)
C03C 25/30 (2008.01)
C03C 13/06 (2006.01)
D04H 1/46 (2012.01)
D04H 3/10 (2012.01)
D04H 1/10 (2006.01)
D04H 1/4218 (2012.01)
C08G 73/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2017** **E 17154950 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** **EP 3208246**

54 Título: **Fieltro punzonado de lana mineral y aditivo de punzonado, utilización del aditivo de punzonado para punzonar lana mineral**

30 Prioridad:

17.02.2016 DE 102016202401

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2020

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN ISOVER (100.0%)
Tour Saint-Gobain, 12 place de l'Iris
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

HÜNIG, HAGEN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

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

ES 2 769 026 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

Filtro punzonado de lana mineral y aditivo de punzonado, utilización del aditivo de punzonado para punzonar lana mineral

La presente invención se refiere a un fieltro punzonado según la reivindicación 1 y una utilización de una solución acuosa o una dispersión acuosa de por lo menos un polímero catiónico sin halógenos, según la reivindicación 3, como aditivo de punzonado para la preparación de fieltros punzonados sin formaldehído ni flúor realizados en lana mineral.

Los fieltros punzonados realizados en lana mineral resultan particularmente adecuados para el aislamiento térmico en dispositivos domésticos, p.ej. en hornos y estufas, así como en hornos de mufla industriales.

La preparación de dichos fieltros punzonados ha sido conocida por el experto en la materia desde hace mucho tiempo y se describe en, por ejemplo, el documento nº EP 363 707 A2.

En los fieltros de lana mineral punzonados, deben aplicarse aditivos de punzonado, denominados 'avivajes', a las fibras del fieltro de lana mineral que deben punzonarse. En el pasado, dichos avivajes se producían mayoritariamente, según el documento nº EP 363/707 A2, a base de aceites minerales, aceites naturales o derivados de ácidos grasos. En particular, se han utilizado avivajes de alta viscosidad.

Los avivajes se utilizan con el fin de flexibilizar las fibras y reducir la fricción entre fibras durante el punzonado, a fin de evitar, en lo posible, el desgarro o rotura de las fibras durante el punzonado. Además, un avivaje también debe ser capaz de unirse al polvo generado durante el procedimiento de producción a fin de permitir el procesamiento y aplicación del fieltro punzonado sin medidas adicionales de protección frente al polvo.

Típicamente, dichos avivajes se pulverizan sobre las fibras en la tolva de una unidad de fibrado para vidrio fundido o directamente sobre el fieltro. Al llevar a cabo lo anterior, debe aceptarse un compromiso de viscosidad en el sentido de que, por una parte, debe salvaguardarse que las fibras resulten suficientemente pulverizadas y, por otra parte, que durante la evaporación del medio portador, quede material de suficiente viscosidad para garantizar las ventajas anteriormente mencionadas durante el punzonado.

Además, el documento nº DE 699 16 112 T2/EP 1.141.462 B1 da a conocer lubricantes de fibra como componente de composiciones ligantes/encolantes para telas de agujas de fibra de vidrio utilizadas en el refuerzo de materiales termoplásticos. Entre los lubricantes de fibra de vidrio útiles según dicha técnica anterior se incluyen lubricantes catiónicos, no iónicos o aniónicos y mezclas de los mismos. Generalmente, la cantidad de lubricante de fibra puede ser de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25 por ciento en peso de la composición encolante respecto a los sólidos totales. Entre algunos ejemplos de muchos lubricantes de fibra conocidos se incluyen sales de amina de ácidos grasos (que pueden incluir, por ejemplo, una fracción de ácido graso de 12 a 22 átomos de carbono y/o aminas terciarias con grupos alquilo de 1 a 22 átomos unidos al átomo de nitrógeno), derivados alquilimidazolina (tales como pueden formarse mediante la reacción de ácidos grasos con polialquilén-poliaminas), amidas de ácido graso solubilizadas en ácido (por ejemplo, amidas de ácido graso saturado o insaturado con grupos ácidos de 4 a 24 átomos de carbono, tales como amida esteárica), condensados de un ácido graso y polietilenimina y polietilén-iminas sustituidas con amida, tales como EMERY® 6717, una polietilén-imina parcialmente amidada disponible comercialmente de Henkel Corporation.

