

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 741**

51 Int. Cl.:

**C03C 25/321** (2008.01)

**C09J 105/00** (2006.01)

**D04H 1/64** (2012.01)

**D04H 1/4209** (2012.01)

**D04H 1/4218** (2012.01)

**D04H 1/58** (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2022 PCT/EP2022/074727**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2023 WO23036771**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2022 E 22773627 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024 EP 4281423**

54 Título: **Nueva composición aglutinante para múltiples aplicaciones**

30 Prioridad:

**07.09.2021 IT 202100023075**

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

**27.11.2024**

73 Titular/es:

**STM TECHNOLOGIES S.R.L. (100.0%)  
Via Chiossetto, 18  
20122 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**LA GRECA, MARCO y  
MASSINI, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 989 741 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**

Nueva composición aglutinante para múltiples aplicaciones

**5 Campo de aplicación**

En su aspecto más general, la presente invención se refiere a una composición aglutinante acuosa (aglutinante) que tiene múltiples aplicaciones.

10 En particular, la presente invención se refiere a una composición aglutinante acuosa y libre de formaldehído que comprende uno o más productos de reacción de al menos un azúcar reductor, al menos un sulfamato y/o ácido sulfámico y al menos un aminoácido, preferentemente pero no exclusivamente glicina y/o lisina.

**Técnica anterior**

15 Los materiales fibrosos minerales, ampliamente utilizados como material aislante tanto térmico como acústico, por ejemplo, en edificios civiles o industriales, se conocen en la técnica. Estos materiales están formados por fibras minerales unidas entre sí a través de composiciones aglutinantes (aglutinantes), generalmente acuosas, que incluyen un agente de curado/reticulación, y que son termoendurecibles y capaces de unir firmemente las fibras mediante  
20 tratamientos termomecánicos de alta temperatura. A este respecto, el procedimiento de preparación de estos materiales fibrosos minerales comprende generalmente una primera etapa en la que se forman las denominadas fibras minerales "libres" (es decir, no unidas entre sí), seguido de una etapa de impregnación en caliente de dichas fibras libres con composiciones aglutinantes que polimerizan, tras el contacto y las altas temperaturas, uniendo así firmemente las fibras entre sí y dando forma y consistencia al producto terminado.

25 Generalmente, las composiciones aglutinantes que se aplican sobre las fibras minerales generalmente se presentan en forma de una solución acuosa que contiene la resina termoendurecible y aditivos tales como un catalizador de reticulación para la resina, un silano que favorece la unión química fibra-resina, un aceite mineral antipolvo, etc. La composición aglutinante generalmente se aplica sobre las fibras mediante pulverización.

30 Las propiedades de la composición aglutinante dependen en gran medida de las características de la resina. Desde el punto de vista de aplicación, la composición adhesiva debe tener una buena capacidad de pulverización y debe poder depositarse sobre la superficie de las fibras para unir las eficazmente.

35 Asimismo, la resina debe ser estable durante un cierto período de tiempo antes de ser utilizada para formar la composición aglutinante, preparándose dicha composición generalmente en el momento de su uso mezclando la resina y los aditivos mencionados anteriormente.

40 En cuanto al cumplimiento de la normativa vigente, la resina no debe ser contaminante, es decir, debe contener, y generar durante la etapa de unión o posteriormente, la menor cantidad posible de compuestos que puedan ser nocivos para la salud humana o el medio ambiente.

45 Las resinas termoendurecibles más comúnmente empleadas son las resinas fenólicas de la clase resol. Además de su buena capacidad de reticulación a las temperaturas de aplicación sobre las fibras minerales, estas resinas son relativamente económicas.

50 Los resoles más comunes se obtienen por condensación de fenol y formaldehído, en presencia de un catalizador básico. Estos resoles contienen una cierta proporción de monómeros libres, en particular formaldehído, cuya presencia es indeseable debido a sus conocidos efectos nocivos.

55 Se ha demostrado desde hace mucho tiempo que el formaldehído es un carcinógeno peligroso. Por lo tanto, las resinas a base de resol generalmente se tratan con urea, que reacciona con formaldehído libre, formándose así copolímeros de fenol-urea-formaldehído.

60 Sin embargo, se ha observado que, en las condiciones de temperatura de reticulación de la resina, los condensados de urea-formaldehído son inestables; se descomponen dando nuevamente formaldehído y urea, este último se degrada al menos parcialmente en amoníaco y se libera al entorno, particularmente en el entorno de procesamiento.

65 Las normativas de protección del medio ambiente se han vuelto cada vez más estrictas y obligan a los fabricantes de productos aislantes a encontrar soluciones que permitan reducir aún más los niveles de emisiones indeseables (compuestos volátiles), en particular de formaldehído.

Para este fin, se conocen en la técnica diversas composiciones aglutinantes acuosas que contienen compuestos capaces de polimerizarse a través de una reacción de Maillard (para una referencia genérica sobre la reacción de Maillard, véase, por ejemplo, GP Ellis *et al.*, *Advances in Carbohydrate Chem*, 1959, págs. 63-134), tales como azúcares y proteínas, o ácidos poli o mono-monocarboxílicos y una fuente de amoníaco, y que comprenden además

diferentes tipos de agentes poliméricos/de reticulación.

Por ejemplo, la solicitud de patente WO 2013/179323 divulga una composición aglutinante que comprende al menos un monosacárido y una sal orgánica como agente de curado/reticulación seleccionado entre: sulfamato de amonio o sulfamato de un metal alcalino o alcalinotérreo.

La resina orgánica producida por polimerización de estas composiciones aglutinantes sobre fibras minerales es altamente biocompatible y libre de formaldehído en niveles detectables. Sin embargo, la fuerza de unión de dicha resina orgánica no tiene la misma eficacia que la asegurada por las resinas fenólicas. Por ejemplo, la resistencia a la tracción del producto terminado es satisfactoria pero inferior a la de un producto similar obtenido usando una resina fenólica.

