

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 852 698**

51 Int. Cl.:

C08G 14/06 (2006.01)

C08L 61/34 (2006.01)

C09J 161/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2007 PCT/FR2007/052121**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2008 WO08043961**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2007 E 07858551 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020 EP 2079771**

54 Título: **Resina fenólica, método de preparación, composición de apresto para fibras minerales y productos resultantes**

30 Prioridad:

11.10.2006 FR 0654200

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

14.09.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GIGNOUX, VINCENT;
TETART, SERGE y
PONS Y MOLL, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 852 698 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

Resina fenólica, método de preparación, composición de apresto para fibras minerales y productos resultantes

- 5 La invención se refiere a una resina fenólica prevista para usar en la formulación de una composición de apresto para fibras minerales. Esta resina se obtiene mediante la condensación de fenol, formaldehído y una amina en presencia de un catalizador básico, y se caracteriza por un bajo contenido de formaldehído libre y fenol libre.
- 10 La invención se refiere a un método de preparación de esta resina, a la composición de apresto para fibras minerales que contiene dicha resina, y a los productos aislantes que se obtienen a partir de la misma.
- 15 Los productos de aislamiento basados en fibras minerales pueden formarse a partir de fibras obtenidas mediante diversos procesos, por ejemplo utilizando la técnica conocida de formación de fibras por centrifugación interna o externa. La centrifugación consiste en introducir material fundido (en general vidrio o roca) en un centrifugador que tiene una multitud de pequeños agujeros, siendo el material proyectado contra la pared periférica del dispositivo bajo la acción de la fuerza centrífuga y saliendo del mismo en forma de filamentos. Al salir del centrifugador, los filamentos son atenuados y arrastrados por una corriente de gas a alta temperatura y a alta velocidad a un elemento receptor para formar una trama de fibras.
- 20 Para unir las fibras y proporcionar cohesión a la trama, las fibras, al salir del centrifugador, se rocían con una composición de apresto que contiene una resina termoendurecible. La trama de fibras recubiertas con el apresto experimenta un tratamiento térmico (a una temperatura superior a 100 °C) para policondensar la resina y así obtener un producto de aislamiento térmico y/o acústico que tiene propiedades específicas, especialmente estabilidad dimensional, resistencia a la tracción, recuperación del espesor después de la compresión, y color uniforme.
- 25 La composición de apresto se compone de la resina, que en general adopta la forma de una solución acuosa, de aditivos, tales como urea, silanos, aceites minerales, amoniaco acuoso y sulfato de amonio, y de agua. La composición de apresto habitualmente se pulveriza sobre las fibras.
- 30 Las propiedades de la composición de apresto dependen en gran medida de las características de la resina. Desde el punto de vista de la aplicación, es necesario que la composición de apresto tenga una buena capacidad de pulverización y pueda depositarse sobre la superficie de las fibras para unir las fibras eficazmente. La capacidad de pulverización está directamente relacionada con la capacidad que posee la resina de poderse diluir en una gran cantidad de agua y a permanecer estable en el tiempo.
- 35 La capacidad de diluirse se caracteriza por la "capacidad de dilución", que se define como el volumen de agua desionizada que es posible añadir, a una temperatura dada, a un volumen unitario de la solución de resina acuosa antes de la aparición de turbidez permanente. En general, se considera que una resina puede ser utilizada como un apresto cuando su capacidad de dilución a 20 °C es de 1000 % o superior.
- 40 La resina todavía debe ser estable durante un lapso de tiempo dado antes de usarla para formar la composición de apresto; dicha composición se prepara, generalmente, en el momento de uso mezclando la resina y los aditivos mencionados anteriormente. En particular, la resina debe ser estable durante al menos 8 días a una temperatura de aproximadamente 12 a 18 °C.
- 45 La resina que se puede usar en una composición de apresto pulverizable debe tener una capacidad de dilución a 20 °C de 1000 % o superior, preferiblemente 2000 % o superior (capacidad infinita de dilución), durante al menos 8 días.
- 50 Desde el punto de vista regulatorio, es necesario que la resina sea considerada no contaminante, es decir, que contenga - y genere durante la operación de unión o posteriormente - tan pocos compuestos considerados perjudiciales para la salud humana o para el medio ambiente como sea posible.
- 55 Las resinas termoendurecibles usadas más comúnmente son resinas fenólicas que pertenecen a la familia de los resoles. Aparte de su buena capacidad de reticulación bajo las condiciones térmicas mencionadas anteriormente, estas resinas son muy solubles en agua, poseen buena afinidad por las fibras minerales, especialmente fibras de vidrio, y son relativamente económicas.
- 60 Estas resinas se obtienen mediante la 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 el fenol y el formaldehído y para reducir el contenido residual de fenol en la resina. La cantidad residual de formaldehído y fenol en la resina permanece alta.
- 65 Para reducir la cantidad de formaldehído residual, se conoce la adición de una cantidad suficiente de urea a la resina, reaccionando la urea con el formaldehído libre, formando condensados de urea-formaldehído (ver EP-0 148 050 A1). La resina obtenida contiene condensados de fenol-formaldehído y de urea-formaldehído, tiene un