Por lo tanto, anteriormente, aceites y lubricantes basados en aceites minerales particularmente lubricantes resultaban adecuados como avivajes. Sin embargo, la desventaja en la utilización de dichas sustancias como aditivo de punzonado se observa en que, para la preparación de una dispersión o emulsión acuosa, debían añadirse cantidades considerables de uno o varios emulsionantes, de manera que la separación de fases en una fase de aceite mineral y una fase acuosa no ocurría ya en el depósito del dispositivo de dispensado del avivaje. Anteriormente, se utilizaban en particular alcoxilados de alcohol y/o nonilfenoles a modo de emulsionantes, que, sin embargo, adolecen de la desventaja de que en fieltros punzonados que se utilizan para el aislamiento térmico en dispositivos domésticos, p.ej. hornos y estufas, así como en hornos de mufla industriales, pueden descomponerse durante el calentamiento, desprendiendo de esta manera formaldehído.

Sin embargo, anteriormente de manera similar resultaba que, aunque los fieltros aguados se tratasen térmicamente tras el punzonado para eliminar el aditivo de punzonado, además de un suministro energético incrementado y, por lo tanto, costes incrementados, residuos del avivaje y particularmente de los emulsionantes contenidos en ellos, sin embargo, podrían conducir a un olor desagradable o incluso a la liberación de compuestos orgánicos volátiles (COV) no deseados, en particular formaldehído, incluso para el consumidor final.

Para evitar dichas dificultades, se han sometido a ensayo en la técnica anterior diversos enfoques. De esta manera, se ha intentado, por ejemplo, dispersar productos de aceite mineral en agua mediante un dispositivo de mezcla en dispersión a alta presión, de manera que no se requería la adición de ningún emulsionante. Sin embargo, lo anterior resultaba, por una parte, en un esfuerzo técnico mucho mayor y, por otra parte, no proporcionaba los resultados deseados.

Un enfoque adicional para evitar el problema se observa de acuerdo con la patente nº DE 42.01.868, en la que se añade un aditivo tixotrópico a un avivaje estándar basado en poliglicol éster de ácido graso. Dicho aditivo tixotrópico presenta la ventaja de presentar una elevada viscosidad estática y, de esta manera, en que mantiene las eslingas de fibra en su posición de anclaje, obtenida mediante el procedimiento de punzonado, mientras que aparecen buenas propiedades de punzonado y un buen efecto lubricante en el caso de que se proporcione una baja viscosidad dinámica. Como resultado de la baja viscosidad como parte del efecto de las agujas sobre el fieltro que debe punzonarse, resulta posible que meramente deben añadirse cantidades bajas de un aditivo de punzonado, reduciendo correspondientemente la emisión de COV en el caso de efectos térmicos.

Sin embargo, una desventaja del avivaje o de los fieltros punzonados de la técnica anterior es que todavía se producen olores desagradables y productos de descomposición térmica, lo que no se desea particularmente en el campo de los dispositivos domésticos.

Un enfoque adicional al desarrollo de un fieltro punzonado en gran medida libre de emisiones de COV adecuado para el uso doméstico es el aditivo de punzonado de acuerdo con el documento nº DE 196 28 477 C1 y su patente europea paralela nº EP 819 788 B1.

Los documentos describen un aditivo de punzonado que contiene una dispersión acuosa de por lo menos un polímero parcialmente halogenado.

Según el documento nº DE 196 28 477 C1, dichos polímeros parcialmente halogenados pueden seleccionarse del grupo que consiste en:

aceites sintéticos halogenados, fluorados, en particular aceites sintéticos perfluorados, clorados, particularmente aceites sintéticos perclorados, bromados, particularmente aceites sintéticos perbromados, poliésteres halogenados, fluorados, particularmente poliésteres perfluorados, clorados, en particular poliésteres perclorados, bromados, en particular poliésteres perbromados, poliésteres halogenados, fluorados, particularmente poliésteres perfluorados, clorados, en particular poliésteres perclorados, bromados, en particular poliésteres perbromados, y polioles halogenados, fluorados, particularmente polioles perfluorados, clorados, en particular polioles perclorados, bromados, en particular polioles perbromados, así como mezclas de los mismos.

