(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 808 330**

(51) Int. CI.:

C08G 14/06 (2006.01)
C09J 161/34 (2006.01)
C03C 25/34 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01)
F16L 59/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2011 PCT/FR2011/051969**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012 WO12025699**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2011 E 11761672 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020 EP 2609129**

(54) Título: **Resina fenólica, procedimiento de preparación, composición de encolado para fibras minerales y producto resultante**

(30) Prioridad:

27.08.2010 FR 1056803

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

RONCUZZI, CLAUDIO;
DOUCE, JÉRÔME;
ROUSSELET, GUILLAUME y
MALLIER, JEAN-LOUIS

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Resina fenólica, procedimiento de preparación, composición de encolado para fibras minerales y producto resultante

La invención se refiere a una resina fenólica destinada a formar parte de una composición de encolado para fibras minerales. Esta resina se obtiene por condensación de fenol, formaldehído y glicina en presencia de un catalizador básico, y se caracteriza por un bajo porcentaje de formaldehído libre y una excelente estabilidad.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de esta resina, la composición de encolado de las fibras minerales que contiene dicha resina y los productos aislantes que resultan de la misma.

Los productos de aislamiento a base de fibras minerales se pueden formar a partir de fibras obtenidas por diferentes procedimientos, por ejemplo, según la técnica conocida de formación de fibra por centrifugación interna o externa. La técnica por centrifugación interna consiste en introducir el material fundido (en general vidrio o una roca) en un dispositivo centrífugo que comprende una multitud de pequeños orificios, proyectándose el material hacia la pared periférica del dispositivo bajo la acción de la fuerza centrífuga y saliéndose de ella en forma de filamentos. En la salida del dispositivo centrífugo, los filamentos son estirados y arrastrados por una corriente de gas que tiene una temperatura y una velocidad elevadas, hacia un elemento receptor para formar una capa de fibras.

Para garantizar el ensamble de las fibras entre sí y permitir que la capa tenga cohesión, se proyecta sobre las fibras, a la salida del dispositivo centrífugo, una composición de encolado que contiene una resina termoendurecible. La capa de fibras revestidas por la composición de encolado se somete a un tratamiento térmico (a una temperatura generalmente superior a 100°C) para llevar a cabo la policondensación de la resina y obtener un producto de aislamiento térmico y/o acústico que tenga propiedades específicas, en particular estabilidad dimensional, resistencia a la tracción, recuperación de espesor después de la compresión y un color uniforme.

La composición de encolado consiste en la resina (que en general está en forma de una disolución acuosa) y aditivos eventuales tales como urea, silanos, aceites minerales, amoníaco y sulfato amónico, y agua. El agua tiene como función ajustar las propiedades de la composición de encolado para permitir que se aplique fácilmente sobre las fibras – lo más frecuente por pulverización – y enfriar las fibras. Eventualmente se puede pulverizar agua adicional sobre las fibras a través de un dispositivo separado.

Las propiedades de la composición de encolado dependen en gran medida de las características de la resina. Desde el punto de vista de la aplicación, es necesario que la composición de encolado tenga buena capacidad de pulverización y que pueda depositarse en la superficie de las fibras con el fin de unirlas en los puntos de unión. La capacidad de pulverización de la composición de encolado está directamente relacionada con la capacidad que tiene la resina para poder diluirse en una gran cantidad de agua y permanecer estable con el tiempo.

La aptitud para la dilución se caracteriza por la “capacidad de dilución”, que se define como el volumen de agua desionizada que es posible, a una temperatura dada, añadir a una unidad de volumen de la disolución acuosa de resina antes de la aparición de una turbación permanente. En general, se considera que una resina es adecuada para ser utilizada como encolado cuando su capacidad de dilución es igual o superior a 1000%, a 20°C. Una capacidad de dilución igual o superior a 2000%, a 20°C, se califica como “capacidad de dilución infinita”.

La resina aún debe ser estable durante un periodo de tiempo dado antes de usarse para formar la composición de encolado, composición que generalmente se prepara en el momento del uso mezclando la resina y los aditivos mencionados anteriormente, y eventualmente añadiendo agua. En particular, la resina debe ser estable durante al menos 8 días a una temperatura del orden de 12 a 18°C.

La resina apta para usarse en una composición de encolado pulverizable debe tener una capacidad de dilución con agua superior o igual a 1000%, a 20°C, durante al menos 8 días, preferiblemente superior o igual a 2000%.

A nivel reglamentario, es necesario que la resina se considere como no contaminante, es decir que contiene, y que genera durante la etapa de encolado o posteriormente, la menor cantidad posible de compuestos considerados como que pueden perjudicar a la salud humana o el medio ambiente.