contenido de formaldehído libre y de fenol libre, expresado con respecto al peso total de líquido, de 3 % y 0,5 %, respectivamente, o inferior, y una capacidad de dilución en agua de al menos 1000 %.

5 Aunque la cantidad de fenol residual es aceptable, la cantidad de formaldehído residual es, sin embargo, demasiado alta para satisfacer las restricciones regulatorias actuales.

10 Además, se ha descubierto que la resina no es estable en las condiciones que se aplican durante el tratamiento de las fibras aprestadas con el fin de reticular la resina para formar los productos aislantes finales. A la temperatura del tratamiento, generalmente por encima de 100 °C en un horno, los condensados de urea-formaldehído se degradan y liberan formaldehído, lo que aumenta las emisiones de gas no deseables a la atmósfera. El formaldehído también puede liberarse desde el producto final durante su uso como aislamiento térmico y/o acústico.

15 En EP-0 480 778 A1 se ha propuesto sustituir parte de la urea por una amina, que reacciona con el fenol libre y el formaldehído libre mediante la reacción de Mannich para formar un producto de condensación con estabilidad térmica mejorada. El contenido de fenol libre y de formaldehído libre de esta resina es 0,20 % o inferior y 3 % o inferior, respectivamente.

20 Un objeto de la presente invención es una resina fenólica que tiene características suficientes para utilizarla en una composición de apresto pulverizable, que tiene una baja capacidad de producción de emisiones indeseables, especialmente por tener un bajo contenido de formaldehído libre y un bajo contenido de fenol libre, y que genera poco formaldehído durante su uso.

25 Otro objeto de la invención es un método de producción de la resina, que no implica usar urea para reducir el contenido de formaldehído libre.

Otro objeto de la invención es una composición de apresto que comprende dicha resina, su uso para unir fibras minerales, para formar productos de aislamiento térmico y/o acústico, y los productos así obtenidos.

30 La resina fenólica líquida según la invención, prevista para usar en una composición de apresto para fibras minerales, esencialmente contiene condensados de fenol-formaldehído (P-F) que pertenecen a la familia de los resoles y los condensados de fenol-formaldehído-amina (P-F-A). La resina tiene un contenido de formaldehído libre de 0,3 % o inferior y un contenido de fenol libre de 0,5 % o inferior, expresándose este contenido con respecto al peso total de líquido.

35 Preferiblemente, la resina tiene un contenido de formaldehído libre de 0,2 % o inferior con respecto al peso total de líquido, y de forma ventajosa de 0,1 % o inferior.

40 Preferiblemente, el contenido de fenol libre de la resina es de 0,4 % o inferior.

La resina tiene una capacidad de dilución, medida a 20 °C, de al menos 1000 %.

45 La resina también es térmicamente estable, ya que está exenta de condensados de urea-formaldehído (U-F) conocidos por su capacidad de degradación bajo el efecto de la temperatura. Como en el caso de los condensados de P-F-A, estos son estables en las condiciones mencionadas anteriormente – generan poco formaldehído, por ejemplo – en particular durante el envejecimiento del producto aislante final.

50 La amina primaria seleccionada según la invención para reaccionar con un aldehído, por ejemplo, formaldehído, y un compuesto orgánico que comprende átomos de hidrógeno activos, por ejemplo, fenol, para formar una base de Mannich, satisface la siguiente fórmula general:



55 en la cual R representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono.

