



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 285 781**

(51) Int. Cl.:

C08G 14/08 (2006.01)

C03C 25/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **98937593 .6**

(86) Fecha de presentación : **09.07.1998**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0996653**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2000**

(54) Título: **Resina fenólica para una composición de encolado, procedimiento de preparación y composición de encolado que la contiene.**

(30) Prioridad: **15.07.1997 FR 97 08936**

(73) Titular/es: **SAINT-GOBAIN ISOVER**
Les Miroirs, 18, avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

(72) Inventor/es: **Lericque, Bernard;**
Tetart, Serge;
Labbe, Claire y
Espiard, Philippe

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 para una composición de encolado, procesamiento de preparación y composición de encolado que la contiene.

5 La presente invención se refiere a una resina fenólica, destinada en particular a utilizarse en una composición de encolado para material a base de lana mineral, en particular de productos aislantes en forma de fieltro o de velo.

10 La fabricación de productos a base de lana mineral comprende una primera etapa de fabricación de la lana misma, en particular por la técnica conocida de estiramiento centrífugo en la que la materia mineral fundida se transforma en filamentos, y una etapa de puesta en forma en la que los filamentos se estiran y llevan hacia un órgano receptor por una corriente gaseosa que tiene una velocidad y una temperatura elevadas, para formar en ello una capa. Para asegurar la cohesión de la capa se proyecta sobre la lana durante su trayecto hacia el órgano receptor una composición llamada de encolado, que contiene una resina termoendurecible. La capa así tratada se somete después a un tratamiento térmico en 15 estufa para policondensar la resina y obtener un producto que presenta propiedades deseadas, tales como estabilidad dimensional, resistencia a la tracción, recuperación de espesor después de compresión, color homogéneo.

20 Las composiciones de encolado se pulverizan generalmente sobre la lana mineral y se preparan en forma de composición acuosa (disolución, dispersión). Esta composición se prepara en general poco tiempo antes de la pulverización, en el mismo sitio de producción, por adición de constituyentes usuales: un catalizador de endurecimiento tal como sulfato amónico, urea, y adyuvantes eventuales tales como aceites minerales lubricantes como agente antipolvo, amóniaco, silanos como promotor de adherencia, silicona como hidrofugante.

25 La aptitud para la pulverización de tales composiciones está condicionada por la capacidad de dilución en agua de la resina, que se define generalmente de la siguiente manera: la capacidad de dilución en agua de una resina en forma de composición acuosa (resol) es el volumen de agua desionizada que, a una temperatura dada, se puede añadir a la unidad de volumen de esta composición antes de provocar la formación de un enturbiamiento permanente. La capacidad de dilución en agua de una resina apta para utilizarse en una composición de encolado pulverizable es 30 convenientemente del orden de al menos 1000% a 20°C, es decir, que se pueden diluir 10 ml de resina con 10 x 10 ml de agua o más sin que la mezcla se enturbie.

35 Además es deseable que la resina sea estable al almacenamiento para permitir una utilización en el último momento: la capacidad de dilución debe, por tanto, permanecer elevada durante un periodo tan largo como sea posible. Convenientemente una resina presentará una capacidad de dilución en agua, a 20°C, igual o superior a 1000% durante al menos 8 días.

40 La resina termoendurecible utilizada es generalmente un resol fenólico obtenido por condensación de fenol y formaldehído, o equivalentes, en presencia de un catalizador básico. Para satisfacer la exigencia de una gran capacidad de dilución en agua se limita el grado de condensación de los monómeros para evitar la formación de cadenas moleculares largas, poco hidrofílicas, que reducen la capacidad de dilución.

45 En este aspecto se tiene costumbre de terminar la reacción de condensación en un grado de progreso en el que las cadenas moleculares no son muy largas, procediendo a la neutralización del medio de reacción a un pH del orden de 7 a 8 con un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, que tiene por efecto desactivar la catálisis básica. El resol contiene entonces una cierta proporción de productos de partida, fenol y formaldehído, que no han reaccionado.

50 Por otra parte, para limitar los riesgos de polución atmosférica durante la utilización de la composición de encolado, es deseable que la composición utilizada esté tan exenta como sea posible de compuestos orgánicos volátiles tales como los productos de partida no transformados, fenol y formaldehído libres, o de otros productos susceptibles de formarse durante la condensación de los monómeros, y que ella genere lo menos posible subproductos contaminantes durante la pulverización sobre los filamentos de temperatura elevada y/o del paso en estufa. Sería posible en teoría reducir el contenido de monómeros, en particular fenol libre y sobre todo derivados fenólicos volátiles, aumentando la duración y el grado de condensación de las resinas, pero se perdería entonces en capacidad de dilución de la resina.