El documento EP 3146010 divulga una composición de unión prerreaccionada que comprende el producto de reacción de al menos un componente de hidrato de carbono, al menos un componente de ácido de poliamina y opcionalmente al menos una poliamina y/o poliol. El componente de hidrato de carbono puede ser dextrosa, fructosa y combinaciones de las mismas. La poliamina puede ser hexametildiamina (HDMA) y el ácido de poliamina puede ser lisina, que puede utilizarse en combinación con HDMA.

El documento EP2817374 divulga una composición aglutinante acuosa (aglutinante) que comprende entre un 3 y un 70 % de uno o más azúcares pentosa, entre un 97 y un 30 % de uno o más azúcares hexosas y un componente amino que puede ser HDMA y/o citrato de amonio. El aglutinante puede comprender además un componente de aminoácido seleccionado entre aminoácidos naturales y sintéticos, péptidos y proteínas.

El documento EP 2386394 divulga una composición aglutinante acuosa que comprende un azúcar reductor que tiene 5 átomos de carbono que es una aldopentosa, una diamina primaria que puede ser HDMA y lisina, y opcionalmente otro azúcar reductor. Una composición aglutinante similar también se divulga en el documento EP 2669325.

A la luz de lo anterior, el fin principal de la presente invención es proporcionar una nueva composición aglutinante que tenga una fuerza de unión mejorada y un producto terminado obtenido mediante el uso de dicha nueva composición aglutinante que no libere formaldehído para cumplir con las regulaciones más estrictas sobre protección del medio ambiente y resolver los inconvenientes anteriores mencionados con referencia a la técnica anterior.

Otro fin de la presente invención es proporcionar una composición aglutinante como la mencionada anteriormente que tenga una fuerza de unión comparable a la de las composiciones aglutinantes a base de resina fenólica.

Un fin adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de un producto terminado, en particular un material fibroso, a partir de fibras minerales "libres" mediante una composición como la anteriormente mencionada que presenta características de resistencia mecánica mejoradas.

## Sumario de la invención

Estos fines se consiguen principalmente mediante una composición aglutinante acuosa prerreaccionada y libre de formaldehído, siendo la composición adecuada para unir fibras minerales y comprendiendo uno o más productos de reacción de al menos los siguientes componentes:

- al menos un azúcar reductor en una cantidad total comprendida entre el 50 % y el 80 %;
- al menos un sulfamato y/o ácido sulfámico en una cantidad total comprendida entre el 1 y el 20 %;
- al menos un aminoácido y/o una sal del mismo en una cantidad comprendida entre el 1 y el 30 %; y
- al menos un 2 % de un agente de ajuste del pH consistente en hidróxido de amonio, una sal de amonio orgánica y/o inorgánica y/o una amina orgánica o combinaciones de las mismas.

En una realización, el al menos un aminoácido se selecciona del grupo que consiste en glicina, lisina, ácido glutámico y sales de los mismos.

En una realización, la composición aglutinante comprende una amina orgánica.

En una realización, la composición aglutinante prerreaccionada de acuerdo con la invención puede obtenerse mediante un procedimiento de preparación que comprende la etapa de calentar una solución acuosa que contiene al menos un azúcar reductor, al menos un sulfamato y/o ácido sulfámico, al menos un aminoácido y/o una sal del mismo a una temperatura comprendida entre 50 °C y 90 °C, en particular a 60 °C-80 °C durante al menos 20 minutos, preferentemente de 20 a 40 minutos. En una realización preferida, dicha solución acuosa que se calentará de acuerdo con la etapa de calentamiento mencionada anteriormente también comprende al menos una amina orgánica, tal como hexametildiamina (HDMA) y/o trietanolamina (TEA).

El solicitante descubrió sorprendentemente que una composición aglutinante acuosa como la mencionada anteriormente tiene una fuerza de unión mejorada, comparable con la de las composiciones aglutinantes acuosas a

base de resinas de resol y, al mismo tiempo, no emite emisiones contaminantes, en particular formaldehído, como composiciones aglutinantes acuosas capaces de polimerizar a través de una reacción de Maillard como las divulgadas en la solicitud de patente WO 2013/179323.

- 5 Cuando se usa como aglutinante de fibras minerales tales como fibras de roca o de vidrio, la composición aglutinante acuosa de acuerdo con la invención permite ventajosamente obtener un producto fibroso con propiedades mecánicas mejoradas, en particular una mayor resistencia a la tracción y/o a la compresión. Asimismo, la composición de acuerdo con la invención permite obtener un producto fibroso termoaislante, por ejemplo, de fibra de vidrio, que sorprendentemente tiene una mejor recuperación del espesor del producto fibroso enrollado y comprimido, una  
10 propiedad muy importante para asegurar su adecuada resistencia térmica.

Por lo tanto, los fines anteriores se consiguen también con un procedimiento para la preparación de un material fibroso mineral que usa una composición aglutinante acuosa como la anteriormente indicada. Dicho procedimiento comprende las etapas de:

- 15 - formar fibras minerales libres de material vítreo o rocoso;  
- aplicar una composición aglutinante acuosa como la anteriormente indicada a dichas fibras minerales libres, formándose aglomerados de fibras minerales con dicha composición aglutinante; y  
20 - someter dichos aglomerados a un tratamiento térmico a una temperatura capaz de endurecer dicha composición aglutinante, obteniendo así dicho material fibroso.

Los fines anteriormente mencionados se consiguen también mediante un material fibroso a base de fibras minerales ligadas que se puede obtener mediante un procedimiento como el indicado anteriormente.