Las resinas termoendurecibles más utilizadas corrientemente son resinas fenólicas que pertenecen a la familia de los resoles. Aparte de su buena capacidad de reticularse en las condiciones térmicas mencionadas anteriormente, estas resinas son muy solubles en agua, tienen una buena afinidad por las fibras minerales, en particular de vidrio, y son relativamente poco costosas.

Estas resinas se obtienen por condensación de fenol y formaldehído, en presencia de un catalizador básico, en una relación molar formaldehído/fenol generalmente superior a 1 para favorecer la reacción entre fenol y formaldehído y disminuir el porcentaje de fenol residual en la resina. El contenido residual de formaldehído y de fenol en la resina permanece alto.

Para reducir la cantidad de formaldehído residual, se sabe que se añade a la resina una cantidad suficiente de urea que reacciona con el formaldehído libre formando condensados de urea-formaldehído (ver el documento EP 0 148

050 A1). La resina obtenida contiene condensados de fenol-formaldehído y de urea-formaldehído, tiene un porcentaje de formaldehído libre y fenol libre, expresado en peso total de líquido, inferior o igual a 3% y 0,5%, respectivamente, y tiene una capacidad de dilución con agua de al menos igual a 1000%.

Si la cantidad de fenol residual es aceptable, en cambio la cantidad de formaldehído residual es demasiado alta para satisfacer las restricciones regulatorias actuales.

Por otra parte, se ha constatado que la resina no es estable en las condiciones que se aplican durante el tratamiento térmico de las fibras encoladas con el fin de obtener la reticulación de la resina para formar los productos aislantes finales. Por tanto, en el horno donde se practica este tratamiento, los condensados de urea-formaldehído se degradan y liberan formaldehído, lo que aumenta las emisiones de gases indeseables a la atmósfera. También se puede liberar formaldehído a partir del producto final, durante su utilización como aislante térmico y/o acústico.

En el documento EP 0 480 778 A1, se ha propuesto reemplazar parte de la urea con una amina que reacciona con fenol y formaldehído libres según la reacción de Mannich para formar un producto de condensación que tiene una estabilidad térmica mejorada. El porcentaje de fenol y de formaldehído libres de esta resina es inferior o igual a 0,20% e inferior o igual a 3%, respectivamente.

En el documento WO 2008/005729 A2, se describe un procedimiento para disminuir la cantidad de formaldehído emitido por un producto de aislamiento a base de una resina que contiene formaldehído. Este procedimiento consiste en aplicar sobre el producto de aislamiento un revestimiento en forma de una hoja que está revestida o impregnada de un agente acuoso adecuado para atrapar el formaldehído, o incluir el producto de aislamiento en un recinto cerrado que contiene dicho agente acuoso. El agente adecuado para atrapar el formaldehído se aplica por tanto independientemente de la resina que contiene el formaldehido, puesto que éste se aplica sobre el producto de aislamiento y no se mezcla con dicha resina durante su preparación.

El documento US 6 362 275 B1 describe una resina aldehídica con un bajo porcentaje de aldehído, y más particularmente una resina con bajo porcentaje de formaldehído libre. Dicha resina se obtiene haciendo reaccionar una mezcla que contiene a la vez un aldehído, fenol o urea y/o melamina y un aminoácido, en presencia de un catalizador. La resina fenólica así obtenida está constituida esencialmente por condensados de fenol-aldehído-aminoácido.

El documento US 5 707 537 A describe una espuma aislante que contiene una resina de fenol-formaldehído y un aditivo que reduce la cantidad de formaldehído emitido por la espuma. El aditivo es un péptido o un material proteico. El aditivo se añade a la resina ya constituida por condensados de fenol-formaldehído y no durante la preparación de dicha resina.

En el documento WO 2008/043960 A1 se describe una resina fenólica con un bajo contenido de formaldehído libre, inferior a 0,1%, que está constituida esencialmente por condensados de fenol-formaldehído y fenol-formaldehído-amina. La resina del ejemplo es ácida (pH = 5) y es estable durante 8 días a 14°C y 21 días a 8°C (capacidad de dilución con agua, a 20°C, superior a 1000%).

Dicho pH se obtiene mediante el uso de ácido sulfámico, que es una materia prima costosa. Además, un pH tan bajo puede provocar problemas de corrosión de las instalaciones industriales, a menos que éstas estén completamente dotadas de materiales de acero inoxidable.