En la práctica, los poliésteres perfluorados han resultado ser aditivos de punzonado particularmente adecuados de acuerdo con el documento nº de 196 28 477 C1, por una parte, ya que dichos éteres pueden producir propiedades de deslizamiento extremadamente favorables entre las eslingas de fibras durante el punzonado y, por otra parte, que debido al hecho de que prácticamente la totalidad de los átomos de hidrógeno en el sistema de poliéter son sustituidos por átomos de flúor, dichos poliésteres perfluorados son químicamente inertes y también térmicamente resistentes.

Resultó meramente desventajoso que el aditivo de punzonado perfluorado necesitaba estabilizarse utilizando un agente solubilizador inflamable, particularmente alcohol t-butilico, a fin de mantener los poliésteres fluorados en solución o dispersión.

Durante las investigaciones realizadas en 1996, resultó que, utilizando los métodos de detección conocidos en aquel momento, no podía detectarse formaldehído o compuestos inorgánicos u orgánicos fluorados ni en la tolva ni en el fieltro punzonado posterior que se sometía a una temperatura de hasta 500°C durante más de 1 hora, en el caso de que se utilizase un aditivo de punzonado perfluorado de acuerdo con el documento nº DE 196 28 477 C1 para el punzonado del fieltro.

De manera similar, lo anterior se mantiene para las investigaciones realizadas durante el funcionamiento de estufas aisladas con fieltros punzonados que contenían un aditivo de punzonado perfluorado de acuerdo con el documento nº DE 196 28 477 C1. Típicamente, durante la etapa de calentamiento en las primeras semanas de funcionamiento de las estufas, no se produjeron prácticamente olores desagradables.

Sin embargo, desde entonces, tras 20 años de práctica, los límites de detección del formaldehído y del flúor se han reducido considerablemente, por una parte, gracias a métodos de ensayo mucho más sensibles y particularmente gracias a los sistemas de detección de los mismos disponibles actualmente en los métodos de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) utilizados en aplicaciones rutinarias, así como en los métodos de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés).

Por otra parte, la temperatura de exposición de los fieltros punzonados introducidos en las estufas se ha doblado, desde una temperatura operativa máxima de aproximadamente 250°C a la temperatura de lavado utilizada actualmente, de aproximadamente 500°C, desde el momento de introducción de los aditivos de punzonado perfluorados.

Lo anterior se explica por el hecho de que las estufas modernas frecuentemente presentan una función de limpieza denominada pirolítica en la que, mediante la activación de la pirólisis después del horneado, tueste o asado, los residuos de horneado, tueste o asado se descomponen a cenizas a temperaturas de hasta 500°C. Tras enfriar el horno, las cenizas pueden limpiarse con un trapo.

Dicha pirolisis constituye un estrés térmico extremo para el aislamiento de fieltro punzonado y particularmente para los componentes químicos orgánicos contenidos en el mismo.

En investigaciones más recientes con métodos de análisis altamente sensibles, ha resultado que el aditivo de punzonado perfluorado bien establecido en la práctica puede conducir a la liberación de componentes inorgánicos y orgánicos no deseados al someterlo a un estrés térmico más elevado.

Se ha informado en algunos casos de que durante la primera etapa de limpieza pirolítica del horno, algunos animales de compañía, en particular aves, morían si estaban presentes en la cocina durante dicha etapa de limpieza pirolítica.

Debido a dichos resultados, se examinó nuevamente el comportamiento de emisión de las estufas aisladas con fieltros punzonados que contenían aditivos de punzonado perfluorados.

En el examen se encontró que podían detectarse COV fluorados particularmente bajo el elevado estrés térmico dado de la limpieza pirolítica. Dichos compuestos de flúor orgánico de bajo peso molecular, con el silicio de la lana mineral, pueden convertirse en compuestos inorgánicos volátiles, tales como SiF_4 , que a continuación pueden hidrolizarse con el agua en el aire ambiente formando SiO_2 y HF. La investigación del comportamiento de emisión de dichos fieltros punzonados y la medición del contenido de flúor o del contenido de PFC resultó en concentraciones de flúor >180 ppm bajo condiciones desfavorables. Los compuestos de flúor orgánicos volátiles y en particular HF, resultan problemáticos para seres humanos y animales en términos de salud y además resultan corrosivos.

A la luz de lo anteriormente expuesto, existe una necesidad de aditivos de punzonado para la preparación de fieltros punzonados de lana mineral que no emitan esencialmente compuestos no saludables, ni siquiera en dispositivos domésticos modernos bajo las condiciones de una exposición térmica incrementada de los fieltros punzonados utilizados para el aislamiento térmico.