- 25 En una realización, el material fibroso mineral obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención es un material fibroso de lana de vidrio que tiene las siguientes propiedades:

- Densidad de 6 - 110 kg/m<sup>3</sup>  
- Contenido de aglutinante 5 - 20 %  
30 - Resistencia a la separación de al menos 170 g/gf de acuerdo con ASTM C 685- 90  
- Recuperación del espesor nominal de al menos el 100 %, de acuerdo con la norma EN 824, para esterillas enrolladas bajo presión (relación de compresión superior a 4,5) y al menos el 100 % de recuperación de espesor para paneles envasados bajo presión.

- 35 En otra realización, el material fibroso mineral obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención es un material fibroso de lana de roca mineral que tiene las siguientes propiedades:

- Densidad de 20 - 250 kg/m<sup>3</sup>  
- Contenido de aglutinante 1 - 20 %  
40 - Al menos 60 KPa de compresión de acuerdo con EN 826  
- 100% de recuperación del espesor nominal para paneles envasados bajo presión.

### Descripción detallada

- 45 En la presente descripción y en las siguientes reivindicaciones, "composición aglutinante acuosa" indica una solución acuosa obtenida haciendo que al menos parte de los componentes de la composición reaccionen previamente en agua para formar un prepolímero (también llamado precondensado) que comprende uno o más productos de reacción de al menos un azúcar reductor y al menos un componente que contiene nitrógeno como agente aglutinante potencial (aglutinante) para material fibroso.

- 50 Para los fines de la presente invención, por el término "libre de formaldehído" cuando se hace referencia a la composición aglutinante de acuerdo con la invención o al producto terminado (material fibroso) obtenido mediante su uso, se entiende que la composición aglutinante y/o el producto acabado liberan menos de 8 µg/m<sup>2</sup>/h de formaldehído, preferentemente menos de 5 µg/m<sup>2</sup>/h de formaldehído, incluso más preferentemente menos de 3 µg/m<sup>2</sup>/h de formaldehído. Preferentemente, la determinación se realiza de acuerdo con la norma ISO 16000 relativa al ensayo de emisión de aldehídos.

- Salvo que se especifique lo contrario, el porcentaje de un componente en una composición de acuerdo con la invención indica el porcentaje en peso de dicho componente sobre el peso total de los componentes de la composición, que se considera en seco, es decir, en ausencia de agua (composición seca).

- 60 Para los fines de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, salvo que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades, cifras, porcentajes, etcétera, debe entenderse modificado en todos los casos por el término "aproximadamente". Asimismo, todos los intervalos incluyen cualquier combinación de los puntos máximo y mínimo descritos e incluyen cualquier intervalo intermedio entre ellos, que pueden o no estar específicamente enumerados en el presente documento.

Como se usa en la descripción y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

5 Las características de las realizaciones de la presente invención descritas en el presente documento pueden combinarse de cualquier manera, incluso formando realizaciones adicionales que no se describen explícitamente pero que caen dentro del alcance de la presente invención.

10 La composición de la invención puede usarse convenientemente en la preparación de material fibroso, tal como, por ejemplo, lana de vidrio o de roca. Dicho material fibroso, normalmente para su uso como material aislante térmico y/o acústico, puede prepararse mediante técnicas conocidas que proporcionan la formación inicial de fibras libres de vidrio o roca, seguido de una impregnación de dichas fibras con una composición aglutinante (aglutinante), y de una polimerización en caliente sucesiva de esta última para unir firmemente las fibras minerales entre sí.

15 Como se ha indicado anteriormente, la composición aglutinante acuosa de acuerdo con la invención comprende al menos un azúcar reductor. El al menos un azúcar reductor está presente en una cantidad total (es decir, que incluye todos los azúcares reductores y no reductores presentes en la composición) comprendida entre el 50 % y el 80 %.

20 El término "azúcar reductor" debe entenderse en sentido convencional, es decir, puede ser cualquier monosacárido o polisacárido que lleve un grupo OH hemiacetal libre que tenga una acción reductora, en particular en soluciones cuproalcalinas.

25 Los monosacáridos pueden ser tanto cetonas como aldehídos, triosa, pentosa y/o hexosa, con configuraciones anoméricas tanto L como D, o mezclas de las mismas. Por lo tanto, ejemplos de monosacáridos utilizables son: glucosa, fructosa, galactosa, xilosa, arabinosa, ribosa, lixosa, manosa, ramnosa y similares. Dichos monosacáridos pueden adquirirse y usarse como tales, o pueden obtenerse por métodos conocidos, tal como, por ejemplo, la reducción química de disacáridos o polisacáridos en general, tales como, entre otros, sacarosa, maltosa y similares.

30 En una realización preferida, dicho monosacárido se selecciona de: fructosa y glucosa (también llamada dextrosa) y combinaciones de las mismas, en una cantidad total comprendida entre el 50% y el 80% en peso.

35 En una realización, la presente composición contiene al menos uno o dos monosacáridos, al menos uno de los cuales es preferentemente glucosa. En una realización preferida, la presente composición comprende al menos un monosacárido de aldehído, tal como, por ejemplo, glucosa y al menos un monosacárido de cetona, tal como fructosa.

En particular, la presencia de al menos glucosa permite obtener propiedades de unión mejoradas de la composición y propiedades de estabilidad del material fibroso.

40 Cuando están presentes, los dos monosacáridos de aldehído (por ejemplo, glucosa) y cetona (por ejemplo, fructosa) pueden estar preferentemente en una relación de peso de aproximadamente 1:1 entre sí, o uno de los dos monosacáridos está presente en un ligero exceso, tal como, por ejemplo, en una relación comprendida preferentemente entre 1:1,05 y 1:1,3. En una realización, la presente composición contiene fructosa y glucosa en una relación de 1:1,05 a 1:1,25 y en una cantidad total comprendida entre el 50% y el 80% en peso sobre el peso de la composición seca.

