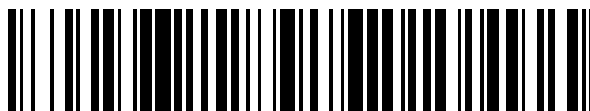


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 079**

51 Int. Cl.:

C03C 25/34 (2006.01)

C08G 14/08 (2006.01)

D04H 1/587 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2016** **E 16196045 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020** **EP 3315470**

54 Título: **Método para la fabricación de productos de lana de roca con un aglutinante a base de resol de fenol-formaldehído**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MOLINERO ARENAS, ALEJANDRO;
AZNAR ÉCIJA, ANA ISABEL;
QUEROL PIÑOT, MIREIA y
CASADO DOMÍNGUEZ, ARTURO LUÍS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 794 079 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 de lana de roca con un aglutinante a base de resol de fenol-formaldehído

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para fabricar productos de lana de roca con aglutinantes basados en resoles de fenol-formaldehído. Los productos de lana de roca obtenidos son principalmente destinados a su uso como aislamiento térmico y acústico de objetos tales como edificios, transportes, conductos de conducción de aire y electrodomésticos.

Antecedentes

Los productos de lana de roca son ampliamente usados para el aislamiento térmico y acústico de diferentes partes de edificios, transportes o electrodomésticos, así como para protección contra incendios. Los materiales de lana de roca son principalmente masas de fibras minerales entrelazadas al azar con diferentes longitudes y generalmente unidas por un aglutinante a base de resina curada. Tres tipos de materiales minerales se emplean con mayor frecuencia, vidrio, piedra o escoria. Los procesos para la producción de productos de lana de roca son bien conocidos en la técnica y generalmente comprenden las etapas de fundir el material mineral a una temperatura adecuada, convirtiendo la mezcla fundida en fibras finas, aplicación (principalmente pulverización) de una composición aglutinante líquido no curado a las fibras individuales mientras todavía tienen algo de calor residual, recolección de las fibras y formación de un vellón primario en un transportador foraminoso, densificar el vellón y curar el aglutinante a temperaturas elevadas. La esterilla curada se corta al tamaño deseado con recortadores transversales y de borde, antes de embalarlo para el transporte.

Los aglutinantes más usados se basan en resoles de fenol-formaldehído acuosos termoestables, debido a su buen funcionamiento y atractivo bajo coste. Los resoles de fenol-formaldehído más frecuentes usados para este fin se fabrican por metilación de fenol con formaldehído y condensación parcial en solución acuosa, catalizado por sustancias alcalinas fuertes. Se puede encontrar una descripción detallada de la preparación y las características de los resoles de fenol-formaldehído adecuados para su uso en aglutinantes para lana de roca, por ejemplo, en "*Phenolic Resins: A Century of Progress*", capítulo 10, editado por L. Pilato y publicado por Springer-Verlag en 2010.

Los resoles de fenol-formaldehído para la producción de lana de roca se caracterizan por estar preparados con un exceso estequiométrico de formaldehído, lo que da como resultado la mezcla de formaldehído libre sin reaccionar con el producto de reacción del resol. En los últimos años, ha habido una creciente preocupación por la toxicidad del formaldehído y los materiales que contienen formaldehído, lo que ha llevado al desarrollo de enfoques para hacer frente a esta preocupación.

En este sentido, se ha encontrado que la urea es muy útil, tanto que hoy en día casi siempre se añade a los resoles usados para la fabricación de lana de roca. La urea desempeña un doble papel: en primer lugar, actúa como secuestrante de formaldehído, reaccionando con el formaldehído libre en el resol y reduciendo así su concentración; y en segundo lugar, funciona como un expansor de resina, incorporándose al aglutinante termoestable curado sin deteriorar inaceptablemente sus propiedades y aumentando de este modo el contenido sólido utilizable del aglutinante a bajo coste. Los niveles de extensión de urea usados habitualmente varían entre 20 y 40 % en peso, dependiendo del resol inicial, en relación con la suma del contenido de peso seco del resol y el peso de la urea. Se han notificado mayores niveles de extensión de urea, si no se adoptan contramedidas, que da como resultado una reducción de las propiedades mecánicas del aglutinante, particularmente después del envejecimiento, junto con la producción de altas emisiones de amoníaco y la formación de "humo azul" problemático durante la fabricación de lana de roca.

Se puede añadir urea al resol de fenol-formaldehído tan pronto como se inactive la reacción entre fenol y formaldehído. A continuación, la mezcla de resol y urea se deja reaccionar, generalmente a temperaturas de hasta 60 °C y hasta 24 horas. La industria a menudo se refiere a este proceso como "premezcla" o "reacción previa", y el producto de fenol-formaldehído-urea obtenido se denomina "premezcla" o "reacción previa". A continuación, la reacción previa se almacena y se transporta antes de usar. Existen inconvenientes conocidos asociados con la aplicación del método de reacción previa de urea; la reacción previa es considerablemente menos estable que el resol de fenol-formaldehído (cuanto mayor es la proporción de urea, menos estable), lo que se convierte en tiempos de almacenamiento útil mucho más cortos. Adicionalmente, se deben evitar temperaturas <10 °C para la reacción previa.

Para abordar los problemas de estabilidad, alternativamente, el fabricante de lana de roca puede añadir urea al resol de fenol-formaldehído en su centro de producción, poco antes de que la mezcla se aplique a las fibras minerales. Por lo tanto, ya no es necesario el almacenamiento o transporte prolongado de la reacción previa. En este caso, la industria a veces se refiere a que la urea se añade "en frío", para distinguirlo de la formación de reacción previa (en el método de reacción previa, con frecuencia se añade urea al producto de reacción de resol cuando todavía está caliente). Sin embargo, la adición de urea fría también tiene sus desventajas. Por ejemplo, la presencia de urea sin

reaccionar, que no tuvo tiempo suficiente para reaccionar, se ha asociado con un aumento de las emisiones no deseadas de amoníaco y aminas durante la fabricación de lana de roca. Adicionalmente, cuando se añade urea poco antes de la aplicación a las fibras, es necesario almacenar resoles con alto contenido de formaldehído libre, transportarlos y manipularlos con las precauciones asociadas relacionadas con su toxicidad.