55 El problema en la base de la invención consiste en satisfacer de la mejor manera esas dos exigencias contradictorias.

Para reducir el contenido de fenol libre en la resina se propone generalmente preparar el resol fenólico haciendo reaccionar fenol con formaldehído en una relación molar formaldehído/fenol superior a 1 que favorece el consumo del fenol, y añadir después urea que reacciona con el exceso de formaldehído. Se obtienen así resinas formadas por condensados formaldehído/fenol y urea/formaldehído. La resina puede neutralizarse antes o después de la adición de urea, con efecto suplementario de desplazar el equilibrio de la reacción reversible entre la urea y el formaldehído hacia la formación del producto de condensación. Se prefiere generalmente neutralizar la resina a un pH cercano a 7 para evitar la liberación de productos de partida contaminantes.

65 El documento EP-A-0 148 050 describe la preparación, de acuerdo con esta técnica, de resinas que tienen una capacidad de dilución en agua al menos igual a 1000% y que tienen un contenido de fenol libre (en peso con relación al peso total de resina líquida) inferior o igual a 0,5% y un contenido en formaldehído libre (en peso con relación al peso total de resina líquida) inferior o igual a 3%.

En el caso ideal, toda la urea debería añadirse al resol en el momento de la fabricación de la resina para simplificar la preparación, sobre el mismo lugar, de la composición de encolado. Sin embargo, la modificación del resol por la urea puede conducir a un preendurecimiento parcial del encolado y a dificultades de manipulación hacia abajo. Es por lo que no se modifica más que parcialmente el resol que contiene siempre una cierta proporción de formaldehído, y se añade aún urea a la composición de encolado. Sin embargo esas composiciones de encolado deben utilizarse bastante rápidamente porque su duración de conservación es relativamente limitada.

El documento EP-A-0 512 908 presenta un medio para reducir el preendurecimiento y aumentar la duración de conservación antes del uso de un encolado preparado a partir de un resol modificado de ese tipo. Consiste en hacer reaccionar el resol neutralizado con dos reactivos nitrogenados, a saber, amoníaco y urea.

Se conocen también en la técnica anterior otras modificaciones de resinas que tratan de mejorar otras propiedades del encolado.

Así, el documento US-A-4 176 105 se interesa en la preparación de un enlazante para fibras minerales a base de un resol fenólico de resistencia térmica mejorada, capaz de soportar una operación de endurecimiento térmico sin ser propenso a la descomposición exotérmica sin llama (conocido bajo el término inglés de "punking") que es por lo común responsable de defectos de color de los productos a base de fibras minerales. Propone preparar un prepolímero fenólico modificado de bajo peso molecular en tres etapas que consisten en combinar un condensado fenol-formaldehído de bajo peso molecular, consistente fundamentalmente en fenoles polihidroximetílicos, con un compuesto de boro hidrosoluble tal como ácido bórico hasta un pH ácido del orden de 2, después en ajustar el pH de la mezcla a un valor del orden de 7 a 9 con una base tal como hidróxido amónico, y finalmente en añadir un compuesto nitrogenado difuncional tal como urea.

El documento US-A-5 032 431 divulga la utilización de un borato hidrosoluble para mejorar la resistencia a la humedad de composiciones a base de resina fenólica endurecidas en medio alcalino, utilizadas en la fabricación de materiales aislantes de color oscuro a base de fibra de vidrio. El borato, tal como metaborato de litio, de sodio o de potasio, se puede añadir simplemente al resol fenólico alcalino de pH superior a 8,5 o bien fabricarse *in situ* por reacción de ácido bórico con el hidróxido alcalino adecuado en cantidad suficiente para que el pH de la composición permanezca superior a 8,5.

Si las resinas y composiciones de encolado preparadas de la manera expuesta anteriormente ofrecen un compromiso bastante satisfactorio entre el contenido de alcohol y formaldehído libres y la capacidad de dilución, se desea siempre mejorar ese buen resultado. El objetivo de la invención es suministrar una resina para composición de encolado que presente un contenido muy bajo de compuestos orgánicos volátiles contaminantes, no solamente fenol y formaldehído, sino también derivados orgánicos volátiles tales como monohidroximetilfenoles, que sea diluyible y preferentemente estable en el almacenamiento durante una duración al menos igual a la de las resinas actualmente conocidas, y que sea además de preparación fácil.