45 El polisacárido reductor en la composición aglutinante de acuerdo con la invención se selecciona entre los polisacáridos reductores que tienen un peso molecular promedio en peso inferior a 1.000.000, preferentemente inferior a 100.000, más preferentemente inferior a 50.000, ventajosamente inferior a 10.000, y mejor aún superior a 180.

50 Preferentemente, el polisacárido reductor contiene al menos una unidad de glucosa. Se prefieren particularmente los polisacáridos que consisten principalmente (más del 50 % en peso) en unidades de glucosa.

El polisacárido se trata en un ambiente ácido antes de su uso.

55 La composición aglutinante acuosa de acuerdo con la invención comprende además al menos un sulfamato.

60 El término "sulfamato" pretende incluir sales de ácido sulfámico, en particular compuestos (sales) que no sean volátiles y suficientemente estables para el almacenamiento. Preferentemente, el sulfamato se selecciona del grupo que consiste en sulfamato de amonio, sulfamato de un metal alcalino o alcalinotérreo, N-ciclohexilsulfamato de sodio y combinaciones de los mismos. La composición aglutinante acuosa prereaccionada de acuerdo con la invención puede comprender además ácido sulfámico solo o junto con uno o más sulfamatos como se ha indicado anteriormente.

65 En una realización, el sulfamato se selecciona entre sulfamato de amonio, sulfamato de un metal alcalino o alcalinotérreo y combinaciones de los mismos. Preferentemente, el sulfamato es sulfamato de amonio.

El sulfamato actúa como agente de curado/reticulación y, en particular, contribuye a la formación de derivados de

- melanoidina, generalmente por polimerización a través de la reacción de Maillard, con el al menos un azúcar reductor (por ejemplo, monosacárido), durante la preparación del material fibroso. En particular, la reacción de Maillard conduce a la formación de moléculas aromáticas de alto peso molecular o mezclas de polímeros aromáticos y/o polímeros que contienen nitrógeno (melanoidinas) que permiten que la composición adquiera características aglutinantes y termoendurecibles, necesarias para actuar eficazmente como aglutinante de fibras minerales. En particular, dichas melanoidinas pueden tener una relación carbono:nitrógeno y un grado de insaturación y aromaticidad que puede variar significativamente dependiendo de la temperatura (para una referencia general véase Ames *et al.* The Maillard Browning Reaction, *Chemistry and Industry*, 1988, 7, 558-561).
- 5
- 10 Se seleccionan ejemplos de sulfamatos utilizables entre: sulfamato de sodio, potasio, calcio, magnesio y amonio, siendo preferido el sulfamato de amonio (N.º CAS: 7773-06-0). En particular, el sulfamato de amonio, que tiene fórmula general  $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{-NH}_4^+$  (CHEBI:81950), está clasificado como una sal orgánica (no carboxílica) de fácil manipulación ya que tiene baja toxicidad y no es irritante por contacto con la piel. Se puede preparar, por ejemplo, mediante hidrólisis del producto de reacción obtenido al tratar la urea con ácido sulfúrico fumante, o se puede comprar en el mercado. En la composición aglutinante acuosa de acuerdo con la invención, el al menos un sulfamato y/o ácido sulfámico, en particular sulfamato de amonio y/o sulfamato de un metal alcalino o alcalinotérreo, está/están presente(s) en una cantidad total comprendida entre el 1 y el 20 % en peso, en particular entre el 1 y el 10 %.
- 15
- 20 De acuerdo con la presente invención, la composición aglutinante comprende además al menos un aminoácido y/o una sal del mismo.
- El término "aminoácido" indica cualquier compuesto orgánico que contiene al menos una función carboxilo y al menos una función amino y en donde la al menos una función amino es capaz de reaccionar con el al menos un azúcar reductor (componente de azúcar) de la composición aglutinante. El aminoácido puede ser de origen natural o sintético y es preferentemente un  $\alpha$ -aminoácido, que es una molécula orgánica en la que una función carboxilo y una función amino están unidas al mismo átomo de carbono.
- 25
- En una realización preferida, el al menos un aminoácido se selecciona del grupo que consiste en glicina, lisina, ácido glutámico y sales de los mismos.
- 30
- El al menos un aminoácido está presente en la composición aglutinante en una cantidad comprendida entre el 1 % y el 30 %.
- 35 La composición aglutinante de acuerdo con la invención comprende además un agente de ajuste del pH que aporta grupos amino a la resina final que consiste en hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), una sal de amonio orgánica y/o inorgánica y/o una amina orgánica y combinaciones de los mismos.
- 40 En una realización, el agente de ajuste del pH también constituye una fuente de amoníaco y se selecciona entre hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), una sal de amonio orgánica o inorgánica y combinaciones de los mismos.
- 45 A este respecto, ejemplos de sales de amonio orgánicas utilizables son las sales de ácidos orgánicos mono o policarboxílicos, seleccionadas preferentemente entre: ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido málico y ácido láctico. Las sales de amonio inorgánicas utilizables se seleccionan preferentemente entre fosfato de amonio y sulfato de amonio.
- 50 En otra realización de la invención, el agente de ajuste del pH se selecciona de una o más aminas orgánicas primarias, secundarias o terciarias, que posiblemente tienen otros grupos funcionales que se utilizan solos o junto con hidróxido y/o sales de amonio en reemplazo parcial de los mismos.
- 55 Preferentemente, la amina orgánica se selecciona del grupo que consiste en 2-amino-2-metil-propanol (AMP), hexametildiamina (HDMA), bis(hexametil)en)triamina y trietanolamina (TEA).
- El uso en la composición aglutinante de acuerdo con la invención de al menos una amina orgánica, en particular de al menos una amina como la indicada anteriormente, en asociación con al menos un aminoácido, permite ventajosamente aumentar aún más la cohesión de las fibras de la composición aglutinante, como se desprende claramente de la parte experimental que se describe más adelante en el presente documento.
- 60 En la composición de acuerdo con la invención, el agente de ajuste del pH, ya sea hidróxido de amonio, una sal de amonio y/o una amina orgánica, o combinaciones de las mismas, está presente en una cantidad total de al menos el 2 %, preferentemente entre el 2 y el 20 % en peso sobre el peso de la composición seca, de manera que se ajuste el pH de la composición de la invención a valores comprendidos entre 6 y 10, por ejemplo, de entre 6 y 9.
- 65 A este pH, se observa una mayor tasa de polimerización de la presente composición durante la preparación del material fibroso mineral.
- Se descubrió sorprendentemente que el al menos un aminoácido actúa como un agente de reticulación para el azúcar