La presente invención tiene por objetivo proporcionar una resina fenólica que no implique tratamiento con ácido sulfámico, que retenga una pequeña proporción de formaldehído libre y fenol libre, y que tenga una excelente estabilidad.

La resina fenólica según la invención es adecuada para utilizarse en una composición de encolado pulverizable y genera pocas emisiones no deseadas.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación de la resina que no utiliza urea para reducir el contenido de formaldehído libre y no comprende ninguna etapa de tratamiento por un ácido, en particular ácido sulfámico.

La invención tiene también por objetivo una composición de encolado que comprende dicha resina, su utilización para encolar fibras minerales con el fin de formar productos de aislamiento térmico y/o acústico y los productos así obtenidos.

La resina líquida según la invención, destinada a su uso en una composición de encolado para fibras minerales, contiene esencialmente condensados de fenol-formaldehído (P-F) y de fenol-formaldehído-glicina (P-F-G). La resina líquida tiene un porcentaje de formaldehído libre como máximo igual a 0,5% en peso total de líquido, preferiblemente como máximo 0,3% y ventajosamente como máximo 0,1%.

El porcentaje de fenol libre de la resina es inferior o igual a 0,5% en peso total de líquido, preferiblemente inferior o igual a 0,3% y ventajosamente inferior o igual a 0,1%.

La resina tiene un valor de pH, medido a 20°C, que varía de 4 a 11, preferiblemente 6,5 a 9,0, y ventajosamente 7,5 a 8,3.

La resina tiene una capacidad de dilución con agua, medida a 20°C, de al menos igual a 1000%, preferiblemente al menos igual a 2000%.

La resina es además estable térmicamente porque está libre de condensados de urea-formaldehído (U-F) conocidos por su capacidad de degradarse bajo el efecto de la temperatura. Los condensados P-F-G son estables en las condiciones mencionadas, específicamente generan poco formaldehído, en particular durante el envejecimiento del producto aislante final.

Según la invención, la reacción de condensación del fenol y el formaldehído es seguida por una reacción que consiste en condensar glicina con fenol y formaldehído libres, por un lado, y los condensados P-F por otro lado.

Para obtener la resina como se ha definido anteriormente, la invención proporciona un procedimiento que consiste en hacer reaccionar fenol y formaldehído en presencia de un catalizador básico, en una relación molar de formaldehído/fenol superior a 1, para formar condensados P-F, y en introducir después en la mezcla de reacción la glicina que reacciona con el formaldehído libre, el fenol libre y los condensados P-F según la reacción de Mannich.

Preferiblemente, se hace reaccionar fenol y formaldehído en una relación molar de formaldehído/fenol que varía de 2 a 4, ventajosamente es inferior o igual a 3, y mejor aún, que varía de 2,50 a 2,65, hasta una tasa de conversión del fenol superior o igual a 93%. En esta etapa de condensación, la resina tiene una capacidad de dilución con agua superior a 1000%.

Por “tasa de conversión del fenol” se entiende el porcentaje de fenol que ha participado en la reacción de condensación con el formaldehído respecto al fenol de partida. Preferiblemente, la tasa de conversión del fenol es superior o igual a 95%, y ventajosamente superior o igual a 97%.

Según la invención, la glicina se introduce en el medio de reacción de manera progresiva con el fin de evitar cualquier reacción inoportuna con el fenol y formaldehído (reacción exotérmica) y la temperatura en el momento de la adición de la glicina se mantiene constante durante el tiempo de duración de la condensación de la glicina, mientras se asegura que la capacidad de dilución de la resina con agua permanece al menos igual a 1000%.

La introducción de la glicina se lleva a cabo a una temperatura que puede variar de 60 a 75°C, preferiblemente del orden de 60°C.

El mantenimiento a la temperatura mencionada anteriormente permite en particular hacer reaccionar la glicina con casi todo el formaldehído presente en el medio de reacción y, en consecuencia, reducir el porcentaje de formaldehído libre en la resina final hasta un valor a lo sumo igual a 0,5% del peso total de líquido, preferiblemente a lo sumo 0,3% y ventajosamente a lo sumo 0,1%.

El mantenimiento a la temperatura mencionada anteriormente permite además reducir el porcentaje de fenol libre en la resina, en particular cuando ésta se obtiene con una relación molar de formaldehído/fenol inferior a 3.

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

En la primera fase, se mezcla formaldehído y fenol en presencia de un catalizador básico y se calienta progresivamente dicha mezcla a una temperatura que varía de 60 a 75°C, preferiblemente aproximadamente a 70°C. La relación molar de formaldehído/fenol es superior a 1, preferiblemente varía de 2 a 4, ventajosamente es inferior o igual a 3, y mejor aún varía de 2,50 a 2,65.