5 Se ha descrito la combinación de la adición de urea fría y de reacción previa, por ejemplo, en las publicaciones de patentes US 5538761 A1, US 5670585 A1 y US 2007191574 A1. En estas referencias, o bien el nivel de extensión de urea total es superior al 40 % en peso o la cantidad de urea añadida en frío es inferior al 40 % en peso del total de urea usada, o ambos. El documento WO0196254-A1 describe aglutinantes similares, en los que no se añade urea fría.

15 Aunque el uso de urea ha sido útil para reducir las preocupaciones relacionadas con el contenido de formaldehído libre en los aglutinantes a base de resol de fenol-formaldehído, no ha sido totalmente satisfactorio con respecto a las emisiones de formaldehído desde los productos de lana de roca fabricados. Esto se debe al hecho de que se ha demostrado que los productos de reacción de urea-formaldehído no son suficientemente estables al calor y durante el curado a temperaturas superiores a 100 °C, devuelven formaldehído que se libera desde los productos de lana de roca producidos.

20 La reducción de las emisiones de formaldehído desde los productos de lana de roca se ha investigado ampliamente. La mayoría de los enfoques implican el uso de secuestrantes de formaldehído distintos de la urea para atrapar irreversiblemente el exceso de formaldehído, como melamina, dicianidamida, alcanolaminas, glicina y sustancias con grupos metileno activos, entre otros. Sin embargo, este enfoque tiene inconvenientes significativos. Los más importantes son el coste adicional de los secuestrantes usados y la necesidad de etapas de procesamiento e instalaciones adicionales. Además, los secuestrantes pueden afectar negativamente a la estabilidad y procesabilidad de la resina.

30 Los inventores notaron que existe la necesidad en el campo de un método mejorado para la fabricación de productos de lana de roca con un aglutinante basado en resoles de fenol-formaldehído, lo que evita los materiales de almacenamiento, transporte y manipulación con un alto contenido de formaldehído libre y que da como resultado productos de lana de roca con emisiones reducidas de formaldehído, sin tener que emplear secuestrantes de formaldehído diferentes a la urea.

Descripción de la invención

35 En vista de lo anterior, los inventores han desarrollado un método alternativo que da como resultado la combinación de una serie de ventajas importantes tanto en la fabricación de productos de lana de roca como en los productos mismos, ventajas que son sorprendentes e imprevistas por la técnica anterior.

40 De acuerdo con la invención, el método comprende una primera etapa de proporcionar un resol acuoso de fenol-formaldehído que tiene formaldehído libre (etapa a)). En otras palabras, el método prevé proporcionar el producto acuoso de metilación y condensación de un compuesto fenólico con formaldehído en condiciones alcalinas, en el que el formaldehído está en exceso estequiométrico molar en relación con el compuesto fenólico, de modo que, después de la reacción, el exceso de formaldehído libre sin reaccionar permanece mezclado con el producto de reacción.

45 El resol acuoso de fenol-formaldehído en esta etapa a) tiene un contenido de formaldehído libre de 10 % en peso o menos, preferentemente de 6 % en peso o menos, y también preferentemente de al menos 1 % en peso, en relación con el contenido de peso seco del resol, cuando se mide según la norma ISO 9397: 1995 (método de clorhidrato de hidroxilamina).

50 En una etapa posterior (etapa b)), el método prevé la preparación de una reacción previa de fenol-formaldehído-urea al poner en contacto el resol de fenol-formaldehído con una primera cantidad de urea (U1) y permitir que la mezcla de resol y urea reaccione. Cuando la urea se pone en contacto con el resol de fenol-formaldehído que tiene formaldehído libre en la llamada etapa de "premezcla", y entre otras reacciones que se producen, la urea reacciona con el formaldehído libre mediante la metilación de la urea. Como resultado, el contenido de formaldehído libre en el resol se reduce abruptamente, de forma proporcional a la cantidad de urea usada. Por reacción previa de fenol-formaldehído-urea se entiende la mezcla del producto de reacción que se forma cuando la urea se pone en contacto con el resol y después de que la mezcla haya reaccionado durante el tiempo suficiente y a la temperatura suficiente como para haber causado la reducción abrupta del contenido de formaldehído libre. Debe entenderse que las reacciones aún pueden continuar en la reacción previa formada después de que el contenido de formaldehído haya alcanzado una meseta más baja, sin embargo, a un ritmo mucho más bajo.

60 En realizaciones preferidas, el resol de fenol-formaldehído y la urea se dejan reaccionar durante al menos 1 hora, preferentemente a una temperatura entre 20-60 °C, para preparar la reacción previa de fenol-formaldehído-urea en la etapa b).

65

La reacción previa de fenol-formaldehído-urea preparada de acuerdo con las realizaciones preferidas es estable durante al menos varios días, e incluso durante al menos varias semanas. Esta vez permite el transporte de la reacción previa, por ejemplo, desde el productor de resol hasta el fabricante de lana de roca y su almacenamiento antes de su uso como parte del aglutinante de lana de roca. Esta estabilidad prolongada se debe en parte a la cantidad comparativamente menor de urea usada en el método de la invención para la formación de la reacción previa. Por estable se entiende que la reacción previa no sufre un deterioro relevante de sus propiedades, que son necesarias para la aplicación como parte de un aglutinante en la fabricación de lana de roca. Algunas de las propiedades de la reacción previa que se mantienen durante días o semanas son de baja viscosidad suficiente, suficiente capacidad de dilución de agua, ausencia de precipitados y/o tiempo adecuado de gelificación en B-stage.

En una etapa posterior (etapa c)) del método de acuerdo con la invención, la reacción previa de fenol-formaldehído-urea formado en la etapa b), se pone en contacto con una segunda cantidad de urea (U2). Debe entenderse que esta etapa se realiza por separado de la etapa b), esto es, de la preparación de la reacción previa mencionada en los párrafos anteriores. En realizaciones preferidas, la segunda cantidad de urea (U2) se añade a la reacción previa al menos 24 horas después de que se haya formado la reacción previa, preferentemente al menos 72 horas. Esta etapa c) posterior se realiza ventajosamente poco antes de que la mezcla se aplique a la superficie de las fibras minerales en la fabricación de productos de lana de roca, preferentemente menos de 48 horas antes y más preferentemente menos de 24 horas antes.