De forma particularmente preferible, el grupo hidrocarbonado R tiene al menos un radical hidroxilo.

60 La amina primaria preferida es monoetanolamina.

Según la invención, la reacción de condensación de fenol/formaldehído va seguida de una reacción que consiste en condensar el fenol libre y el formaldehído libre con una amina primaria.

65 Para obtener la resina fenólica líquida como se ha definido anteriormente, la invención proporciona un método que consiste en hacer reaccionar el fenol con el formaldehído en presencia de un catalizador básico, en una relación molar de formaldehído/fenol superior a 1, en enfriar la mezcla de reacción y en introducir en dicha mezcla

de reacción, durante el enfriamiento, una amina primaria que reacciona con el formaldehído libre y el fenol libre mediante la reacción de Mannich, siendo dicha amina primaria de fórmula:



5 en la cual R representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. La invención se caracteriza por que la amina primaria se introduce desde el inicio del enfriamiento y la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de introducción durante un tiempo que varía de 10 a 120 minutos.

10 Preferiblemente, se hacen reaccionar el fenol y el formaldehído en una relación molar formaldehído/fenol de entre 2 y 4, y de forma ventajosa inferior o igual a 3, hasta un grado de conversión de fenol superior o igual a 93 %, y se inicia el enfriamiento de la mezcla de reacción. El enfriamiento se lleva a cabo en una etapa en la condensación que corresponde a una resina que aún puede diluirse con agua (capacidad de dilución superior a 1000 %).

15 La expresión “grado de conversión de fenol” significa la cantidad en porcentaje de fenol que ha participado en la reacción de condensación con el formaldehído con respecto al contenido de partida de fenol.

20 Según la invención, la amina primaria se añade progresivamente durante el enfriamiento, puesto que la reacción entre el fenol y el formaldehído es exotérmica, y la temperatura en el momento de añadir la amina se mantiene durante el tiempo mencionado anteriormente, adoptando medidas para garantizar que la capacidad de dilución de la resina permanezca al menos igual a 1000 %.

25 La amina primaria se introduce desde el inicio del enfriamiento, a una temperatura que puede variar de 50 a 65 °C, preferiblemente del orden de 60 °C.

30 La fase durante la cual se mantiene la temperatura permite que la amina primaria reaccione con casi todo el formaldehído presente en la mezcla de reacción y, por consiguiente, permite reducir el contenido de formaldehído libre en la resina final hasta un valor de 0,3 % o inferior, de forma ventajosa de 0,1 % o inferior. Manteniendo la mezcla a esta temperatura, también es posible reducir el contenido de fenol libre en la resina hasta un valor de 0,5 % o inferior, siendo esto especialmente ventajoso cuando la relación molar de formaldehído/fenol es inferior a 3.

35 La preparación de la resina se lleva a cabo en un ciclo de temperatura que comprende tres fases: una fase de calentamiento; un primer mantenimiento de la temperatura; y una fase de enfriamiento.

40 En la primera fase, se hace reaccionar el formaldehído y el fenol en presencia de un catalizador básico, mientras se calienta progresivamente a una temperatura entre 60 y 75 °C, preferiblemente, aproximadamente 70 °C. La relación molar de formaldehído/fenol es superior a 1, preferiblemente varía de 2 a 4, y es de forma ventajosa igual a 3 o inferior.

45 El catalizador puede seleccionarse de catalizadores conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, trietilamina, cal (CaO) e hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio o hidróxido de bario. El hidróxido de sodio es preferido.

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

50 En la segunda fase, la temperatura de la mezcla de reacción, que se alcanza después de calentar la mezcla de reacción (final de la primera fase), se mantiene hasta que el grado de conversión de fenol es de al menos 93 %.

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

55 La adición de la amina primaria se produce progresivamente debido al carácter exotérmico de la reacción, como se ha indicado anteriormente, y puede realizarse, por ejemplo, a una velocidad de 1 a 5 %, preferiblemente de 2 a 4 %, en peso de la cantidad total de amina por minuto.

60 La cantidad de amina primaria, en particular monoetanolamina, se añade en una cantidad de 0,2 a 0,7 mol, preferiblemente de 0,25 a 0,5 mol, de amina por mol de fenol de partida.