La presente invención se basa en el descubrimiento inesperado de que es posible preparar una composición resínica diluyible y estable a partir de un resol fenólico muy condensado, cuya capacidad de dilución en medio básico puede ser relativamente débil y que precipita en general en medio ácido sulfúrico. Por consiguiente la invención permite preparar resinas fenólicas poco contaminantes por la vía que consiste en llevar la reacción de condensación hacia productos de peso molecular elevado, resolviendo el problema de utilización de la resina en la línea de fabricación.

En este aspecto la invención tiene por primer objetivo una composición resínica a base de un resol fenol-formaldehído modificado por urea que tiene una relación molar formaldehído/fenol del orden de 2 a 5, que presenta un porcentaje de formaldehído libre inferior o igual a 3% (en peso con relación al peso total de la composición), un porcentaje de fenol libre inferior o igual a 0,5% y una capacidad de dilución medida a 20°C al menos igual a 1000%, caracterizada porque contiene un resol sobrecondensado obtenido por condensación en medio básico de fenol, de formaldehído y eventualmente urea hasta que el producto de condensación tenga una capacidad de dilución en agua a pH 9 inferior o igual a 2000%, e inferior a 500% después de neutralización por ácido sulfúrico, bajo una forma neutralizada por ácido bórico o un borato equivalente, por ácido sulfámico o un sulfamato equivalente, o por un sistema que comprende un ácido y un emulsionante.

La invención permite convenientemente suministrar composiciones resínicas estables que presentan una capacidad de dilución en agua a 20°C superior o igual a 1000% durante al menos 3 semanas de almacenamiento a 12°C, incluso cuando ellas contienen un producto de neutralización del resol sobrecondensado.

En la presente invención los resoles fenol-formaldehído se pueden modificar por la urea de la manera conocida, por reacción en caliente, en particular como se describe en el documento EP-A-0 148 050, o reacción en frío tras un eventual periodo de reposo a temperatura ambiente del producto de condensación fenol-formaldehído.

En la presente descripción la expresión "resol sobrecondensado" indica un resol caracterizado, al final de la etapa de condensación fenol-formaldehído y eventualmente urea, por una proporción relativamente elevada de oligómeros grandes que contienen al menos tres núcleos intercondensados, y por un peso molecular medio elevado, por ejemplo, pero de manera no limitativa, superior o igual a 500. Ese resol se obtiene aumentando la duración y/o la temperatura de reacción con relación a las resinas clásicas, por tanto el grado de condensación, de manera que se asegure una

conversión casi cuantitativa del fenol inicial sobrepasando la fase de la monocondensación en monohidroximetilfenoles. Contiene, por tanto, una proporción muy pequeña de fenol libre y compuestos fenólicos volátiles susceptibles de contaminar la atmósfera del sitio de utilización.

5 La gran proporción de especies de alto peso molecular relativamente hidrófobas en el resol se traduce por una capacidad de dilución relativamente débil de la resina.

10 El carácter sobrecondensado de los resoles utilizables de acuerdo con la invención se expresa por la capacidad de dilución de la mezcla básica (a pH alrededor de 9) al final de la reacción entre fenol, formaldehído y eventualmente urea, que es inferior o igual a 2000%, para una mezcla de reacción cuyo extracto seco es en particular del orden de 40 a 60% en peso.

15 La invención utiliza convenientemente resoles muy condensados de capacidad de dilución inferior o igual a 1500%, o incluso a 1000%, en particular del orden de 400 a 900%.

15 Convenientemente la invención permite alcanzar un porcentaje de fenol libre inferior o igual a 0,2%, e incluso 0,1% o menos.

20 En general un resol sobrecondensado tiene una capacidad de dilución muy débil, en particular inferior a 500%, incluso nula, cuando se neutraliza por ácido sulfúrico. Se puede observar una precipitación desde que el pH alcanza un valor del orden de 8 a 8,5.

25 El resol se utiliza en forma neutralizada en la composición resínica para evitar que los condensados ureaformaldehído liberen los monómeros libres.