El catalizador se puede seleccionar de catalizadores conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, trietilamina, cal (CaO) e hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, los hidróxidos sódico, potásico, cálcico o bárico. Se prefiere el hidróxido sódico.

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

En la segunda fase, la temperatura de la mezcla de reacción al final de la primera fase se mantiene dentro de los límites mencionados hasta la obtención de los condensados P-F. Preferiblemente, la temperatura se mantiene hasta que la tasa de conversión del fenol sea al menos igual a 93%, lo que permite garantizar una alta proporción de condensados P-F. Como ya se ha mencionado, la tasa de conversión del fenol es preferiblemente al menos igual a 95% y ventajosamente al menos igual a 97%.

Cuando se alcanza la tasa de conversión de fenol deseada, se introduce glicina en la mezcla de reacción para que reaccione con el formaldehído y el fenol residuales y los condesados P-F para formar condensados P-F-G.

La adición de glicina tiene lugar progresivamente y, por ejemplo, puede realizarse a una velocidad de 0,5 a 20% en peso por minuto de la cantidad total de glicina, preferiblemente 1 a 10% y ventajosamente 2,8 a 4%.

La cantidad de glicina utilizada representa 0,1 a 0,5 moles de glicina por mol de fenol de partida, preferiblemente 0,2 a 0,3 moles.

Preferiblemente, la adición de glicina se realiza a una temperatura que varía de 60 a 65°C.

Después de la adición de la glicina, la temperatura se mantiene constante durante otros 10 a 180 minutos, preferiblemente al menos 30 minutos y ventajosamente 60 a 120 minutos, para continuar la reacción de condensación de la glicina con el formaldehído y el fenol residuales, y los condensados P-F hasta una etapa más avanzada y reducir aún la cantidad de formaldehído y fenol libres, debiendo mantenerse la capacidad de dilución de la resina con agua, medida a 20°C, al menos igual a 1000%.

En la tercera fase, la mezcla de reacción se enfría a la temperatura de 20 a 25°C aproximadamente, preferiblemente progresivamente durante un periodo del orden de 30 a 40 minutos.

El pH de la resina líquida así obtenida está cercano a la neutralidad, es decir, que varía de 4 a 11, preferiblemente 6,5 a 9, y ventajosamente 7,5 a 8,3 como ya se ha mencionado. La obtención de dicho pH resulta de la presencia del grupo carboxilo que lleva los residuos de glicina en los condensados de fenol-formaldehído-glicina. Se evita así la etapa de tratamiento de la resina con un ácido, en particular el ácido sulfámico, para ajustar el pH.

La invención se refiere también a una composición de encolado aplicable a fibras minerales, en particular fibras de vidrio o de rocas, así como a los productos aislantes obtenidos a partir de estas fibras encoladas.

La composición de encolado es una composición acuosa que comprende la resina fenólica según la presente invención, al menos un compuesto que contiene al menos un grupo funcional hidroxilo o amina, y aditivos de encolado.

El compuesto mencionado anteriormente desempeña el papel de agente de reticulación: es capaz de reaccionar con las funciones carboxílicas de los residuos de glicina que llevan los condensados de fenol-formaldehído-glicina para formar enlaces covalentes que contribuyen a la densificación de la red polimérica a nivel de los puntos de unión de las fibras.

Preferiblemente, el compuesto mencionado anteriormente contiene al menos 2 grupos funcionales hidroxilo y/o amina.

El compuesto preferido mencionado anteriormente se selecciona de sacáridos, ventajosamente oligosacáridos que contienen hasta 10 unidades de monosacárido, y mejor aún monosacáridos, y aminas primarias o secundarias. Preferiblemente, se selecciona glucosa, urea o una mezcla de glucosa y urea.

La cantidad de compuesto que contiene al menos un grupo funcional hidroxilo o amina en la composición de encolado varía de 1 a 40 partes en peso por 100 partes en peso de resina y de dicho compuesto, calculado sobre la base del peso seco, preferiblemente 10 a 30 partes.

Dado que la resina según la invención tiene un porcentaje muy bajo de formaldehído libre, inferior a 0,5%, no es necesario añadir urea como agente que permite atrapar el formaldehído en la composición de encolado, excepto cuando se desea controlar el tiempo de gelificación de la composición de encolado con el fin de evitar posibles problemas de pregelificación.

La cantidad de urea es a lo sumo igual a 25 partes en peso por 100 partes en peso de resina, poliol y urea, calculado sobre la base del peso seco, y preferiblemente no excede de 10 partes.