reductor en sinergia con el sulfamato durante la preparación de la composición aglutinante y el endurecimiento sucesivo de la misma para la preparación del material fibroso mediante la unión a uno o más azúcares reductores. Esto permite que la composición aglutinante prereaccionada de acuerdo con la invención tenga características termoendurecibles y una capacidad de unión de fibras minerales que puede ser significativamente mayor que la capacidad de unión de una composición aglutinante similar que contiene sulfamato como agente de reticulación, pero libre de aminoácidos y de una composición similar que contiene aminoácidos, pero libre de sulfamato. Este efecto es aún más pronunciado cuando la composición aglutinante de acuerdo con la invención también comprende una amina orgánica tal como, por ejemplo, HDMA o TEA.

5  
10 La composición de la invención también puede contener componentes adicionales utilizados, por ejemplo, para mejorar su resistencia a la temperatura y/o favorecer aún más el proceso de polimerización de la composición durante la formación del material fibroso mineral.

15 En particular, dichos posibles componentes adicionales, presentes individualmente o mezclados entre sí, pueden comprender un componente acrílico como se describe en detalle a continuación en el presente documento, aceites minerales, generalmente presentes como emulsión en una cantidad comprendida entre el 2 y el 6 % en peso, amino silanos, preferentemente en una cantidad comprendida entre el 0,1 % y el 0,2 % en peso, polisiloxanos, preferentemente en una cantidad comprendida entre el 0,1 % y el 0,5 % en peso y similares, urea y lignosulfonatos, por ejemplo, lignosulfonato de calcio o de amonio. Dichos posibles componentes adicionales pueden estar presentes tanto individualmente como mezclados entre sí. En particular, en una realización de la invención, el componente acrílico, presente como el componente adicional anteriormente mencionado, se encuentra preferentemente en forma de emulsión y puede seleccionarse entre: resina acrílica, que preferentemente tiene un pH ácido (generalmente comprendido entre 2 y 4), y un polímero carboxílico mezclado con un poliol. A este respecto, resinas acuosas resistentes al calor, seleccionadas, por ejemplo, de Acrodur® Plus 2580 BASF o la correspondiente DOW u otras similares, son resinas acrílicas utilizables.

Los polímeros carboxílicos preferidos se obtienen a partir de ácido acrílico o metacrílico.

30 El poliol se selecciona, por ejemplo, entre: poliéteres, polipropilenglicol, poliésteres y similares. Preferentemente, el peso molecular de dicho componente acrílico está comprendido entre 500 y 10.000, preferentemente entre 500 y 8.000 Dalton.

35 Cuando está presente, dicho componente acrílico se puede utilizar en una cantidad de hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 15 % en peso, aún más preferentemente hasta el 10 % del peso total de la composición en estado seco. Esta adición permite ventajosamente aumentar la fuerza de unión de la composición, con la consiguiente mejora de las propiedades mecánicas y elásticas del material fibroso de vidrio o roca que comprende la presente composición, por ejemplo, en lo que se refiere a la recuperación elástica después de la compresión de fieltros de fibra de vidrio, generalmente utilizados como aislantes térmicos y acústicos.

40 Ventajosamente, la composición aglutinante acuosa (aglutinante) de la presente invención se caracteriza además porque es estable en el tiempo (incluso durante algunos días) y porque no se observa la formación de, por ejemplo, mohos, productos de gelificación o descomposición, que a menudo pueden estar presentes en el caso de almacenamiento de las composiciones aglutinantes acuosas de la técnica anterior que contienen otros polimerizadores/reticulantes.

45 La composición de unión prereaccionada de la invención se puede preparar fácilmente y en el menor tiempo posible, sin utilizar fuentes potenciales de formaldehído, utilizando agua como disolvente y mediante un procedimiento fácilmente aplicable incluso a escala industrial.

50 En particular, la composición aglutinante prereaccionada de acuerdo con la invención puede prepararse mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- preparar una mezcla acuosa que comprende al menos un azúcar reductor, al menos un sulfamato y/o ácido sulfámico y al menos un aminoácido y/o una sal del mismo,
- hacer reaccionar dichos componentes en la mezcla, de manera que se forme al menos un prepolímero en dicha mezcla como uno o más productos de reacción de dichos componentes de la mezcla.

60 Preferentemente, en la etapa de reacción la mezcla anterior se calienta a una temperatura comprendida entre 50 °C y 90 °C, en particular a 60 °C-80 °C durante al menos 20 minutos, preferentemente de 20 a 40 minutos. De esta manera se obtiene una mezcla acuosa que contiene al menos un prepolímero como uno o más productos de reacción de los componentes anteriores de la solución.

65 Al final de la reacción, a una solución acuosa previamente enfriada que contiene al menos un prepolímero se pueden añadir componentes adicionales de la composición como se ha indicado anteriormente, y también se puede añadir agua para obtener una composición aglutinante acuosa de la invención en la concentración deseada.

En una realización, la mezcla acuosa anterior también puede comprender un agente de ajuste del pH seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), una sal de amonio orgánica y/o inorgánica, una amina orgánica y combinaciones de los mismos. Dicho agente de ajuste del pH se puede añadir en la etapa de preparación de la mezcla acuosa o alternativa o adicionalmente después de la etapa de reacción y, en concreto, a la mezcla acuosa que contiene al menos un prepolímero, junto con cualquier otro componente adicional y agua de dilución para obtener la concentración deseada.