En una primera variante, la invención propone neutralizar el resol con ácido bórico o un borato equivalente, en particular borato amónico, metaborato sódico, tetraborato sódico, poliboratos de aminoalcohol... En efecto se ha descubierto por los inventores que de manera sorprendente el ácido bórico utilizado como agente neutralizante de un resol fenólico sobrecondensado modifica el resol de tal manera que su capacidad de dilución es más elevada en el medio neutralizado así obtenido que en un medio obtenido con ácido sulfúrico. El producto de neutralización por ácido bórico de un tal resol tiene en general una capacidad de dilución a 20°C de al menos igual a 1000%, muy frecuente del orden de 2000% o más.

35 Sin querer estar ligado a una teoría científica cualquiera, se supone que el ácido bórico forma con los condensados fenol-formaldehído complejos borato polares que proporcionan a las cadenas moleculares un carácter hidrófilo fuerte que favorece la solubilidad en medio acuoso.

40 En un modo de realización preferido, la composición resínica a base de resol neutralizado con ácido bórico es sensiblemente neutra, con un pH del orden de 7 a 8.

45 Sin embargo puede ser también básica, con un pH por ejemplo del orden de 8 a 10, en particular de 8,5 a 10, cuando la neutralización del resol se efectúa con ácido bórico en disolución alcalina, en particular amoniaca. De modo sorprendente se ha constatado que el resol muy condensado modificado por ácido bórico es estable en medio básico.

50 Todas esas composiciones, cualquiera que sea su pH, que contienen un producto de neutralización por ácido bórico, presentan una capacidad de dilución en agua a 20°C superior o igual a 1000% durante al menos 3 semanas de almacenamiento a 12°C.

55 En una segunda variante, la invención propone neutralizar el resol con ácido sulfámico o un sulfamato equivalente. Se ha descubierto también de manera sorprendente por los inventores que el ácido sulfámico, utilizado como agente neutralizante de un resol fenólico sobrecondensado, modifica el resol de tal manera que su capacidad de dilución es más elevada en el medio neutralizado así obtenido que en el medio obtenido con ácido sulfúrico. El producto de neutralización por ácido sulfámico de un tal resol tiene en general una capacidad de dilución a 20°C de al menos igual a 1000%, muy frecuentemente del orden de 2000% o más.

La composición resínica a base de resol neutralizado con ácido sulfámico es en general sensiblemente neutro, con un pH del orden de 7 a 8.

60 Ella presenta una capacidad de dilución en agua a 20°C superior o igual a 1000% durante al menos 3 semanas de almacenamiento a 12°C.

65 En otra variante, la composición resínica contiene un producto de neutralización con un ácido cualquiera, pero contiene también un emulsionante tal

como una goma y/o un tensioactivo aniónico, en particular las gomas guar y ghatti, o eventualmente caseína.

ES 2 285 781 T3

Preferentemente, cuando se utilizan los ácidos fuertes corrientes el producto de neutralización del resol se obtiene en presencia del emulsionante.

5 El ácido utilizado se puede elegir entre todos los ácidos fuertes conocidos en sí tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, pero también ácido bórico o un borato, ácido sulfámico o un sulfamato.

La composición tiene convenientemente un pH del orden de 7 a 8, en particular 7,2 a 7,6.

10 Ella se presenta en forma de una emulsión. La cantidad de emulsionante utilizada depende de su naturaleza y se determina fácilmente por el experto en la técnica. A título indicativo, esta cantidad puede ser de 1 a 10 partes en peso de emulsionante por 100 partes en peso de materia seca en el resol.

15 Como en las variantes precedentes, una tal composición es estable y mantiene una capacidad de dilución medida a 20°C de al menos 1000% después de 3 semanas de almacenamiento a 12°C.

20 En otro modo de realización, no se neutraliza el resol justo después de su preparación. En efecto, como se pretende alcanzar un grado de condensación lo más elevado posible para limitar las emisiones de contaminantes, no hay una necesidad absoluta de desactivar rápidamente el catalizador básico. En ese modo de realización la composición resínica de acuerdo con la invención contiene un resol fenol-formaldehído-urea no neutralizado. El pH de una tal composición es generalmente del orden de 8,5 a 10.

25 La invención tiene por tanto en particular por objetivo una composición resínica que contiene un resol sobrecondensado cuya capacidad de dilución a pH 9 es inferior o igual a 2000%, en particular del orden de 1000 a 2000%, no neutralizado por mezcla extemporánea con un reactivo de neutralización.