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

65 Preferiblemente, la adición de la amina primaria se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 65 °C y, de forma ventajosa, del orden de 60 °C.

5 Después de añadir la amina primaria, tiene lugar una retención de la temperatura manteniendo la temperatura al final de la introducción durante 10 a 120 minutos, preferiblemente al menos 15 minutos, para continuar la reacción de condensación entre el formaldehído y el fenol con la amina primaria hasta una etapa más avanzada y reducir así la cantidad de formaldehído libre y fenol libre, debiendo mantenerse la capacidad de dilución de la resina, medida a 20 °C, al menos al 1000 %.

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

En general, la mezcla de reacción se neutraliza añadiendo un ácido en cantidad suficiente para que el pH de la mezcla sea inferior a 8,5, preferiblemente inferior a 7,0 y de forma ventajosa entre 4,0 y 6,0. El ácido puede seleccionarse de ácidos sulfúrico, sulfámico, fosfórico y bórico. Se prefieren el ácido sulfúrico y el ácido sulfámico.

15 La invención también se refiere a una composición de apresto que se puede aplicar a fibras minerales, especialmente fibras de vidrio o de roca, así como a los productos aislantes obtenidos a partir de estas fibras aprestadas.

20 La composición de apresto según la invención se obtiene mezclando la resina fenólica líquida según la presente invención con agua y aditivos de apresto seleccionados de urea, sulfato de amonio, silanos, aceites minerales y amoniaco.

25 Dado que, como se ha indicado anteriormente, la resina según la invención tiene un contenido de formaldehído libre muy bajo, inferior a 0,3 %, no es necesario añadir urea a la composición de apresto, salvo si se desea controlar el tiempo de gelificación del apresto con el fin de evitar problemas de pregelificación.

En general, la composición de apresto según la invención comprende los siguientes aditivos, por 100 partes de resina sólida y material de urea, cuando corresponda:

- 30 - de 0 a 5 partes, generalmente menos de 3 partes, de sulfato de amonio;
- de 0 a 2 partes de un silano, en particular un aminosilano;
- de 0 a 20 partes, generalmente de 6 a 15 partes, de aceite; y
- de 0 a 20 partes, generalmente menos de 12 partes, de amoniaco acuoso (solución al 20 % en peso).

35 La función de los aditivos se conoce y se recordará brevemente: el sulfato de amonio sirve como catalizador de policondensación (en el horno caliente) después de haberse pulverizado sobre las fibras la composición de apresto; el silano es un agente de acoplamiento para acoplar entre las fibras y la resina y actúa también como un agente antienviejecimiento; los aceites son agentes antipolvo hidrófobos; el amoniaco acuoso actúa, cuando está frío, como un retardador de la policondensación; y la urea, como ya se ha mencionado, actúa en la pregelificación del apresto.

40 Los ejemplos que siguen permiten ilustrar la invención sin en cambio limitarla.

En los ejemplos, se usan los siguientes métodos analíticos:

- 45 - la cantidad de fenol libre se mide mediante cromatografía de gas utilizando una columna rellena (fase estacionaria: Carbowax 20 M) y un flame ionization detector (detector de ionización por llama - FID); y
- la cantidad de formaldehído libre se mide mediante high-performance liquid chromatography (cromatografía de líquidos de alta resolución - HPLC) y la reacción posterior a la columna bajo las condiciones de la norma ASTM D 5910-96, de modo que la fase móvil es tamponada con agua a un pH de 6,8, la temperatura del horno es igual a 90 °C y la detección se lleva a cabo a 420 nm.

50 **Ejemplo 1**

En un reactor de dos litros con un condensador en la parte superior y con un sistema de agitación incorporado, hay 378 g de fenol (4 mol) y 809 g de formaldehído (10 mol) como una solución acuosa al 37 % (relación molar formaldehído/fenol de 2,5) y la mezcla se calienta a 45 °C con agitación.

55 A continuación, se añaden regularmente 52,7 g de hidróxido de sodio como una solución acuosa al 50 % (es decir, 7 % en peso con respecto al fenol) durante 30 minutos, la temperatura se eleva a continuación progresivamente a 70 °C durante 30 minutos, y esta temperatura se mantiene durante 80 minutos para alcanzar un grado de conversión de fenol de 93 %.