Todos los componentes de la composición aglutinante de la invención son fácilmente recuperables y adquiribles en el mercado y muchos de ellos, tales como el azúcar reductor, son de origen natural.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso de la presente composición aglutinante en la preparación de fibras minerales de vidrio o de roca.

En esta dirección, la presente invención se refiere a un material fibroso que comprende fibras minerales, preferentemente fibras de vidrio o de roca, que se unen entre sí mediante el uso de la presente composición aglutinante acuosa (aglutinante). Por lo tanto, otro fin de la invención es un material fibroso mineral obtenido a partir de fibras minerales libres, mediante un procedimiento que comprende al menos una etapa de polimerización de la composición aglutinante de la invención, a una temperatura tal que se endurezca y polimerice la composición aglutinante.

A este respecto, dicho material fibroso mineral puede prepararse convenientemente mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- formar fibras libres, preferentemente por fusión de material vítreo (tal como, por ejemplo, mezclas de borosilicatos alcalinos) o rocoso (tal como, por ejemplo, mezclas de basalto, dolomita, escoria y caliza);
- aplicar una composición aglutinante acuosa como la anteriormente indicada a dichas fibras minerales libres, formándose aglomerados de fibras minerales con la composición aglutinante de la invención, preferentemente pulverizando dicha composición sobre las fibras libres; y
- someter dichos aglomerados a un tratamiento térmico a una temperatura capaz de endurecer y polimerizar la composición aglutinante.

El último tratamiento térmico se produce a una temperatura de al menos  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , preferentemente a una temperatura comprendida entre  $180\text{ }^\circ\text{C}$  y  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , y más preferentemente comprendida entre  $180\text{ }^\circ\text{C}$  y  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , normalmente en hornos de polimerización, y desencadena el proceso de polimerización de la composición aglutinante de la invención, que se une de forma estable a las fibras, formándose así el material fibroso final, listo para su uso. Dicho tratamiento térmico puede realizarse mediante la utilización de aire caliente que circula en el horno a través de ventiladores de presión variable, durante un tiempo variable dependiendo de la velocidad del horno, por ejemplo, en función del peso por unidad de superficie del producto terminado.

En caso necesario, la etapa de tratamiento térmico para la polimerización/endurecimiento de la composición aglutinante está precedida por una etapa de orientación (o "engarzado") de las fibras que permite orientar las fibras en posición vertical, aumentando así su resistencia a la compresión.

La etapa de aplicación de la composición aglutinante sobre las fibras libres se lleva a cabo preferentemente mediante impregnación, en particular mediante pulverización de la composición acuosa de la invención sobre las fibras libres que acaban de formarse en caliente, mediante el uso de un equipo conocido en la técnica y habitualmente usado en la preparación de material fibroso mineral. Al final de la etapa de aplicación, los aglomerados de las fibras minerales se obtienen con la composición de la invención, teniendo normalmente una sección paralelepípedica, en forma de paneles o fieltros enrollados.

Generalmente, el contenido de composición aglutinante (aglutinante) en el producto fibroso después del endurecimiento está comprendido entre el 1 % y el 20 % en peso sobre el peso total del material fibroso.

De manera análoga, la etapa de formación de las fibras libres (comúnmente indicada como "proceso de fibrización") puede ocurrir convenientemente por medio de operaciones conocidas por el experto en la materia y que comprenden la fusión del material vítreo o rocoso de partida, seguido del paso a través de un troquel de extrusión conectado a un rotor provisto de miles de orificios que, girando a alta velocidad, proyecta filamentos de fibra muy finos (vidrio) hacia afuera, que están listos para ser puestos en contacto con la composición aglutinante de acuerdo con la etapa de aplicación anterior. En el caso de la fibra de roca, esto, en forma de lava a alta temperatura, alimenta las ruedas que, girando a alta velocidad, proporcionan la fuerza centrífuga necesaria para el adelgazamiento en fibras (centrifugación externa), que además están listas para entrar inmediatamente en contacto con el aglutinante acuoso.

El material fibroso final, una vez cortado al tamaño requerido, puede envasarse y usarse como aislante térmico y/o acústico, también muestra una excelente resistencia mecánica, resistencia al calor y propiedades de retorno elástico, entendiéndose este último como la diferencia entre el espesor nominal del material antes y después de su envasado. Por lo tanto, en un aspecto adicional, la invención se refiere a un material fibroso mineral obtenible mediante el procedimiento descrito anteriormente. Dicho material fibroso de este tipo generalmente tiene una estructura en capas

cuando se lo observa desde un lado y una coloración caracterizada por fibras de color oscuro, por ejemplo, marrón (marrón oscuro), negro, azul o verdoso, que están entrelazadas con fibras de color claro (por ejemplo, marrón claro), de esta manera las fibras de diferentes tonos pueden distinguirse claramente. Las ondulaciones y giros de las fibras más claras pueden formar un efecto estético como nubes sobre un fondo de fibras más oscuras.

5 Otras características y ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de los siguientes ejemplos no limitativos.