En general, la composición de encolado según la invención comprende además los aditivos siguientes, por 100 partes en peso de resina, poliol y urea, si es necesaria, calculado sobre la base del peso seco:

- 0 a 5 partes de sulfato amónico y/o de sulfamato amónico, generalmente menos de 3 partes,
- 0 a 2 partes de silano, en particular un aminosilano,
- 0 a 20 partes de aceite, generalmente 6 a 15 partes.

El papel de los aditivos se conoce y se recuerda brevemente: el sulfato amónico y el sulfamato amónico sirven como catalizadores de policondensación (en el horno en caliente) tras la pulverización de la composición de encolado sobre las fibras; el silano es un agente de unión entre las fibras y la resina, y también desempeña el papel de agente anti-envejecimiento; los aceites son agentes antipolvo e hidrófobos.

Se puede añadir agua a la composición de encolado con el fin de ajustar los parámetros en función del modo de aplicación previsto, que es preferiblemente la pulverización.

Los ejemplos siguientes permiten ilustrar la invención sin, no obstante, limitarla.

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

- la cantidad de fenol libre en la resina se mide por cromatografía en fase gaseosa utilizando una columna capilar (fase estacionaria: Stabilwax® comercializada por la sociedad REZTK), un inyector con divisor de flujo ("inyector dividido"), un detector de ionización de llama (FID) y un sistema de adquisición de datos (Chemstation comercializado por Agilent),

- la cantidad de formaldehído libre en la resina se mide por colorimetría utilizando disoluciones de acetato amónico y de acetilacetona (método LCK 325, edición 94/07, Dr Lange; espectrofotómetro CADAS 100).

- la recuperación de espesor se mide después de la compresión del producto aislante con una relación de compresión (definida como la relación del espesor nominal al espesor bajo compresión) igual a 8/1. La recuperación del espesor es la relación del espesor medido al espesor nominal, expresado en %; permite evaluar el buen comportamiento dimensional del producto.

- la resistencia a la tracción de los productos de aislamiento se mide según la norma ASTM C 686-71T en una muestra cortada por estampado. La muestra tiene la forma de un toro de 122 mm de longitud, 46 mm de ancho, un radio de curvatura del corte del borde exterior igual a 38 mm y un radio de curvatura del corte del borde interior igual a 12,5 mm.

La muestra se coloca entre dos mandriles cilíndricos de una máquina de pruebas, uno de los cuales es móvil y se desplaza a velocidad constante. Se mide la fuerza de ruptura F (en N) de la muestra y se calcula la resistencia a la tracción por la relación de la fuerza de ruptura F a la masa de la muestra, expresada en N/g.

La resistencia a la tracción se mide después de la fabricación (RT fab.) y después de un envejecimiento acelerado en un autoclave a una temperatura de 105°C bajo una humedad relativa del 100% durante 15 minutos (RT15);

- los compuestos presentes en las emisiones gaseosas generadas durante la fabricación del producto de aislamiento se evalúan como sigue: las emisiones se recogen y se introducen a la velocidad de 4 litros por minuto en 6 borboteadores en serie, cada uno con 100 ml de agua desmineralizada durante 60 minutos. Se recoge el agua de los borboteadores y se miden los contenidos de los siguientes compuestos (expresados en mg/Nm^3, es decir, en mg por m^3 en condiciones normales (N) de presión y temperatura):

  - amoníaco por cromatografía líquida de alta resolución (columna de intercambio catiónico (referencia IonPack® CS17 comercializada por la sociedad Dionex; eluyente: ácido metanosulfónico; detector conductimétrico),
  - formaldehído libre en las condiciones ya mencionadas para la resina,
  - fenol libre por cromatografía en fase gaseosa utilizando una columna rellena (fase estacionaria: Tenax®-GC comercializada por la sociedad Interchim) y un detector de ionización de llama (FID),
  - fenol total por colorimetría usando una disolución de 4-nitroanilina (método LCK 35, edición 93/10, Dr Lange; espectrofotómetro CADAS 100),
  - compuestos orgánicos totales (COT) en las condiciones de la norma FR EN 1484.

Ejemplo 1

En un reactor de 2 litros coronado por un condensador y dotado de un sistema de agitación, se introducen 318,5 g de fenol (pureza: 99%; 3,35 moles), 261,9 g de paraformaldehído (pureza: 96%; 8,37 moles) y 296,8 g de agua y se calienta la mezcla a 45°C con agitación. La relación molar de formaldehído/fenol es igual a 2,5.