La mezcla de reacción previa de fenol-formaldehído-urea resultante y urea de la etapa c) se aplica luego a la superficie de las fibras minerales en la siguiente etapa d), de acuerdo con el procedimiento de la invención. La mezcla se aplica como parte de un aglutinante acuoso que comprende opcionalmente al menos un aditivo seleccionado de catalizadores de curado (por ejemplo, sulfato de amonio), expansores de resina diferentes a la urea (por ejemplo, carbohidratos), agentes antipolvo (por ejemplo, aceite mineral), promotores de adhesión (por ejemplo, silanos) y agentes repelentes al agua (por ejemplo, siliconas). Preferentemente, el aglutinante comprende aditivos opcionales en una concentración de 1 a 30 % en peso relacionado con el contenido no acuoso del aglutinante.

En ciertas realizaciones, en la etapa d) la mezcla de reacción previa de fenol-formaldehído-urea y urea de la etapa c) se aplica a la superficie de las fibras como parte de un aglutinante acuoso con un contenido no acuoso en el intervalo de 4 a 15 % en peso con respecto al peso del aglutinante acuoso.

Preferentemente, la mezcla de reacción previa de fenol-formaldehído-urea y urea y, por lo tanto, el aglutinante, se aplica pulverizando sobre la superficie de fibras recién formadas que surgen de un dispositivo de fibrización.

La mezcla de reacción previa de fenol-formaldehído-urea y urea aplicada como parte del aglutinante a las fibras se cura después en una etapa posterior (etapa e)) en el método de acuerdo con la invención.

En realizaciones preferidas, la mezcla reacción previa de fenol-formaldehído-urea y urea se cura haciendo pasar las fibras minerales que lo llevan a través de un horno de curado con circulación de aire ajustado a temperaturas superiores a 100 °C, preferentemente a una temperatura entre 140 - 180 °C. El tiempo de curado varía preferentemente de 3-5 minutos.

De acuerdo con la invención, el método se caracteriza además por la combinación de las características de que la cantidad total de urea (Ut) usada en las etapas b) y c)) oscila entre el 10 y el 40 % en peso con respecto a la suma del contenido de peso seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad en peso total de urea (Ut) y que la segunda cantidad de urea (U2) usada en la etapa c) es al menos un 40 % en peso de la cantidad total de urea (Ut) usada. En consecuencia, la cantidad total de urea (Ut) usada es el resultado de añadir la primera cantidad de urea (U1) usada para la formación de la reacción previa en la etapa b) y la segunda cantidad de urea (U2) usada para la formación de la mezcla reacción previa y urea en la etapa c).

En realizaciones preferidas, la segunda cantidad de urea (U2) usada en la etapa c) es al menos un 50 % en peso de la cantidad total de urea (Ut) usada.

Los inventores descubrieron, sorprendentemente, que, comenzando por el mismo contenido de formaldehído libre en el resol de fenol-formaldehído y con la misma cantidad total de urea usada, mediante el método de acuerdo con la invención, los productos de lana de roca se obtienen con emisiones de formaldehído que se reducen significativamente en comparación con las emisiones medidas en el caso de métodos en los que se usa la misma cantidad total de urea únicamente durante la formación de la reacción previa, es decir, sin adiciones de urea divididas o en métodos en los que la cantidad de urea añadida poco antes de entrar en contacto con las fibras es inferior al 40 % en peso del total de urea. Sin querer quedar ligados a teoría alguna, parece que la adición dividida de urea se añade al resol, siendo la segunda adición más del 40 % en peso de la urea total y donde la segunda cantidad de urea (U2) se pone en contacto con la reacción previa poco antes de que se aplique a las fibras minerales, modifica las vías de reacción durante el curado, de modo que da como resultado una mayor cantidad de formaldehído bloqueado irreversiblemente a la red polimérica termoestable formada durante el curado.

Una ventaja adicional del método de la invención es que la primera cantidad de urea (U1) puede ser añadida por el

propio fabricante de resoles de fenol-formaldehído, tan pronto como finalice la reacción de condensación para su producción, para obtener una reacción previa con formaldehído libre significativamente inferior al resol obtenido de la condensación. Por ejemplo, la cantidad de urea usada en esta etapa de premezcla se puede seleccionar de modo que, sea suficiente para reducir el contenido de formaldehído libre en la reacción previa a 0,9 % en peso o menos en relación con el contenido de peso seco de la reacción previa, preferentemente a 0,2 % en peso o menos, medido de acuerdo con la norma ISO 11402: 2004 (método KCN). La reacción previa, que tiene un contenido de formaldehído libre reducido de manera tan importante, es menos problemático con respecto a las posibles preocupaciones toxicológicas y ambientales asociadas al formaldehído durante el almacenamiento, transporte y manipulación de este material.

Por tanto, en realizaciones preferidas de la invención, la primera cantidad de urea (U1) en contacto con el resol de fenol-formaldehído en la etapa b) se selecciona de modo que sea suficiente como para producir una reacción previa de fenol-formaldehído-urea con un contenido de formaldehído libre de 0,9 % en peso o menos, preferentemente de 0,2 % en peso o menos, medido de acuerdo con la norma ISO 11402: 2004 (método KCN) y en relación con el contenido en peso seco de la reacción previa.

La menor cantidad de urea usada en la etapa de premezcla en el método de la invención, en comparación con la situación en la que se usa la misma cantidad total de urea (Ut) pero sin dividir (esto es, toda la urea aplicada en la etapa de premezcla), da como resultado una mayor estabilidad de la reacción previa. La reacción previa obtenida en las realizaciones preferidas es estable durante al menos una semana, generalmente incluso durante varias semanas. Con estable se entiende que las propiedades de la reacción previa que son cruciales para su aplicabilidad en la fabricación de lana de roca prácticamente no se deterioran durante este tiempo. Tales propiedades son, por ejemplo, buena capacidad de dilución en agua, viscosidad baja, ausencia de precipitados o tiempo adecuado de gelificación en B-stage, por nombrar las más importantes.