10 **Parte experimental**

**Ejemplo 1: Preparación de composiciones aglutinantes (aglutinantes)**

Las composiciones aglutinantes acuosas (aglutinantes) A-E de acuerdo con la invención y las composiciones aglutinantes acuosas comparativas F-G se han preparado utilizando los componentes indicados en la siguiente Tabla 1 en el respectivo porcentaje en peso sobre el peso seco de la composición:

Tabla 1

Componentes	Aglutinante A	Aglutinante B	Aglutinante C	Aglutinante D	Aglutinante E	Aglutinante F	Aglutinante G
Dextrosa monohidrato	34	29	36	39	32	42	38
Fructosa	30	26	34	31	28	35	34
Sulfamato de amonio	7	7	6	7	7	6	-
Amoniaco*	2	-2	-	3	4	4	2
Ácido cítrico	5	-	6	11	-	13	5
Lisina	22	21	-	-	-	-	21
Glicina	-	-	8	9	-	-	
Ácido glutámico	-	-	-	-	21	-	
HDMA**	-	-	10	-	8	-	
TEA***	-	15		-	-	-	
Total	100	100	100	100	100	100	100

\* como peso seco, procedente de una solución acuosa de amoniaco al 25 %

\*\* HDMA = Hexametilendiamina

\*\*\* TEA = Trietanolamina

25 Los aglutinantes A-C se han preparado mezclando los respectivos componentes en agua y calentando la mezcla resultante a 60 °C durante 30 minutos, obteniéndose así una solución acuosa que contiene al menos un prepolímero y que se diluye opcionalmente para obtener un contenido de sólidos del 30 % y pH = 8-8,5.

30 El aglutinante D se ha preparado mezclando los respectivos componentes en agua y calentando la mezcla resultante a 60 °C durante 30 minutos y, a continuación, a 75 °C durante 20 minutos, obteniéndose así una solución acuosa que contiene al menos un prepolímero y que se diluye opcionalmente para obtener un contenido de sólidos del 30 % y pH = 8,5.

35 El aglutinante E se ha preparado mezclando los respectivos componentes en agua y calentando la mezcla resultante a 60 °C durante 30 minutos, obteniéndose así una solución acuosa que contiene al menos un prepolímero y que se diluye opcionalmente para obtener un contenido de sólidos del 30 % y pH = 7,5.

40 El aglutinante F es un aglutinante comparativo que no contiene sulfamato ni aminoácidos. Se ha preparado mezclando los respectivos componentes en agua a temperatura ambiente y tiene un contenido de sólidos del 30 % y pH = 8,5.

El aglutinante comparativo G es similar al bioaglutinante A de acuerdo con la invención, pero no contiene ningún sulfamato. Se ha preparado de la misma manera que el bioaglutinante A y tiene un contenido de sólidos del 30% y pH = 8.

**Ejemplo 2: Preparación de materiales fibrosos**

Las composiciones aglutinantes (aglutinantes) A-E de acuerdo con la invención y las composiciones aglutinantes (aglutinantes) comparativas F-G del Ejemplo 1 y también una resina resol comercial (formaldehído-fenolo-urea) (DYNEA Prefere 72-5235) como referencia se han utilizado para formar productos aislantes a base de lana de vidrio.

La lana de vidrio se produjo mediante la técnica de centrifugación interna en la que la composición de vidrio fundido se convierte en fibras por medio de un rotor llamado "hilador" que opera a altas velocidades de rotación, el rotor está equipado con una banda periférica (o disco) provista de una multitud de pequeños orificios. Como resultado de la fuerza centrífuga, el material fundido se proyecta contra la banda periférica perforada de donde salen filamentos primarios de material mineral fundido a través de los orificios, filamentos que, a su vez, se estiran para formar fibras finas gracias a la acción de un gas a alta temperatura proveniente de un quemador anular que rodea el disco.

La composición aglutinante se aplicó a las fibras finas así obtenidas y que salían del rotor por medio de un pulverizador anular colocado debajo del rotor con el fin de distribuir la composición aglutinante uniformemente sobre las fibras y obtener aglomerados de fibras ("esterillas") impregnados con la composición aglutinante.

Dichos aglomerados fueron recogidos en una cinta transportadora y enviados a un horno mantenido a una temperatura de al menos 180 °C donde se dejaron reposar durante un tiempo suficiente para permitir la polimerización (endurecimiento) de la composición y la unión con las fibras, obteniéndose así materiales fibrosos que tienen forma sustancialmente de paralelepípedo.

Los materiales fibrosos se han preparado con el procedimiento descrito anteriormente utilizando los mismos parámetros de la formación de fibra, el mismo contenido de composición aglutinante (7 %) y tienen sustancialmente la misma densidad (20 kg/m<sup>3</sup>) y espesor (aproximadamente 100 mm).

Las propiedades mecánicas de estos materiales fibrosos, con referencia a la resistencia a la tracción, se midieron de acuerdo con la norma ASTM C 685-90 "Parting Strength of Mineral Fiber Batt - and Blaket-Type Insulation" midiendo la carga de rotura (en gramo-fuerza "gf") y calculando la resistencia a la tracción como "resistencia a la separación" como gramo-fuerza por gramo de muestra de acuerdo con la norma ASTM anterior. Las muestras sometidas al ensayo tienen sustancialmente el mismo diámetro de fibra, la misma densidad y aproximadamente el mismo contenido de aglutinante.

Los resultados se han resumido en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Composición aglutinante	Resistencia a la tracción (gf/g)
A (de acuerdo con la invención)	195-200
B (de acuerdo con la invención)	200-210
C (de acuerdo con la invención)	220-240
D (de acuerdo con la invención)	195-200
E (de acuerdo con la invención)	210-220
F (comparativo con sulfamato y sin aminoácidos)	180-190
G (comparativo con aminoácido y sin sulfamato)	150-160
Referencia (resina fenólica)	220-250

A partir de la Tabla 2 anterior, se puede observar que todos los materiales fibrosos obtenidos mediante el uso de composiciones aglutinantes (A-E) de acuerdo con la invención tienen propiedades de resistencia mecánica mejores que las de los materiales fibrosos obtenidos mediante el uso de una composición aglutinante que contiene sulfamato pero libre de aminoácidos (composición comparativa F) o mejores que las de los materiales fibrosos obtenidos mediante el uso de una composición aglutinante que contiene un aminoácido pero libre de sulfamato (composición comparativa G).