Se añaden regularmente en 30 minutos 47,4 g de sosa en disolución acuosa al 50% (es decir, 7% en peso con respecto al fenol), después se eleva la temperatura gradualmente a 70°C en 30 minutos y se mantiene la misma durante 120 minutos (una tasa de conversión del fenol al menos igual a 93%).

Después se disminuye la temperatura a 60°C en 30 minutos y simultáneamente se introducen en la mezcla de reacción, regularmente, 75 g de glicina (pureza: 98%; 0,98 moles). Se mantiene la temperatura a 60°C durante 90 minutos y después se enfría la mezcla hasta aproximadamente 20°C en 40 minutos.

La resina líquida obtenida es transparente, tiene un extracto seco igual a 55%, un pH igual a 7,4 y una capacidad de dilución con agua, a 20°C, superior a 2000%.

La resina tiene un porcentaje de formaldehído libre inferior a 0,1% y un porcentaje de fenol libre igual a 0,25%, expresándose los porcentajes en peso total de líquido.

La resina es estable durante al menos 6 semanas a 20°C.

Ejemplo 2

En un reactor de 2 litros coronado por un condensador y dotado de un sistema de agitación se introducen 282,3 g de fenol (pureza: 99,7%; 2,99 moles), 244,9 g de paraformaldehído (pureza: 96%; 7,83 moles) y 277,6 g de agua y se calienta la mezcla a 45°C con agitación. La relación molar de formaldehído/fenol es igual a 2,61.

Se añaden regularmente en 30 minutos 39,5 g de sosa en disolución acuosa al 50% (es decir, 7% en peso con respecto al fenol), después se eleva la temperatura progresivamente a 70°C en 30 minutos y se mantiene la misma durante 120 minutos (tasa de conversión del fenol al menos igual a 93%).

Después se reduce la temperatura a 60°C en 30 minutos y simultáneamente se introducen en la mezcla de reacción, regularmente, 66,52 g de glicina (pureza: 99%; 0,88 moles). Se mantiene la temperatura a 60°C durante 180 minutos y después se enfría la mezcla hasta aproximadamente 20°C en 30 minutos.

La resina líquida obtenida es transparente, tiene un extracto seco igual a 54,8%, un pH igual a 7,4 y una capacidad de dilución con agua, a 20°C, superior a 2000%.

La resina tiene un porcentaje de formaldehído libre inferior a 0,3% y un porcentaje de fenol libre igual a 0,04%.

La resina mantiene una capacidad de dilución con agua superior a 2000% durante al menos 6 semanas de almacenamiento a 20°C.

Ejemplo 3 (comparativo)

Se procede en las condiciones del ejemplo 2, modificado en que la glicina se reemplaza por ácido aspártico (117 g; 0,88 moles).

La resina líquida obtenida es turbia y sedimenta rápidamente: se forma un precipitado blanco que representa aproximadamente el 5% del volumen total de la resina y un sobrenadante amarillo claro.

El sobrenadante tiene un pH igual a 4,1, una capacidad de dilución con agua, a 20°C, igual a 300%, un porcentaje de formaldehído libre inferior a 1,6% y un porcentaje de fenol libre igual a 0,64%.

Ejemplo 4 (comparativo)

Preparación de una resina fenólica modificada por una amina según el documento WO 2008/043960 A1.

En el reactor del ejemplo 1 se introducen 378 g de fenol (4 moles) y 666,7 g de formaldehído en disolución acuosa al 45% (10 moles) y se calienta la mezcla a 45°C con agitación. La relación molar de formaldehído/fenol es igual a 2,5.

Se añaden regularmente en 30 minutos 52,9 g de sosa en disolución acuosa al 50% (es decir, 7% en peso con respecto al fenol), después se eleva la temperatura progresivamente a 70°C en 30 minutos y se mantiene la misma durante 80 minutos para alcanzar una tasa de conversión del fenol igual a 93%.

Después se disminuye la temperatura a 60°C en 30 minutos y simultáneamente se introducen en la mezcla de reacción, regularmente, 68,4 g de monoetanolamina (1,11 moles). La temperatura se mantiene a 60°C durante 15 minutos y después la mezcla se enfría hasta aproximadamente 25°C en 30 minutos. Se añade ácido sulfámico en disolución al 15%, en 60 minutos, hasta que el pH sea igual a 4,7, después 200 g de urea.

La resina así obtenida tiene un extracto seco igual a 58%, una capacidad de dilución con agua, a 20°C, superior a 2000%, un porcentaje de formaldehído libre inferior a 0,1% y un porcentaje de fenol libre igual a 0,3%, expresándose estos dos últimos porcentajes en peso total de líquido.