La cantidad comparativamente menor de urea usada en la etapa de premezcla en el método de la invención también abre el camino al uso de un resol de fenol-formaldehído con contenidos relativamente más bajos de formaldehído libre. Se ha informado que una adición de exceso estequiométrico molar grande de urea en relación con el formaldehído libre en el resol para la preparación de la reacción previa, puede dar lugar a una precipitación problemática del tetradímero de fenol-formaldehído y a la reducción de la estabilidad de la reacción previa. Debido a la cantidad relativamente reducida de urea usada en la preparación de la reacción previa en el método de la invención, los resoles con menor contenido de formaldehído libre, por ejemplo, con un contenido de formaldehído libre de 10 % en peso o menos en relación con el contenido en peso seco del resol, se usan sin comprometer inaceptablemente la estabilidad de la reacción previa formada.

Se describen productos de lana de roca con emisiones reducidas de formaldehído obtenidas por el método de acuerdo con las realizaciones descritas en este documento, así como el uso de estos productos de lana de roca para el aislamiento de edificios, transporte, conductos de conducción de aire o electrodomésticos.

De manera adicional, se describe un método para la preparación de una reacción previa de fenol-formaldehído-urea con bajo contenido de formaldehído libre, en el que el método comprende proporcionar un resol de fenol-formaldehído que tiene un contenido de formaldehído libre de 10 % en peso o menos, preferentemente de 6 % en peso o menos, también preferentemente de al menos 1 % en peso, en relación con el contenido de peso en seco del resol, poniendo en contacto el resol con una cantidad suficiente de urea, para reducir el contenido de formaldehído libre en la reacción previa a 0,9 % en peso o menos, preferentemente a 0,2 % en peso o menos, de acuerdo con la norma ISO 11402:2007 (método KCN) y en relación con el contenido de peso seco de la reacción previa, y permitiendo que reaccionen el resol y la mezcla de urea, preferentemente durante al menos 1 hora, más preferentemente durante al menos 2 horas. También preferentemente, la cantidad de urea en este método incorporado para la preparación de una reacción previa es al menos 5 % en peso, más preferentemente al menos 10 % en peso y, preferentemente, como máximo 20 % en peso, en relación con el contenido de peso seco de la reacción previa. En estas realizaciones, el resol de fenol-formaldehído está, preferentemente, sustancialmente libre de compuestos nitrogenados (compuestos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno), particularmente sustancialmente libre de un compuesto seleccionado de urea, amoníaco, sales inorgánicas u orgánicas de amonio, alcanolaminas, alquilaminas y/o melamina.

Definiciones

Por sustancialmente libre, a lo largo de esta descripción, se entiende que la concentración del compuesto correspondiente en el resol, reacción previa o aglutinante, es lo suficientemente baja como para ser insignificante. En este contexto, sin embargo, debe entenderse que el compuesto en cuestión podría estar presente como restos, por ejemplo, por contaminación cruzada involuntaria, preferentemente a una concentración de $\leq 0,1$ % en peso en relación con los pesos secos del resol, la reacción previa o el aglutinante.

En el ámbito de la presente divulgación, el contenido de peso seco se define como la fracción en peso del residuo que queda después de secar 3 g de la composición acuosa (resol, reacción previa o aglutinante) a 135 °C durante 1 hora en un horno ventilado, medido, por ejemplo, según la norma ISO 3251:2008.

El término aglutinante se refiere a la mezcla acuosa de componentes que se aplica a las fibras en la fabricación de productos de lana de roca y posteriormente se cura para producir la unión de las fibras en sus puntos de cruce por el aglutinante curado. El aglutinante se prepara normalmente en el centro, lo que significa que el aglutinante se prepara en la planta de producción de lana de roca, generalmente de forma continua, poco antes de que se aplique a las fibras.

Por curar se entiende que el material en cuestión sufre una reacción de fraguado (reacción de endurecimiento o reticulación), por ejemplo, cuando se calienta a más de 100 °C en un horno de curado (termoendurecimiento).

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

El resol acuoso de fenol-formaldehído adecuado para el método de la presente invención es un resol curable soluble en agua que tiene formaldehído libre, resol producido por metilación y condensación de un compuesto fenólico con formaldehído en presencia de un catalizador alcalino por métodos conocidos en la técnica. En los resoles, la relación molar de fenol: formaldehído es <1 . Los resoles de fenol-formaldehído son mezclas reactivas con grupos funcionales de metilol, que sufren una reacción de autocurado bajo la influencia de calor o ácidos. Por lo tanto, los resoles son termoestables parcialmente reaccionados, también conocidos como resinas, prepolímeros o precondensados, estables a baja temperatura y pH alcalino, y que puede condensarse adicionalmente a un termoestable en una reacción de curado mediante la aplicación de calor y/o un valor de pH ácido. El experto en la materia conoce cómo se fabrica habitualmente este resol y reconoce cómo modificar las diferentes fases y parámetros de reacción para obtener las características descritas en las realizaciones preferidas de la invención. Dichos parámetros incluyen, por ejemplo, la relación molar fenol: formaldehído, el tipo y la cantidad de catalizador, y el tiempo y temperatura de reacción de condensación.

La relación molar de fenol:formaldehído para la preparación del resol del método de la invención está, preferentemente, en el intervalo de 1:2 -1:6. El exceso estequiométrico de formaldehído asegura la formación predominante de especies de bajo peso molecular a partir de la metilación y la condensación., baja viscosidad de la solución y bajo contenido de fenol libre en el resol. El exceso molar de formaldehído también tiene la consecuencia de que el formaldehído libre sin reaccionar está contenido en el resol acuoso después de la reacción.