60 A continuación, la temperatura se reduce a 60 °C durante 30 minutos y al mismo tiempo se introducen 75,3 g de monoetanolamina (1,2 mol) de manera regular en la mezcla de reacción. La temperatura se mantiene a 60 °C durante 15 minutos, la mezcla se enfría hasta aproximadamente 25 °C durante 30 minutos, y se añade ácido sulfámico como una solución al 15 % durante 60 minutos hasta que el pH es igual a 5,0.

65 La resina tiene un aspecto de una composición acuosa transparente que tiene una capacidad de dilución en agua a 20 °C superior a 1000 % tras 8 días de almacenamiento a 14 °C y tras 21 días a 8 °C.

La resina tiene un contenido de formaldehído libre de 0,06 % y un contenido de fenol libre de 0,2 %, expresándose el contenido con respecto al peso total de líquido.

5 **Ejemplo 2 (Comparativo)**

Preparación de una resina fenólica según el Ejemplo 4 de EP-0 480 778 A2 en el que se utiliza una amina secundaria.

10 En el reactor del Ejemplo 1 hay 564,66 g de fenol (6 mol) y 1217,43 g de formaldehído (15 mol) como una solución acuosa al 37 % (relación molar formaldehído/fenol de 2,3) y la mezcla se calienta a 45 °C con agitación.

15 Se añaden regularmente 56,47 g de hidróxido de sodio como una solución acuosa al 50 % (es decir, 5 % en peso con respecto al fenol) durante 30 minutos, a continuación la temperatura se eleva progresivamente a 70 °C durante 30 minutos, y la temperatura se mantiene durante 90 minutos para alcanzar un grado de conversión de fenol del 93 %. A continuación, la temperatura se reduce a 60 °C durante 30 minutos y al mismo tiempo se añaden regularmente 124,22 g de dietanolamina (1,2 mol) a la mezcla de reacción. La temperatura se mantiene a 60 °C durante 15 minutos, a continuación la mezcla se enfría hasta aproximadamente 25 °C durante 30 minutos, y se añade ácido sulfúrico como una solución al 25 % durante 60 minutos hasta que el pH es igual a 8,0-8,1.

20 La resina tiene un contenido de formaldehído libre de 1,0 % y un contenido de fenol libre de 1,3 %, expresándose el contenido con respecto al peso total de líquido.

25 **Ejemplo 3 (Comparativo)**

Preparación de una resina fenólica libre de urea convencional.

30 En el reactor del Ejemplo 1 hay 378 g de fenol (4 mol) y 857,7 g de formaldehído (12,8 mol) como una solución acuosa al 45 % (relación molar formaldehído/fenol de 3,2) y la mezcla se calienta a 45 °C con agitación.

35 Se añaden regularmente 45,36 g de hidróxido de sodio como una solución acuosa al 50 % (es decir, 6 % en peso con respecto al fenol) durante 30 minutos, a continuación la temperatura se eleva progresivamente a 70 °C durante 30 minutos, y la temperatura se mantiene durante 90 minutos para alcanzar un grado de conversión de fenol del 98 %.

La mezcla se enfría hasta aproximadamente 25 °C durante 45 minutos y se añade ácido sulfámico sólido durante 60 minutos hasta que el pH es igual a 7,3.

40 La resina tiene una capacidad de dilución en agua a 20 °C superior a 1000 % tras 21 días de almacenamiento a 14 °C.

La resina tiene un contenido de formaldehído libre de 5,3 % y un contenido de fenol libre de 0,41 %, expresándose el contenido con respecto al peso total de líquido.