Ejemplo 5 (comparativo)

En el reactor del ejemplo 1 se introducen 283,5 g de fenol (3 moles) y 640 g de formaldehído en disolución acuosa al 45% (9,6 moles) y la mezcla se calienta a 45°C con agitación. La relación molar de formaldehído/fenol es igual a 3,2.

Se añaden regularmente en 30 minutos 34 g de sosa en disolución acuosa al 50% (es decir, 6% en peso con respecto al fenol), después se eleva la temperatura progresivamente a 70°C en 30 minutos y se mantiene la misma durante 105 minutos.

Se lleva la temperatura de la mezcla a 35°C en 35 minutos y se añade ácido sulfámico hasta que el pH sea igual a 7,3.

La resina tiene un extracto seco igual a 48,5%, una capacidad de dilución con agua, a 20°C, superior a 2000%, un porcentaje de formaldehído igual a 5,3% y un porcentaje de fenol libre igual a 0,41%, expresándose estos dos últimos porcentajes en peso total de líquido. La resina tiene una capacidad de dilución con agua, a 20°C, superior a 1000% después de 30 días de almacenamiento a 14°C.

Ejemplos 6 a 9

Obtención de productos de aislamiento acústicos y/o térmicos.

a) Preparación de composiciones de encolado

Las resinas de los ejemplos 1, 2, 4 y 5 se utilizan para preparar los compuestos de encolado siguientes (en partes en peso (extracto seco)):

- Ejemplo 6 (según la invención)
  - 80 partes de la resina del ejemplo 1
  - 10 partes de urea
  - 10 partes de glucosa
  - 9,5 partes de aceite (Mulrex®)
  - 1 parte de sulfato amónico
  - 1 parte de silano (gamma-aminopropiltrietoxisilano)
- Ejemplo 7 (según la invención)
  - 80 partes de la resina del ejemplo 2
  - 10 partes de urea
  - 10 partes de glucosa
  - 9,5 partes de aceite (Mulrex®)
  - 1 parte de sulfato amónico
  - 1 parte de silano (gamma-aminopropiltrietoxisilano)
- Ejemplo 8 (comparativo)
  - 100 partes en peso de la resina del ejemplo 4
  - 9,5 partes de aceite (Mulrex®)
  - 3 partes de sulfato amónico
  - 0,5 partes de silano (gamma-aminopropiltrietoxisilano)
- Ejemplo 9 (comparativo)
  - 70 partes en peso de la resina del ejemplo 5
  - 30 partes en peso de urea
  - 9,5 partes de aceite (Mulrex®)
  - 3 partes de sulfato amónico
  - 0,5 partes de silano (gamma-aminopropiltrietoxisilano)
  - 6 partes de una disolución de amoníaco al 20% en peso.

b) fabricación de los productos de aislamiento

Se fabrica lana de vidrio en una instalación piloto que funciona por centrifugación interna y se pulveriza la composición de encolado según el ejemplo 6, 7 8 ó 9 sobre las fibras de vidrio, a la salida del dispositivo de formación de fibras, a razón de 4,7% en peso seco de la composición de encolado con respecto al peso de las fibras. Las fibras encoladas se recogen sobre una cinta transportadora donde forman una estera de lana de vidrio que después se somete a un tratamiento térmico en un horno para obtener una temperatura mínima de 200°C en el centro del producto.

El producto aislante final tiene un espesor nominal de 80 mm y una densidad nominal de 10,6 kg/m^3.

La Tabla 1 reúne los valores de la recuperación de espesor y de la resistencia a la tracción de los ejemplos 6 y 8.

Tabla 1

	Ejemplo 6	Ejemplo 8 (comparativo)
Recuperación de espesor (%)		
1 hora	150	145
24 horas	140	140
12 días	140	140
30 días	135	130
Resistencia a la tracción (N/g)		
RT fab.	2,9	2,2
RT15	2,7	2,1

El producto del ejemplo 6 según la invención tiene valores de recuperación de espesor comparables a los de la resina del ejemplo 8 y una mejor resistencia a la tracción.

La tabla 2 siguiente reúne las medidas de las emisiones generadas durante la fabricación de los productos de los ejemplos 7 a 9, en la cámara de recepción de las fibras (“formación”) y en el horno.