Aunque en aras de la claridad en esta descripción, el resol adecuado se conoce como resol de fenol-formaldehído, debe entenderse que no está implícito que el resol solo pueda comprender fenol no sustituido y formaldehído como componentes. Otros componentes pueden estar presentes en el resol sin apartarse del alcance de la invención. Dichos componentes pueden ser, por ejemplo, derivados de fenol sustituidos, tales como alquifenoles, ésteres de fenol, o resorcinol y sus derivados, o compuestos relacionados con formaldehído tal como paraformaldehído, o aldehídos superiores tal como butiraldehído, acroleína o glioxal. Otros compuestos que tienen grupos hidroxilo o carboxilo también se pueden hacer reaccionar con fenol y formaldehído, tales como carbohidratos o alcanolaminas, e incluso compuestos que tienen grupos funcionales diferentes a hidroxilo o carboxilo, tal como hexametilentetramina, pueden incluirse en la reacción. Sin embargo, se prefiere que la suma de los pesos de fenol no sustituido y formaldehído en el resol totalice al menos 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, del peso seco del resol.

De acuerdo con la invención, el contenido de formaldehído libre en el resol es de 10 % en peso o menos, más preferentemente 6 % en peso o menos, también preferentemente al menos 1 % en peso, en relación con el contenido de peso en seco del resol, cuando se mide según la norma ISO 9397: 1995 (método de clorhidrato de hidroxilamina). Una ventaja central del uso de resol con estos niveles de contenido de formaldehído libre en el método de la invención es que los productos de lana de roca obtenidos mediante la aplicación del método de estas realizaciones son satisfactorios en rendimiento mecánico y, además, tienen menores emisiones de formaldehído. En particular, el contenido de formaldehído libre suficientemente bajo en el resol permite la fabricación de productos de lana de roca con emisiones de formaldehído inferiores a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y, más preferentemente, inferiores a $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las emisiones de formaldehído de los productos de lana de roca están relacionadas con las emisiones cuando los productos se almacenan en una cámara de prueba con intercambio de aire y en condiciones controladas durante 28 días y, después, la concentración de formaldehído en el aire de la cámara se mide según el método estándar de la norma ISO 16000-3:2011.

De acuerdo con el método de ciertas realizaciones, el resol de fenol-formaldehído preferido tiene un contenido de peso seco de 40-60 % en peso. El contenido de fenol libre sin reaccionar en el resol es, preferentemente, como máximo un 6 % en peso, más preferentemente, como máximo, un 2 % en peso, con respecto al contenido de peso seco del resol. La capacidad de dilución en agua del resol en agua desmineralizada a 20 °C es adecuadamente superior a 10 partes en peso (es decir, se pueden añadir al menos 10 g de agua a 1 g de resol antes de que aparezca una turbidez permanente), preferentemente superior a 20 partes y, más preferentemente, superior a 50 partes. La viscosidad del resol es, preferentemente, como máximo, 50 mPa.s a 20 °C, más preferentemente, como máximo, 30 mPa.s, cuando se mide para la solución acuosa de resol con 45 % en peso de contenido de peso seco. El pH de la solución de resol es, preferentemente, superior a 8, más preferentemente superior a 8,5 e incluso más preferentemente superior a 8,9. El tiempo de gelificación en B-stage del resol varía, preferentemente, de 2 a 15

minutos a 130 °C. Los métodos usados para determinar estos valores son conocidos por el experto y se explican brevemente con cierto nivel de detalle a continuación.

5 En realizaciones preferidas, el resol de fenol-formaldehído, antes de que se ponga en contacto con la urea para formar la reacción previa de fenol-formaldehído-urea, tiene una concentración total de nitrógeno inferior a 1,0 % en peso, preferentemente inferior a 0,6 % en peso, en relación con el contenido de peso seco del resol. Preferentemente, este resol está sustancialmente libre de compuestos nitrogenados (compuestos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno), particularmente sustancialmente libre de un compuesto seleccionado de urea, amoníaco, sales inorgánicas u orgánicas de amonio, alcanolaminas, alquilaminas y/o melamina.

10 El resol de fenol-formaldehído, de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención, está sustancialmente libre de secuestrantes de formaldehído seleccionados del grupo de aminas, taninos, sales de sulfito y bisulfito, compuestos con grupos activos de metileno, glicina, resorcinol y sus derivados, alcanolaminas y sus mezclas.

15 Los resoles con las propiedades descritas en las realizaciones preferidas en el presente documento están disponibles en compañías de fabricación de resol tales como Momentive Performance Materials o Prefere Resins.

20 El método de acuerdo con la invención comprende una etapa (etapa b)) de poner en contacto el resol de fenol-formaldehído con una primera cantidad de urea (U1) y permitir que la mezcla de resol y urea reaccione, para preparar una reacción previa de fenol-formaldehído-urea. La etapa de contacto se puede realizar añadiendo la urea (tanto en forma sólida como líquida), normalmente con agitación eficiente, a la composición de resol acuoso. Una vez que se han puesto en contacto la urea y el resol, se mezclan enérgicamente y se dejan reaccionar dejando que la mezcla evolucione durante al menos 1 hora, preferentemente durante al menos 2 horas, ya sea en el mismo reactor usado para la preparación del resol, o en un recipiente separado. La temperatura durante esta etapa b) preferentemente no excede los 70 °C, para evitar que la condensación avance más allá del punto deseado. Esta temperatura oscila, preferentemente, entre 20 y 60 °C, incluyendo las fases de contacto, mezcla y reacción que conducen a la formación de la reacción previa.

30 En realizaciones preferidas de la invención, la primera cantidad de urea (U1) en contacto con el resol de fenol-formaldehído en la etapa b) se selecciona de modo que sea suficiente para producir una reacción previa de fenol-formaldehído-urea con un contenido de formaldehído libre de 0,9 % en peso o menos en relación con el contenido de peso seco de la reacción previa, preferentemente de 0,2 % en peso o menos, medido conforme a la norma ISO 11402:2004 (método KCN).

35 La primera cantidad de urea (U1) varía, preferentemente, entre 5-20 % en peso, preferentemente entre 10-15 % en peso, en relación con la suma del peso seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad total de urea (Ut).