Antes de la técnica anterior citada anteriormente, el documento n° WO 01/94447 A1 describe lubricantes de fibra de vidrio polialquilenimina poliamida hidrofóbicos dispersables en agua que se basan en esqueletos de polialquilenimina que presentan entre aproximadamente 20% y 60% de sus funcionalidades de amino reactivo sustituidas por ácidos carboxílicos C₁₄₋₂₀. Además, también se dan a conocer lubricantes de fibra, así como composiciones encolantes que comprenden dichos derivados poliméricos.

Además, el documento n° WO 94/16134 A1 se refiere a telas encoladas y no encoladas no tejidas flexibles, y particularmente a productos de tela agujada, que comprenden fibras basadas en óxido cerámico/aluminosilicato libres de gránulos enredadas físicamente, que resultan útiles, entre otros, en el campo del aislamiento térmico. Según el documento n° WO 94/16134 A1, un material de encolado para el punzonado puede contener una mezcla de polietilenimina y un compuesto de polietilenglicol.

Basándose en la técnica anterior del documento n° DE 196 28 477 C1, por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un aditivo de punzonado para la producción de fieltros punzonados de lana mineral que resulten adecuados para el aislamiento térmico de hornos, estufas y hornos de mufla y que prácticamente no liberen productos de descomposición, en particular ni formaldehído ni compuestos fluorados, que podrían resultar perjudiciales para la salud, incluso a temperaturas de aproximadamente 500°C, las cuales pueden producirse durante la limpieza pirolítica de los hornos.

Con respecto a un fieltro punzonado, el objetivo se resuelve mediante los elementos caracterizadores según la reivindicación 1. Con respecto a la utilización, el objetivo también se lleva a cabo mediante los elementos según la reivindicación 3.

En particular, la presente invención se refiere a un fieltro punzonado obtenido mediante punzonado de lana mineral utilizando un aditivo de punzonado libre de formaldehído y libre de flúor para la preparación de fieltros punzonados de lana mineral, que contiene una solución acuosa o una dispersión acuosa de por lo menos un polímero catiónico libre de halógenos, en el que dicho polímero consiste en un polímero basado en azaciclopropano, en el que dicho polímero se selecciona del grupo que consiste en polietilenimina, particularmente un homopolímero de azaciclopropano con CAS n° 9002-98-6, un copolímero de etán-1,2-diamina y azaciclopropano con CAS n° 25987-06-8, así como mezclas del mismo, y en el que dicho polímero presenta un peso molecular medio en peso (Mw) de entre 500 y 3.000 Da, preferentemente de aproximadamente 800 Da o 1.300 Da.

Dichos aditivos de punzonado, por una parte, resultan excelentemente adecuados para fieltros punzonados de lana mineral y satisfacen todos los requisitos planteados por el procedimiento de fabricación con respecto a las propiedades

de deslizamiento de las agujas de una barra de agujas por las eslingas de fibra en el fieltro, así como una reducción suficientemente elevada de las fuerzas de restauración de las eslingas de fibras empujadas hacia el interior del fieltro por las agujas. Lo anterior resulta en fieltros punzonados mecánicamente perfectos.