30 Esta composición es estable durante el almacenamiento y utilizable como premezcla que puede completarse en el último momento en el lugar de utilización por mezcla extemporánea con los ingredientes necesarios para la formulación del encolado.

35 Entre esos ingredientes se añadirá en particular un reactivo de neutralización porque ciertamente siempre se desea, con una finalidad de antipolución, que la resina en el momento de la aplicación del encolado y/o del paso en estufa esté en forma neutralizada.

35 Ese reactivo de neutralización se elige entre ácido bórico o un borato equivalente, ácido sulfámico o un sulfamato equivalente, y un sistema que comprende un emulsionante y un ácido, como se ha descrito anteriormente.

40 La invención tiene también como objetivo un procedimiento de preparación de una composición resínica tal como la anterior. Ese procedimiento comprende una etapa característica de sobrecondensación que consiste en hacer reaccionar en medio básico fenol, formaldehído y eventualmente urea hasta que el producto tenga una capacidad de dilución en agua a pH 9 inferior o igual a 2000%, en particular 1500%, incluso 1000%, seguida de una etapa de neutralización.

45 El pH inicial (antes de la neutralización) del resol obtenido en medio básico es generalmente del orden de 8,5 a 10, en particular de 9 a 9,5.

50 En la etapa de sobrecondensación se hace reaccionar fenol y formaldehído en presencia de un catalizador básico, siendo la relación formaldehído/fenol del orden de 2 a 5, preferentemente de 2,5 a 4, en particular de 2,8 a 3,6. El catalizador básico conocido en sí, en particular sosa, potasa, cal o barita, o un catalizador amónico, se utiliza en general en cantidad correspondiente de 6 a 20 mol de equivalentes hidroxilo OH- por 100 mol de fenol inicial.

55 Convenientemente esta reacción se conduce hasta la obtención de un porcentaje de conversión del fenol igual o superior a 98%, preferentemente 99%, muy en particular del orden de al menos 99,3 a 99,5%.

60 En una primera variante se ponen los monómeros en presencia de un catalizador de polimerización básica, preferentemente a una temperatura comprendida entre alrededor de 20 y 60°C, y se les lleva a una temperatura de reacción comprendida entre alrededor de 50 y 80°C, preferentemente a alrededor de 70°C, hasta el porcentaje de conversión deseado. Convenientemente se mantiene esta temperatura de reacción durante 100 a 200 minutos, preferentemente alrededor de 130 a 160 minutos. Ese calentamiento prolongado permite alcanzar la sobrecondensación de la resina con formación de especies de alto peso molecular que contienen una mayor proporción de oligómeros grandes con tres núcleos fenólicos intercondensados y más. Se enfriá después la mezcla a una temperatura de 20 a 30°C.

65 En una segunda variante se ponen los monómeros en presencia de un catalizador de polimerización básica preferentemente a una temperatura comprendida entre alrededor de 20 y 60°C, y se les lleva a una primera temperatura de reacción comprendida entre alrededor de 50 y 80°C, preferentemente alrededor de 70°C, después se eleva la temperatura de la mezcla a una segunda temperatura de reacción comprendida entre 70 y 90°C, preferentemente a 85°C, hasta el porcentaje de conversión deseado. Ese segundo nivel de calentamiento se destina a realizar una sobrecondensación de la resina con formación de especies de alto peso molecular que contienen una mayor proporción de oligómeros grandes con tres núcleos fenólicos intercondensados y más.

ES 2 285 781 T3

Convenientemente la duración de la reacción a la primera temperatura es de 50 a 80 minutos, y la duración de la reacción a la segunda temperatura es de 30 a 60 minutos. Se enfriá despues la mezcla a una temperatura de 20 a 30°C.

5 De manera general, se pueden introducir también uno o varios monómeros de condensación de manera continua en la mezcla de reacción.

10 La preparación de la composición resínica de acuerdo con la invención comprende además la modificación del resol por la urea. En una primera forma de modificación la urea se lleva a condensarse con los monómeros de la mezcla de reacción en caliente. Convenientemente la urea se introduce en el medio de reacción en el curso de la fase de enfriamiento, en particular desde el principio del enfriamiento. Se puede añadir ella también después del enfriamiento completo de la mezcla de reacción, eventualmente después de un cierto período de almacenamiento a temperatura ambiente o inferior. Se puede añadir ella incluso, preferentemente en frío, después de la etapa de neutralización.