40 Se han logrado resultados particularmente buenos de estabilidad de la reacción previa, contenido bajo de la reacción previa de formaldehído libre y bajas emisiones de formaldehído cuando se usa un Resol con un contenido de formaldehído libre de menos del 6 % en peso en relación con el contenido de peso seco del resol, en contacto con una primera cantidad de urea (U1) de al menos 5 % en peso, más preferentemente al menos 10 % en peso y, preferentemente, como máximo 20 % en peso, en relación con la suma del peso seco del resol y el peso de la cantidad total de urea (Ut).

45 En una etapa posterior c), la reacción previa de fenol-formaldehído-urea formada en la etapa b) se pone en contacto con una segunda cantidad de urea (U2) para producir una mezcla de reacción previa y urea. El punto de inicio de esta etapa c) está separado en el tiempo del final de la etapa b), preferentemente al menos durante 24 horas y, más preferentemente, al menos durante 72 horas. Esta etapa c) generalmente la realizará el fabricante de lana de roca en sus instalaciones, poco antes de aplicar la mezcla de reacción previa y urea a las fibras minerales en la fabricación de productos de lana de roca. En contraste con esto, la preparación de la reacción previa de fenol-formaldehído-urea generalmente será realizada por el productor del resol, que entrega la reacción previa acabada al fabricante de lana de roca.

50 En la etapa c), la reacción previa de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2) pueden ponerse en contacto y mezclarse bien en un recipiente adaptado para este fin o, como alternativa, y actualmente menos preferido, el contacto/mezcla se puede realizar de forma continuamente "en línea" en la línea de fabricación de lana de roca, a medida que la mezcla se transporta a la estación de aplicación del aglutinante. La mezcla de reacción previa y segunda cantidad de urea (U2) se mantiene, preferentemente, a una temperatura inferior a 50 °C, preferentemente inferior a 40 °C y, más preferentemente, inferior a 30 °C en todo momento, hasta que se aplica sobre la superficie de las fibras minerales, para evitar el avance prematuro de la reacción de condensación.

55 La reacción previa de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2) se ponen en contacto y se mezclan poco antes de que la mezcla resultante se aplique a la superficie de las fibras minerales, preferentemente menos de 48 horas antes y más preferentemente menos de 24 horas antes.

60 El método de acuerdo con la invención prevé la combinación de características que la cantidad total de urea (Ut),

esto es, la suma de la primera (U1) y la segunda (U2) cantidades de urea usadas en las etapas b) y c)), varía entre 10-40 % en peso, preferentemente entre 15-35 % en peso, en relación con la suma del peso en seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad de peso total de urea (Ut); y que la segunda cantidad de urea (U2) usada en la etapa c) es al menos 40 % en peso, preferentemente al menos 50 % en peso, de la cantidad total de urea (Ut). Los inventores describieron, sorprendentemente, que cuando se usa esta combinación de características, las emisiones de formaldehído desde los productos de lana de roca fabricados se reducen significativamente en comparación con el caso en el que la misma cantidad total de urea solo se usa en la preparación de la reacción previa (sin adición de urea "fría"), o cuando la segunda cantidad de urea (U2) "fría" añadida es inferior al 40 % en peso de la cantidad total de urea (Ut).

Para fabricar productos de lana de roca de acuerdo con el método de la invención, en una etapa adicional d), la mezcla de reacción previa de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2) de la etapa c) se aplica a la superficie de las fibras minerales. La mezcla de reacción previa y segunda cantidad de urea (U2) se aplica a las fibras como parte de un aglutinante. El aglutinante comprende opcionalmente aditivos empleados para ayudar en la fabricación de productos de lana de roca o para mejorar las propiedades del producto de lana de roca. El aglutinante es, preferentemente, una composición acuosa con un contenido no acuoso en el intervalo de 4-15 % en peso, en relación con el peso del aglutinante acuoso.

Los aditivos opcionales comprendidos en el aglutinante, además de la reacción previa de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2), están, preferentemente, en una concentración de más del 1 % en peso y menos del 30 % en peso en relación con el contenido no acuoso del aglutinante. Los aditivos opcionales incluyen al menos un aditivo seleccionado de los siguientes grupos de sustancias: i) catalizadores del curado, tal como sulfato de amonio; ii) expansores de resina diferentes a la urea, tales como carbohidratos; iii) agentes antipolvo, tal como aceite mineral; iv) promotores de la adhesión, tales como silanos; y v) agentes repelentes de agua, tales como siliconas, y, más particularmente, siliconas reactivas. Se prefiere particularmente incluir hasta 10 % en peso de melaza y/o glucosa como expansor de resina.

En realizaciones preferidas, la mezcla de reacción previa de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2) se diluirán en gran medida con agua dulce o residual, y opcionalmente, se mezclarán con los aditivos para preparar el aglutinante. Cuando no se usan aditivos, el aglutinante podría comprender solo la mezcla de reacción previa y la segunda cantidad de urea (U2), preferentemente diluida con agua a la concentración deseada.

La concentración de los diferentes componentes en el aglutinante varía, preferentemente, entre 60-90 % en peso de resol de fenol-formaldehído, 10-40 % en peso de urea total (suma de las cantidades de urea primera (U1) y segunda (U2)) y 1-20 % en peso de aditivos, según el peso no acuoso del aglutinante.

En realizaciones preferidas, la mezcla de la reacción previa de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2) se aplica en forma atomizada a las fibras minerales finas individuales atenuadas producidas por un fibrizador a partir de una mezcla mineral fundida caliente. La atomización se puede producir mediante boquillas de pulverización o dispositivos similares orientados en una dirección para que la mezcla pulverizada se encuentre con la superficie de las fibras atenuadas. La mezcla entra en contacto con la superficie de las fibras minerales cuando aún están calientes. Las fibras impregnadas se recogen en un transportador foraminoso en una cámara de formación, donde se forma una esterilla primaria sin curar. Una parte significativa del agua comprendida en el aglutinante se evapora en esta etapa.

A continuación, la esterilla primaria se densifica y transporta mediante una serie de transportadores a un horno de curado calentado. A continuación, el aglutinante se cura a temperaturas superiores a 100 °C, preferentemente a una temperatura entre 140 - 180 °C. El tiempo de curado varía, preferentemente, entre 2-5 minutos. La esterilla de lana de roca curada se recorta y se conforma en sus dimensiones finales, opcionalmente se enrolla y se empaqueta.