- 5 Por otra parte, los polímeros catiónicos libres de halógenos utilizados como aditivo de punzonado para la preparación de fieltros punzonados consisten exclusivamente en los átomos C, H y N, por lo que, incluso a temperaturas incrementadas de hasta 500°C durante la etapa de limpieza pirolítica de los hornos modernos, no pueden formarse compuestos halogenados, particularmente compuestos fluorados, ni fluoruro de hidrógeno.
- 10 En el análisis de productos gaseosos que surgen de la parte orgánica aplicada en las fibras al calentar los fieltros punzonados de acuerdo con la invención a 500°C, el contenido de flúor de las muestras de emisión recogidas era inferior al límite de detección medido mediante GC-MS, mientras que el contenido de flúor en los fieltros punzonados de acuerdo con la técnica anterior, documento nº DE 1967 28 477 C1, era superior a 180 ppm.
- 15 La concentración de formaldehído en muestras de emisión de las estufas aisladas con los filtros punzonados de acuerdo con la invención era inferior a 10 ppm, de manera que los productos satisfacen los requisitos actuales (<10 ppm) de emisión de formaldehído en la primera limpieza pirolítica, es decir, desde un punto de vista práctico están libres de formaldehídos.
- 20 En el calentamiento hasta aproximadamente 500°C, los fieltros punzonados según la invención de esta manera sustancialmente ni liberan aldehídos, particularmente formaldehído y/o acetaldehído, ni halógenos o haluro de hidrógeno, particularmente HF.
- 25 Además de la ventaja de no emitir virtualmente nada de formaldehído ni flúor y/o compuestos fluorados, el aditivo de punzonado según la presente invención presenta la ventaja particular de no requerir ningún emulsionante adicional que nuevamente pueda presentar un efecto adverso sobre la tendencia a la emisión de gases de los fieltros punzonados tratados con el aditivo de punzonado, debido a la solubilidad en agua de los polímeros catiónicos libres de halógenos utilizados, en particular las polietileniminas. No debe temerse ninguna separación de las soluciones de aditivo de punzonado y las soluciones preparadas son estables durante un periodo de varios meses.
- 30 Además, no resultan necesarios agentes solubilizadores inflamables, tales como alcohol t-butilico o similar, para mantener los polímeros en solución.
- 35 En estudios piloto en la línea de producción, la polietilenimina ha resultado ser un polímero catiónico libre de halógenos particularmente adecuado. Resulta especialmente adecuado un homopolímero de azaciclopropano (CAS nº 9002-98-6) o un copolímero de etano-1,2-diamina y azaciclopropano (CAS nº 25987-06-8), así como las mezclas de los mismos.
- 40 Además, los polímeros catiónicos libres de halógenos con un peso molecular medio en peso (Mw) de entre 500 y 3.000 Da, en particular de aproximadamente 500 Da, preferentemente de 1.500 Da, han resultado ser aditivos de punzonado particularmente adecuados. Resultan especialmente preferentes las polietileniminas que son copolímeros de etano-1,2-diaminas y azaciclopropano y presentan un Mw de 800 o 1.300 Da.
- 45 Dichas polietileniminas son bien conocidas por el experto en la materia y se encuentran disponibles comercialmente.
- 50 Es una realización preferente de la presente invención aplicar el aditivo de punzonado sobre las fibras de la lana mineral en una solución acuosa en concentraciones de 0,05 a 0,5 por ciento en peso, en particular de 0,1 a 0,3 por ciento en peso, con respecto a la masa de fibra de polímero catiónico libre de halógenos.
- 55 Preferentemente, el aditivo de punzonado se pulveriza sobre las fibras ya en la tolva, seguido de la unidad de fibrado. Alternativamente, también puede aplicarse en el fieltro ya en una cinta transportadora antes de alimentarla a la zona de punzonado.
- 60 De esta manera, los fieltros punzonados según la presente invención resultan excelentemente adecuados para el aislamiento térmico en dispositivos domésticos, particularmente en hornos y estufas, ya que, con el funcionamiento inicial del consumidor final, ni generan olores desagradables ni productos de descomposición que pueden constituir un riesgo para la salud.
- 65 Dentro del alcance de la presente invención debe indicarse que el aditivo de punzonado de acuerdo con la presente invención para el punzonado de lana mineral también resulta adecuado particularmente para lana de vidrio.
- Se muestran ventajas y características adicionales de la presente invención en la descripción de realizaciones y basándose en un ejemplo comparativo.
- Dispositivos y compuestos químicos:

Ejemplo 1

- Polietilenimina EAz1300 (CAS nº 25987-06-8) en agua, proporción de contenido de sólidos: 49,5%, peso molecular medio en peso: 1300 g/mol, capacidad de dilución en agua > 1:100
- 5 • Solución con 0,2% de contenido de sólidos: 2,83 kg de Eaz1300, 700 kg de agua
- Solución con 0,1% de contenido de sólidos: 1,42 kg de Eaz1300, 700 kg de agua

Ejemplo 2

- 10 • Polietilenimina EAz800 (CAS nº 9002-98-6), proporción de contenido de sólidos: 93,2%, peso molecular medio en peso: 800 g/mol, capacidad de dilución en agua > 1:100
- Solución con 0,2% de contenido de sólidos: 1,51 kg de EAz800, 700 kg de agua
- Solución con 0,1% de contenido de sólidos: 0,75 kg de EAz800, 700 kg de agua