La presencia de sulfamato de amonio junto con una amina orgánica tal como, en particular, HDMA, además de un aminoácido tal como glicina, lisina o ácido glutámico (Composiciones B, C y E) conduce a un aumento significativo de las propiedades de resistencia mecánica de los materiales fibrosos obtenidos mediante el uso de estas composiciones en comparación con las propiedades de resistencia mecánica de los materiales fibrosos obtenidos mediante el uso de composiciones aglutinantes similares libres de aminas orgánicas (Composiciones A y D).

Asimismo, las composiciones aglutinantes ejemplificadas de acuerdo con la invención tienen propiedades de

resistencia mecánica sustancialmente comparables a las de la resina fenólica de referencia, pero, a diferencia de estas últimas, no contienen ni liberan formaldehído.

REIVINDICACIONES

1. Composición aglutinante acuosa prereaccionada y libre de formaldehído, siendo la composición adecuada para unir fibras minerales y comprendiendo uno o más productos de reacción de al menos los siguientes componentes, en porcentajes en peso sobre el peso seco de la composición:
- al menos un azúcar reductor en una cantidad total comprendida entre el 50 % y el 80 %;
  - al menos un sulfamato y/o ácido sulfámico en una cantidad total comprendida entre el 1 % y el 20 %;
  - al menos un aminoácido y/o una sal del mismo en una cantidad comprendida entre el 1 % y el 30 %;
  - al menos un 2 % de un agente de ajuste del pH constituido por hidróxido de amonio, una sal de amonio orgánica y/o inorgánica y/o una amina orgánica o combinaciones de las mismas.
2. Composición aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un azúcar reductor se selecciona entre monosacáridos, preferentemente glucosa, fructosa, galactosa, xilosa, arabinosa, ribosa, lixosa, manosa, ramnosa, en particular glucosa y fructosa, y polisacáridos que tengan un peso molecular promedio en peso inferior a 1.000.000, preferentemente inferior a 100.000, más preferentemente inferior a 50.000, siendo dichos polisacáridos usados después del tratamiento con ácido.
3. Composición aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el al menos un sulfamato se selecciona del grupo constituido por sulfamato de amonio, sulfamato de un metal alcalino o alcalinotérreo, N-ciclohexilsulfamato de sodio y combinaciones de los mismos.
4. Composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un sulfamato y/o ácido sulfámico está presente en una cantidad total comprendida entre el 1 y el 10 %.
5. Composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho agente de ajuste del pH está presente en una cantidad entre el 2 % y el 20 %, con el fin de ajustar el pH a valores comprendidos entre 6 y 10, por ejemplo, 6 y 9.
6. Composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha sal de amonio orgánica es la sal de amonio de un ácido seleccionado de: ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido málico y ácido láctico.
7. Composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha amina orgánica se selecciona del grupo que consiste en 2-amino-2-metil-propanol (AMP), hexametilendiamina (HDMA), bis(hexameten)triamina y trietanolamina (TEA).
8. Composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un aminoácido se selecciona del grupo constituido por glicina, lisina, ácido glutámico, sales de los mismos y combinaciones de los mismos.
9. Composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además uno o más aceites minerales y/o uno o más amino silanos, y/o uno o más siloxanos o mezclas de los mismos.
10. Composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un componente acrílico que tiene un peso molecular comprendido entre 500 y 10.000.
11. Uso de la composición aglutinante acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la preparación de material fibroso mineral.
12. Procedimiento para preparar una composición aglutinante prereaccionada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- preparar una mezcla acuosa que comprende al menos un azúcar reductor, al menos un sulfamato y/o ácido sulfámico, al menos un aminoácido y/o una sal del mismo, y al menos un agente de ajuste del pH constituido por hidróxido de amonio, una sal de amonio orgánica y/o inorgánica y/o una amina orgánica o combinaciones de las mismas;
  - hacer reaccionar dichos componentes en la mezcla, de manera que se forme al menos un prepolímero en dicha mezcla como uno o más productos de reacción de dichos componentes de la mezcla.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en donde durante la etapa de reacción dicha mezcla se calienta a una temperatura comprendida entre 50 °C y 90 °C, en particular 60°-80 °C, durante al menos 20 minutos, preferentemente de 20 a 40 minutos.
14. Procedimiento para preparar un material fibroso a partir de fibras minerales libres, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

## ES 2 989 741 T3

- formar fibras minerales libres de material vítreo o rocoso;
  - aplicar una composición aglutinante acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 a dichas fibras minerales libres, formándose de este modo aglomerados de fibras minerales con dicha composición aglutinante; y
  - someter dichos aglomerados a un tratamiento térmico a una temperatura capaz de endurecer dicha composición aglutinante, obteniendo así dicho material fibroso.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el tratamiento térmico se produce a una temperatura de al menos 180 °C.
16. Material fibroso mineral obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 o 15.
17. Material fibroso mineral de acuerdo con la reivindicación 16, que es un material fibroso de lana de vidrio que tiene las siguientes propiedades:
- Densidad de 6 - 110 kg/m<sup>3</sup>
  - Contenido de aglutinante 5 - 20 %
  - Resistencia a la separación de al menos 170 g/gf de acuerdo con ASTM C 685- 90
  - Recuperación del espesor nominal de al menos el 100 %, de acuerdo con la norma EN 824, para esterillas enrolladas bajo presión (relación de compresión superior a 4,5) y al menos el 100 % de recuperación de espesor para paneles envasados bajo presión.
18. Material fibroso mineral de acuerdo con la reivindicación 16, que es un material fibroso de lana de roca mineral que tiene las siguientes propiedades:
- Densidad de 20 - 250 kg/m<sup>3</sup>
  - Contenido de aglutinante 1 - 20 %
  - Al menos 60 KPa de compresión de acuerdo con EN 826
  - 100% de recuperación del espesor nominal para paneles envasados bajo presión.