En ciertas realizaciones, la mezcla de reacción previa de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2) se aplica como parte de un aglutinante a las fibras en una cantidad para producir un contenido de aglutinante sólido en relación con el peso de las fibras minerales en el producto final de lana de roca después de curar entre 3 y 15 % en peso. La cantidad de aglutinante curado en relación con el peso de la fibra mineral en el producto de lana de roca se mide como LOI (pérdida por ignición) de acuerdo con la norma ISO 29771: 2008.

Se ha descubierto que cuando: 1) el resol de fenol-formaldehído tiene un contenido de formaldehído libre inferior al 6 % en peso relacionado con el contenido de peso seco del resol; 2) la primera cantidad de urea (U1) varía entre 5-15 % en peso con respecto a la suma del peso seco del resol y la cantidad total de urea (Ut); 3) cuando la segunda cantidad de urea (U2) varía entre 15-35 % en peso en relación con la suma del peso seco del resol y la cantidad de peso total de urea (Ut); y 4) la cantidad total de urea (Ut) suma de 20-40 % en peso relacionado con la suma del peso seco del resol y la cantidad de peso total de urea (Ut), los productos de lana de roca fabricados de acuerdo con esta realización del método de la invención y sin la necesidad de usar otros secuestrantes de formaldehído, sorprendentemente exhiben emisiones de formaldehído inferiores a 10 µg/m³, e incluso inferiores a 8 µg/m³, cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 16000-3: 2011.

Métodos de ensayo

5 El contenido de formaldehído libre del resol se mide, por ejemplo, de acuerdo con la norma internacional ISO 9397:1995, utilizando el procedimiento de clorhidrato de hidroxilamina. Este método implica el siguiente principio general: El formaldehído presente en el resol se convierte en la oxima con clorhidrato de hidroxilamina. A continuación, el ácido clorhídrico formado durante esta reacción se determina por retrovaloración potenciométrica, usando una solución de hidróxido de sodio. El contenido de formaldehído libre del resol con respecto a su contenido seco se calcula a partir de la cantidad de hidróxido de sodio.

10 El contenido de formaldehído libre de la reacción previa de fenol-formaldehído-urea se mide de acuerdo con la norma ISO 11402: 2004, usando el método KCN.

15 El contenido de fenol libre o sin reaccionar del resol se mide, por ejemplo, de acuerdo con la norma internacional ISO 8974:2002. Esta norma internacional determina el contenido de fenol libre por cromatografía de gases usando una cantidad pesada de patrón interno que se añade a la porción de prueba o usando una solución madre de patrón interno. El patrón interno usado es 1-octanol. El contenido de fenol libre del resol luego se calcula después con respecto a su contenido de peso seco.

20 El contenido de nitrógeno en el resol de fenol-formaldehído se mide, por ejemplo, con el método de Kjeldahl.

25 La capacidad de dilución en agua (o miscibilidad) del resol se mide con agua desmineralizada y a 20 °C de acuerdo con el método de la norma internacional ISO 8989:1995. La capacidad de dilución del resol es una medida de la masa de agua desmineralizada en relación con la masa del resol acuoso que produce una turbidez permanente en el resol líquido. Este método implica añadir agua al resol hasta que la turbidez persista durante un mínimo de 30 segundos después de la agitación.

30 La viscosidad del resol se mide a 20 °C utilizando un viscosímetro Brookfield, por ejemplo con el husillo 1 y 60 r.p.m. La viscosidad a la que se hace referencia en la presente invención se basa en un resol acuoso que tiene un contenido de peso seco de 45 % en peso.

El tiempo de gelificación B-Stage del resol se mide a 130 °C de acuerdo con la norma internacional ISO 8987:2005.

35 El contenido de aglutinante curado en el producto de lana de roca (LOI) se mide de acuerdo con la norma internacional ISO 29771:2008.

40 La cantidad de emisiones de formaldehído de los productos de lana de roca se mide a partir de muestras recién fabricadas, por ejemplo, conforme a la norma ISO 16000-3: 2011. El método consiste en colocar las muestras frescas en una cámara de vidrio climatizada de 212 l equipada con un ventilador y ajustada a una temperatura de 23 ± 1 °C, una humedad relativa del 50 ± 5 %, flujo de aire $0,2 \pm 0,1$ m/s y una tasa de intercambio de aire $0,5 \text{ h}^{-1} \pm 5\%$ por 28 días. Otros ajustes son el factor de carga de 1 m² de la superficie de muestra por m³ de 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 en la cámara tomadas a 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 posteriormente se analizan por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección por absorción ultravioleta.

Ejemplos:

50 Un resol de fenol-formaldehído disponible comercialmente caracterizada por tener un pH de 9,6, una viscosidad de 20 mPa.s, una capacidad de dilución en agua desmineralizada > 50, un tiempo de gelificación en B-Stage de 3 minutos, un 45 % en peso de contenido de peso seco, se usó para la fabricación de productos de lana de vidrio en un entorno industrial. Este resol se caracterizó además por un contenido de fenol inferior al 2 % en peso, un contenido de nitrógeno <0,6 % en peso y un contenido de formaldehído libre de 6 % en peso, basado todo el % en peso en el contenido de peso seco del resol.

55 En ejemplos de la invención, se añadieron dos cantidades de urea U1 y U2 al resol de fenol-formaldehído en dos etapas separadas. La primera cantidad U1 se usó para preparar una reacción previa de fenol-formaldehído-urea y se agregó al mismo reactor donde se había preparado el resol, una vez que se detuvo la reacción de condensación. La mezcla se dejó reaccionar durante varias horas en el mismo reactor, antes de su almacenamiento para el transporte. 60 Una semana después, en la planta de fabricación de lana de vidrio, la segunda cantidad de urea U2 se añadió a la reacción previa y se mezcló con agitación a aproximadamente 25 °C, 2-4 horas antes de que se empleara para la fabricación de productos de lana de vidrio.