REIVINDICACIONES

1. Una resina fenólica líquida, prevista para usar en la constitución de una composición de apresto para fibras minerales, que consistente esencialmente en condensados de fenol-formaldehído que pertenecen a la familia de los resoles y fenol-formaldehído-amina y que tienen una capacidad de dilución en agua a 20 °C, de al menos 1000 %, estando dicha resina líquida exenta de condensados de urea-formaldehído, **caracterizada por que** tiene un contenido de formaldehído libre inferior o igual a 0,3 % y un contenido de fenol libre inferior o igual a 0,5 %, expresándose el contenido en peso total de líquido y por que la amina es una amina primaria de fórmula
- 10
$$R-NH_2$$
- en donde R representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.
- 15 2. La resina según la reivindicación 1, **caracterizada por que** tiene un contenido de formaldehído libre de 0,2 % o inferior en peso total de líquido.
3. La resina según la reivindicación 2, **caracterizada por que** el contenido de formaldehído libre es de 0,1 % o inferior.
- 20 4. La resina según la reivindicación 1 a 3, **caracterizada por que** R contiene de 1 a 6 átomos de carbono.
5. La resina según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el grupo hidrocarbonado R tiene al menos un radical hidroxilo.
- 25 6. La resina según la reivindicación 5, **caracterizada por que** la amina es monoetanolamina.
7. La resina según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** tiene un contenido de formaldehído libre inferior a 0,2 %, un contenido de fenol inferior a 0,4 % y una capacidad de dilución en agua de 2000 % o superior.
- 30 8. Un método de preparación de una resina fenólica líquida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que esencialmente consiste en condensados de fenol-formaldehído que pertenecen a la familia de los resoles y fenol-formaldehído-amina, que tienen una capacidad de dilución en agua, a 20 °C, de 1000 % o superior, un contenido de formaldehído libre inferior o igual a 0,3 % y un contenido de fenol libre inferior o igual a 0,5 %, expresándose el contenido en peso total de líquido, que consiste en hacer reaccionar fenol y formaldehído en una relación molar de formaldehído/fenol superior a 1, en presencia de un catalizador básico, enfriar la mezcla de reacción e introducir en dicha mezcla de reacción, durante el enfriamiento, una amina que reacciona con el formaldehído libre y el fenol, mediante la reacción de Mannich, **caracterizado por que** se utiliza una amina primaria que se introduce al inicio del enfriamiento, teniendo dicha amina primaria la fórmula general
- 35
$$R-NH_2$$
- en donde R representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, y por que la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de introducción durante un período de 10 a 120 minutos.
- 45 9. El método según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el tiempo de introducción de la amina varía de 20 a 100 minutos, preferiblemente de 25 a 50 minutos.
- 50 10. El método según la reivindicación 8 o 9, **caracterizado por que** formaldehído y fenol se hacen reaccionar en una relación molar formaldehído/fenol entre 2 y 4, preferiblemente inferior a 3, y hasta una tasa de conversión de fenol superior o igual al 93 %.
- 55 11. El método según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que** la amina primaria se introduce a una temperatura entre 50 y 65 °C, preferiblemente del orden de 60 °C.
12. El método según una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado por que** R contiene de 1 a 6 átomos de carbono.
- 60 13. El método según una de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado por que** el grupo hidrocarbonado R tiene al menos un radical hidroxilo.
14. El método según la reivindicación 13, **caracterizado por que** la amina es monoetanolamina.
- 65

15. El método según una de las reivindicaciones 8 a 14, **caracterizado por que** la amina primaria se añade en una cantidad de 0,2 a 0,7 mol por mol de fenol de partida, preferiblemente de 0,25 a 0,50 mol.
- 5 16. El método según una de las reivindicaciones 8 a 15, **caracterizado por que**, tras el enfriamiento, la mezcla de reacción se neutraliza con un ácido en cantidad suficiente para que el pH sea inferior a 8,5, preferiblemente inferior a 7,0 y mejor aún entre 4,0 y 6,0.
- 10 17. El método según una de las reivindicaciones 8 a 16, **caracterizado por que** el ácido se selecciona de ácidos sulfúrico, sulfámico, fosfórico y bórico.
18. La composición de apresto para fibras minerales, obtenida mezclando una resina fenólica líquida según una de las reivindicaciones 1 a 7, con agua y aditivos de apresto seleccionados de urea, sulfato de amonio, silanos, aceites minerales y amoniaco.
- 15 19. El producto de aislamiento, en particular térmico y/o acústico que comprende fibras minerales aprestadas utilizando la composición de apresto según la reivindicación 18.
- 20 20. El uso de una composición de apresto según la reivindicación 18 para la fabricación de productos aislantes a base de fibras minerales, en particular de productos a base de fibra de vidrio o de roca.
21. El uso de una resina según una de las reivindicaciones 1 a 7 para preparar una composición de apresto mezclando la resina con agua y aditivos seleccionados de urea, sulfato de amonio, silanos, aceites minerales y amoniaco.