15 Determinación de formaldehído mediante reacción con 2,4-dinitrofenilhidrazina

- 2,4-Dinitrofenilhidrazina (Aldrich, CAS nº 119-26-6)
- Ácido sulfúrico (VWR, CAS nº 7664-93-9)
- Acetonitrilo (Roth para HPLC-MS, CAS nº 75-05-8)
- 20 • Acetato amónico (VWR, alta pureza para análisis, CAS nº 631-61-8)
- Formaldehído estándar básico: (Hach & Lange, CAS nº 50-00-0) 4000 ppm
- Solución de reacción de DNPH: 400 mg de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) con 4 ml de H₂SO₄ (0,5 M) disueltos en 1000 ml de acetonitrilo (ACN)
- Agua (VWR, alta pureza para HPLC-MS)

25 GC-MS analítica de emisión

- Metanol (VWR, SupraSolv para GC-MS)
- Tributilamina (Aldrich, CAS nº 102-82-9, "reactivo plus") C₁₂H₂₇N 185,35 g/mol
- 30 • Estándar básico: 7,6 mg de tributilamina en 15,6837 g de metanol = 480 ppm
- Decanol (Aldrich, LOCAS: 112-30-1, Kp: 230°C)
- Perfluorooctano (Aldrich, CAS nº 307-34-4, Kp: 103-104°C), C₈F₁₈, MG: 438,06 g/mol
- Estándar básico: 23,1 mg de perfluorooctano en 12,6029 g de decanol = 1833 ppm
- Filtro de vidrio (VWR) mantenido durante 72 h a 350°C como material portador para la calibración mediante termodesorción
- 35 • Tubo de desorción, sin llenar, con base de frit, purificado mediante calentamiento a 280°C en una corriente de nitrógeno

Producción de fieltro punzonado:

- 40 • Densidad bruta: 50 kg/m³
- Grosor objetivo: 20 mm
- Caudales: Vidrio: 591 kg/h
- Para 0,2% de proporción objetivo EAz1300/EAz800 (0,2%): 419 l/h para 0,1% de proporción objetivo EAz1300/EAz800 (0,1%): 416 l/h
- 45 • Velocidad de la cinta: 433 carreras/min
- Velocidad de la cinta (cinta receptora): 4,3 ml/min

50 Determinación del a emisión de formaldehído mediante horneado en aire a 350°C y 500°C de acuerdo con las normas de Stiftung Warentest (organización de consumidores alemana).

Se introdujeron 10 g del material correspondiente en un tubo de vidrio de cuarzo y el tubo se calentó en un horno tubular a 350°C o a 500°C. De esta manera, fluye a través de la muestra aire sintético seco durante 60 min con 1 l/min y el gas de desecho se conduce a través de botellas de lavado llenas de agua. Las muestras de emisión obtenidas de esta manera se transfirieron a un matraz volumétrico de 250 ml y se llenaron con agua hasta una marca. A continuación, se transfirieron 10 ml de la solución a un matraz de 25 ml y se llenaron con una solución de reacción de DNPH hasta la marca. Tras 1 hora, la muestra se analizó y se evaluó.

60 Columna de HPLC:

- LiChroCART 150-4,6 Purospher Star RP-18e

- Temperatura del horno: 35°C
- Volumen de inyección: 50 µl
- Solvente y descripción del gradiente:
- A: agua/5 % ACN/0,1 % CH₃COONH₄; B: MeOH,
- 5 • Caudal: 0,8 ml/min
- A: 99 %, 0 min; 96 %, 5 min; 40 %, 10 min; 40 %, 20 min; 4 %, 22 min; 4 %, 25 min; 99 %, 26 min; 99 %, 30 min
- Parámetro de detección:
- UV: 355 nm, 25 min
- RT [min]: 19,17 min (formaldehído-DNPH); 22,55 min (acetaldehído-DNPH)
- 10 • Determinación de la concentración: superficie de pico según la función de calibración

Determinación de las sustancias orgánicas volátiles mediante GC-MS con termodesorción