Tabla 2

	Ejemplo 7	Ejemplo 8 (comparativo)	Ejemplo 9 (comparativo)
Amoníaco (mg/Nm^3)	5,8	19,3	31,6
Formaldehído (mg/Nm^3)	1,1	0,3	4,4
Fenol libre (mg/Nm^3)	0,05	3,1	3,1
Fenol total (mg/Nm^3)	1,5	7,9	10,2
COT (mg/Nm^3)	9,3	15,6	24,2

Las cantidades de los diferentes productos emitidos que figuran en esta tabla no reflejan las emisiones reales en una línea de fabricación industrial de productos aislantes, pero deben leerse para comparar los comportamientos de las composiciones de encolado probadas.

El producto aislante según la invención emite menos amoníaco, fenol libre o total y compuestos orgánicos totales (COT) que los de los ejemplos comparativos 8 y 9. La cantidad de formaldehído emitido es menor que con una resina fenol-formaldehído convencional (ejemplo 9), pero sin embargo permanece ligeramente más alta que con la resina de un contenido muy bajo de formaldehído según el ejemplo 8.

REIVINDICACIONES

1. Resina líquida, destinada a formar parte de una composición de encolado para fibras minerales, caracterizada por que está constituida esencialmente por condensados de fenol-formaldehído (P-F) y condensados de fenol-formaldehído-glicina (P-F-G).

2. Resina según la reivindicación 1, caracterizada por que tiene un porcentaje de formaldehído libre a lo sumo igual a 0,5% en peso total de líquido, preferiblemente a lo sumo igual a 0,3% y ventajosamente a lo sumo igual a 0,1%.

3. Resina según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que tiene un porcentaje de fenol libre inferior o igual a 0,5% en peso total de líquido, preferiblemente inferior o igual a 0,3% y ventajosamente inferior o igual a 0,1%.

4. Resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que tiene un pH, medido a 20°C, que varía de 4 a 11, preferiblemente 6,5 a 9,0, y ventajosamente 7,5 a 8,3.

5. Resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que tiene una capacidad de dilución con agua, a 20°C, superior o igual a 2000%.

6. Procedimiento para la preparación de una resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas que consisten en hacer reaccionar fenol y formaldehído en presencia de un catalizador básico, en una relación molar de formaldehído/fenol superior a 1, para formar condensados P-F, y en introducir después en la mezcla de reacción glicina que reacciona con el formaldehído libre, fenol libre y los condensados P-F según la reacción de Mannich.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que se hace reaccionar el formaldehído y el fenol en una relación molar de formaldehído/fenol que varía de 2 a 4, preferiblemente es inferior a 3, y ventajosamente varía de 2,50 a 2,65.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la reacción del fenol y formaldehído continúa hasta que la tasa de conversión del fenol sea superior o igual a 93%, preferiblemente superior o igual a 95%, y ventajosamente superior o igual a 97%.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que la reacción entre el fenol y el formaldehído se realiza a una temperatura que varía de 60 a 75°C, preferiblemente a 70°C aproximadamente.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado por que la glicina se introduce en el medio de reacción de manera progresiva y la temperatura en el momento de la adición de la glicina se mantiene constante durante el tiempo de condensación de la glicina, debiendo permanecer la capacidad de dilución con agua de la resina al menos igual a 1000%.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado por que la adición de la glicina se realiza a una velocidad de 0,5 a 20% en peso por minuto de la cantidad total de glicina, preferiblemente 1 a 10% y ventajosamente 2,8 a 4%.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizado por que la cantidad de glicina representa 0,1 a 0,5 moles de glicina por mol de fenol de partida, preferiblemente 0,2 a 0,3 moles.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, caracterizado por que después de la introducción de la glicina se mantiene la temperatura constante durante 10 a 180 minutos, preferiblemente al menos 30 minutos y ventajosamente 60 a 120 minutos.

14. Composición de encolado acuosa para fibras minerales, que comprende una resina fenólica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, al menos un compuesto que contiene al menos un grupo funcional hidroxilo o amino, y aditivos de encolado.

15. Composición según la reivindicación 14, caracterizada por que dicho compuesto contiene al menos 2 grupos funcionales hidroxilo y/o amino.

16. Composición según la reivindicación 14 ó 15, caracterizada por que dicho compuesto se selecciona de sacáridos y aminas primarias o secundarias.

17. Composición según la reivindicación 16, caracterizada por que dicho compuesto es glucosa, urea o una mezcla de glucosa y urea.

18. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizada por que la cantidad de dicho compuesto varía de 1 a 40 partes en peso por 100 partes en peso de resina y de dicho compuesto, calculado sobre la base del peso seco.

19. Producto de aislamiento, en particular térmico y/o acústico, que comprende fibras minerales encoladas utilizando la composición de encolado según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18.