65 Se preparó de forma continua una mezcla aglutinante en la línea de fabricación de lana de vidrio, mezclando la mezcla resultante de la reacción previa y la segunda cantidad de urea U2, con agua, sulfato de amonio, aceite mineral y aminopropiltrimetoxisilano. El aglutinante se aplicó a la superficie de las fibras de lana de vidrio, en forma

de gotas pequeñas, pulverizando anillos, como las fibras de un fibrizador de disco, atenuadas por sopladores de aire caliente, descendió a un transportador foraminoso. Las fibras de vidrio que llevan el aglutinante se recogieron en forma de una esterilla sin curar, se densificaron y se transportaron a un horno de curado, donde el aglutinante se calentó a una temperatura entre 140-180 °C durante 3-5 minutos para producir su curado. Después del curado, la esterilla de lana de vidrio producida tenía una densidad de 29,5 kg/m³ y un espesor de 100 mm. El contenido de aglutinante curado medido como LOI fue del 6,5 % en peso en relación con el peso de las fibras.

En ejemplos comparativos, se repitió el mismo procedimiento, excepto que o bien toda la urea se añadió sin dividir, en una sola etapa, para la formación de la reacción previa y que posteriormente no se añadió urea a la reacción previa, o la segunda cantidad de urea (U2) fue inferior al 40 % en peso con respecto a la cantidad total de urea (Ut).

La Tabla 1 representa las cantidades de urea U1 y U2 como porcentajes en peso con respecto a la suma del contenido de peso seco del resol y el peso total de urea, en ejemplos de la invención y comparativos, así como los resultados obtenidos de las emisiones de formaldehído después de 28 días de los productos de lana de vidrio fabricados.

Tabla 1

	1ª cantidad de urea U1 (% en peso)	2ª cantidad de urea U2 (% en peso)	Emisiones de formaldehído (µg/m ³)
Ejemplo 1 (de la invención)	15	15	9
Ejemplo 2 (de la invención)	10	20	7
Ejemplo 3 (comparativo)	30	0	17
Ejemplo 4 (comparativo)	25	5	15

La reacción previa de fenol-formaldehído-urea de los ejemplos 1 y 4 tenía un contenido de formaldehído libre de <0,2 % en peso relacionado con el peso seco de la reacción previa. Los productos obtenidos de los Ejemplos 1 y 2 mostraron emisiones de formaldehído marcadamente reducidas en comparación con los Ejemplos 3 y 4, a pesar de que la cantidad relativa de urea total es la misma en todos los ejemplos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de lana de roca que comprende las etapas de:

- 5 a) proporcionar un resol acuoso de fenol-formaldehído con formaldehído libre,
 b) preparar una reacción previa de fenol-formaldehído-urea poniendo en contacto el resol con una primera
 cantidad de urea (U1) y permitir que la mezcla reaccione;
 c) poner en contacto la reacción previa con una segunda cantidad de urea (U2),
 10 d) aplicar a la superficie de las fibras minerales la mezcla resultante de la reacción previa y la segunda cantidad
 de urea (U2), como parte de un aglutinante, opcionalmente con aditivos; y
 e) curar el aglutinante en la superficie de las fibras minerales;

en el que:

- 15 el resol de fenol-formaldehído en la etapa a) tiene un contenido de formaldehído libre de, como máximo, el 10 %
 en peso en relación al contenido de peso seco del resol;
 la cantidad total de urea (Ut) usada en las etapas b) y c) varía entre el 10-40 % en peso en relación con la suma
 del peso seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad total de urea (Ut); y
 20 la segunda cantidad de urea (U2) usada en c) es al menos el 40 % en peso de la cantidad total de urea (Ut).

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la segunda cantidad de urea (U2) usada en c) es al menos
 el 50 % en peso de la cantidad total de urea (Ut).

3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el resol de fenol-formaldehído
 25 en la etapa a) tiene un contenido de formaldehído libre de, como máximo, el 6 % en peso en relación con el
 contenido de peso seco del resol.

4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el resol de fenol-formaldehído
 30 tiene una capacidad de dilución en agua a 20 °C mayor de 10 partes en peso, una viscosidad de, como máximo, 50
 mPa.s a 20 °C y el 45 % en peso de contenido de peso seco, a un pH superior a 8 y un tiempo de gelificación en
 etapa B que varía entre 2-15 minutos a 130 °C.

5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa b), se permite que
 35 el resol de fenol-formaldehído y la primera cantidad de urea (U1) reaccionen durante al menos 1 hora,
 preferentemente a una temperatura de entre 10 - 60 °C para preparar la reacción previa.

6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde, en la etapa c), se añade la
 40 segunda cantidad de urea (U2) a la reacción previa al menos 24 horas, preferentemente al menos 72 horas, después
 de que se haya formado la reacción previa.

7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción previa y la segunda
 cantidad de urea (U2) se ponen en contacto en la etapa c) menos de 48 horas antes de que esta mezcla se aplique
 a la superficie de las fibras en la etapa d).

- 45 8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa d), la mezcla de
 reacción previa y segunda cantidad de urea (U2) se aplica a las fibras minerales como parte de un aglutinante que
 comprende aditivos en una concentración del 1-30 % en peso en relación con el contenido no acuoso del
 aglutinante.

- 50 9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera cantidad de urea
 (U1) en la etapa b) se selecciona para producir una reacción previa con un contenido de formaldehído libre del 0,9 %
 en peso o menos, preferentemente del 0,2 % en peso o menos, en relación con el contenido de peso seco de la
 reacción previa.

- 55 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el resol de fenol-formaldehído
 en la etapa a) tiene una concentración total de nitrógeno inferior al 1,0 % en peso, preferentemente inferior al 0,6 %
 en peso, en relación con el contenido de peso seco del resol.

- 60 11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera cantidad de urea
 (U1) en la etapa b) varía del 5-20 % en peso, preferentemente entre el 10-15 % en peso, en relación con la suma del
 peso seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad total de urea (Ut).

- 65 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el resol de fenol-formaldehído
 en la etapa b) está sustancialmente libre de secuestrantes de formaldehído seleccionados del grupo de aminas,
 taninos, sales de sulfito y bisulfito, compuestos con grupos activos de metileno, glicina, resorcinol y sus derivados,
 alcanolaminas y sus mezclas.