- Tributilamina de calibración en metanol: En tubos de desorción tarados con filtro de vidrio como material portador se introdujeron 1 - 4*10⁻⁶g de una sustancia estándar, que correspondía a aproximadamente 10 a 45 mg de un estándar básico en metanol,
- condiciones de calibración del termodesorbedor
- acondicionamiento: 1 min por mg de estándar a 35°C, 20 ml/min de helio
- Mediciones: 10 min a 250°C, 20 ml/min de helio
- 20 • Perfluorooctano de calibración en decanol: 327,2 mg de estándar básico con 813,6 mg de decanol diluido hasta un contenido de 526 ppm, en un tubo de desorción tarado con filtro de vidrio como material portador se introdujeron 1 - 4*10⁻⁶ g de una sustancia estándar que correspondían a aproximadamente 10 a 45 mg de un estándar básico en decanol,
- Mediciones: 10 min a 150°C, 20 ml/min de helio
- 25 Dispositivo de ensayo de GC-MS:
 - GCMS-QP2010 Plus Shimadzu
 - Columna: Rxi-624Sil MS 30m Restek
 - Detector: MSD 40 - 800 AMU
 - 30 • Temperatura de la fuente de iones: 200,00 °C
 - Temperatura interfaz :150,00 °C
 - Tiempo de corte de solvente: 0,80 min
 - Tiempo inicial: 0,90 min
 - Tiempo final: 61,90 min
 - 35 • Modo ACQ: Escaneo
 - Tiempo de suceso: 0,20 s
 - Velocidad de escaneo: 5000
 - m/z inicio: 41,00
 - m/z final: 800,00
 - 40 • En el caso de tiempo final decanol: 37,5 min
 - Temperatura de inyección: 26,50 °C
 - Modo de inyección: sin división
 - Tiempo de muestreo: 1,00 min
 - Presión de entrada: 91,1 kPa
 - 45 • Flujo total: 29,3 ml/min
 - Flujo de columna: 4,39 ml/min
 - Programa de temperatura:

Tasa [°/min]	Temperatura [°C]	Tiempo de mantenimiento (min)
-	35	15
2	60	5
5	130	3
10	190	2
10	225	1

- 50 • Tributilamina: 46,7 - 47,6 min, máximo: 46,9 min
- Perfluorooctano: 1,1 - 1,9min, máximo: 1,2min
- Integración de fieltro punzonado estándar: 1,0 min - 51,8 min
- Integración de fieltro punzonado con EAz1300 / EAz800: 2,4 min - 51,8 min
- 55 Para determinar las emisiones de compuestos fluorados y COV se utilizaron 100 a 200 mg o la muestra de material respectiva. En la Tabla 2, los resultados de una tanda de una vez del programa térmico y una tanda repetida, en la presente memoria cinco veces, del programa térmico se contrastan entre sí, acumulando la emisión de las cinco

tandas. Resultó que, con la quinta tanda, la emisión se reducía al rango del límite de detección, por lo que se terminó el calentamiento repetido.

Tabla 1

Emisiones de formaldehído según los métodos y normas de Stiftung Warentest (organización de consumidores alemana)				
Muestra	Concentración	Temperatura	Formaldehído [ppm]	Acetaldehído [ppm]
EAz ₈₀₀	0,1%	350°C	2,6	1,2
EAz ₈₀₀	0,1%	500°C	3,3	1,5
EAz ₈₀₀	0,2 %	350°C	4,9	2,4
EAz ₈₀₀	0,2 %	500°C	6,5	2,9
EAz ₁₃₀₀	0,1%	350°C	4,8	2,0
EAz ₁₃₀₀	0,1%	500°C	4,3	3,4
EAz ₁₃₀₀	0,2 %	350°C	7,8	4,1
EAz ₁₃₀₀	0,2 %	500°C	8,7	6,8
Fomblin FE 20C	0,1%	350°C	1,7	no detectado
Fomblin FE 20C	0,1%	500°C	3,5	no detectado
Fomblin FE 20C	0,2 %	350°C	4,0	no detectado
Fomblin FE 20C	0,2 %	500°C	8,2	n.e.

Tabla 2

Compuestos fluorados emitidos / emisión total de compuestos orgánicos volátiles durante el calentamiento único y múltiple		
Aditivo de punzonado	Calentamiento único Compuestos fluorados/COV [ppm]	Calentamiento múltiple Suma de compuestos fluorados/COV [ppm]
Fomblin FE20C	69,8/-*	186,7/-*
EAz1300	n.n./4,3	n.n./11,7
EAz800	n.n./7,8	n.n./13,4
*La señal COV está totalmente superpuesta a la señal de flúor. n.n. no trazable		

10 Los compuestos fluorados determinados se indican como perfluorooctano.

De esta manera, los filtros punzonados de la presente invención resultan excelentemente adecuados para la utilización como material aislante térmico en dispositivos domésticos modernos, tales como hornos o estufas con limpieza pirolítica a temperatura incrementada.

15 Ejemplo comparativo de acuerdo con el documento nº DE 196 28 477 C1

Para la preparación de la formulación de aditivo de punzonado, se utilizó una microemulsión acuosa de un perfluoroéter, que se encuentra disponible comercialmente bajo el nombre "Fomblin FE 20C". La emulsión presenta una proporción polimérica de aproximadamente 20 por ciento en peso y está estabilizada con aproximadamente 18 por ciento en peso de alcohol t-butílico.

Para la preparación de una solución o dispersión lista para la utilización, la solución disponible comercialmente se diluyó con agua hasta una proporción de polímero de aproximadamente 12 por ciento en peso.

25 Mediante la adición adicional de agua, se fijó una concentración final de aproximadamente 0,1 y 0,2 por ciento en peso de perfluoropoliéter y después se pulverizó sobre un filtro de lana de vidrio que seguidamente se guió hasta debajo de un banco de punzonado y se sometió a punzonado, aplicando los parámetros de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2.

30 Un filtro punzonado de lana de vidrio producida de esta manera presenta una densidad bruta: de aproximadamente 50 kg/m³ y un grosor de aproximadamente 20 mm.

Análogamente a los Ejemplos 1 y 2, los filtros punzonados producidos de esta manera se examinaron para la emisión de formaldehído y compuestos fluorados volátiles.

35 Se midió un contenido de formaldehído de 2 a 8 ppm (ver la Tabla 1). El valor es inferior a los valores umbral estipulados, por lo que puede suponerse de manera similar un producto libre de formaldehído.

40 Sin embargo, en la medición de los filtros punzonados del ejemplo comparativo se encontraron valores de compuestos fluorados volátiles en la GC-MS de hasta aproximadamente 190 ppm (ver la Tabla 2). De esta manera,

debe suponerse que los filtros punzonados de la técnica anterior, que se produjeron utilizando el aditivo de punzonado perfluorado, liberan compuestos fluorados al ambiente de un horno.

REIVINDICACIONES

1. Filtro punzonado obtenido mediante punzonado de lana mineral utilizando un aditivo de punzonado libre de formaldehído y flúor para la preparación de filtros punzonados de lana mineral, que contiene una solución acuosa o una dispersión acuosa de por lo menos un polímero catiónico libre de halógeno, caracterizado porque dicho polímero consiste en un polímero a base de azaciclopropano, en el que dicho polímero se selecciona del grupo que consiste en: una polietilenimina, particularmente un homopolímero de azaciclopropano con CAS nº 9002-98-6, un copolímero de etán-1,2-diamina y azaciclopropano con CAS nº 25987-06-8, así como las mezclas de los mismos, y en el que dicho polímero presenta un peso molecular medio en peso (Mw) de entre 500 y 3.000 Da, preferentemente de aproximadamente 800 Da o 1.300 Da.
2. Filtro punzonado según la reivindicación 1, caracterizado porque, al calentarlo hasta aproximadamente 500°C, no se liberan sustancialmente aldehídos, particularmente formaldehído y/o acetaldehído, ni halógenos o haluro de hidrógeno, en particular HF.
3. Utilización de una solución acuosa o una dispersión acuosa de por lo menos un polímero catiónico libre de halógeno como aditivo de punzonado para la preparación de filtros punzonados libres de formaldehído y flúor realizados en lana mineral, caracterizados porque: dicho polímero consiste en un polímero a base de azaciclopropano, en el que dicho polímero se selecciona del grupo que consiste en polietilenimina, particularmente un homopolímero de azaciclopropano con CAS nº 9002-98-6, un copolímero de etán-1,2-diamina y azaciclopropano con CAS nº 25987-06-8, así como mezclas de los mismos, y en el que dicho polímero catiónico libre de halógenos presenta un peso molecular medio en peso (Mw) de entre 500 y 3.000 Da, preferentemente de aproximadamente 800 Da o 1.300 Da.