15 La etapa de neutralización puede tener lugar justo después de la etapa de sobrecondensación (sobre la mezcla enfriada), o bien después de una etapa de almacenamiento durante un período determinado siguiente a la etapa de sobrecondensación. Puede tener lugar en particular justo antes de la formulación del encolado.

20 Consiste en añadir un ácido a la mezcla de reacción enfriada a temperatura ambiente en cantidad suficiente para bajar el pH a un valor de 7 a 8. El ácido se introduce convenientemente en la proporción de 0,88 a 0,92 mol de ácido por mol de equivalentes hidroxilo OH⁻ aportados por el catalizador básico.

25 En el caso del ácido bórico se utiliza preferentemente ácido bórico en disolución acuosa con valoración preferentemente de 3 a 20% en peso de ácido bórico. Las disoluciones de gran concentración en ácido bórico contienen en general una base, tal como el amoníaco, destinada a aumentar la solubilidad del ácido bórico. La cantidad de ácido bórico a introducir se calcula siempre para neutralizar el catalizador básico, pero el pH final es entonces más elevado, del orden de 8,5 a 10.

30 En el caso del ácido sulfámico se utiliza convenientemente ácido sulfámico en disolución acuosa con valoración preferentemente de 10 a 20% en peso de ácido sulfámico o de un sulfamato. También se puede utilizar ácido sulfámico o sulfamato en forma sólida a disolver en el resol.

35 Al final de la neutralización con ácido bórico o sulfámico el resol ve aumentada su capacidad de dilución en agua con respecto a la de en el medio básico inicial. Este efecto ventajoso no está además limitado a la neutralización de un resol sobrecondensado, sino que se puede observar de modo general con cualquier resina fenólica convencional. Si con esas resinas es difícil observar el aumento de la capacidad de dilución cuando se pasa del medio básico al medio ácido, porque la capacidad de dilución inicial es ya elevada, la neutralización con ácido bórico o sulfámico tiene por efecto aumentar la estabilidad de la resina en el tiempo. Cuando el resol se neutraliza por uno de esos ácidos, la composición resínica guarda durante más tiempo un nivel de capacidad de dilución deseado que cuando el resol se neutraliza por ácido sulfúrico.

40 En este aspecto la invención tiene también por objetivo un procedimiento para mejorar la capacidad de dilución de un resol fenólico, en particular de un resol de capacidad de dilución en agua a pH 9 inferior o igual a 2000%, caracterizado porque comprende una etapa que consiste en neutralizar el resol con ácido bórico (o borato equivalente) o sulfámico (o sulfamato equivalente).

45 En otro modo de realización se añade a la vez un ácido y un emulsionante en el curso de la etapa de neutralización. Preferentemente, cuando se trata de un ácido fuerte tradicional se añade en primer lugar el emulsionante particularmente en disolución acuosa, después el ácido para realizar la neutralización en presencia del emulsionante.

50 Las composiciones resínicas diluyibles y estables de acuerdo con la invención se pueden utilizar convenientemente en una composición de encolado para producto a base de lana mineral, poco contaminante, que tiene además una gran aptitud para la pulverización.

55 La invención tiene aún por objetivo una composición de encolado para producto a base de lana mineral que comprende una composición resínica tal como la descrita anteriormente, eventualmente urea suplementaria y eventualmente aditivos de encolado, siendo las proporciones en peso de la resina y de la urea preferentemente de 50:50 a 90:10.

60 De modo general, una composición típica de encolado puede comprender los aditivos siguientes por 100 partes en peso de materia seca de resina y de urea:

5	sulfato amónico	0 a 5, convenientemente 3
10	silano, en particular aminosilano	0 a 2
15	aceite mineral	0 a 20
20	amoníaco al 20 %	0 a 20, convenientemente 3 a 12

Se puede introducir amoníaco en la composición resínica en caliente a lo largo de la síntesis, o bien en frío en premezcla después de condensación, o bien durante la formulación del encolado, o aún en varias fases de la fabricación de la composición.

Otras ventajas y particularidades de la invención se advertirán de los ejemplos siguientes, no limitativos.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la neutralización por ácido bórico de un resol sobrecondensado.

En un reactor agitado y calentado a 45°C se introducen 66,2 kg de fenol (703 mol) y 159,7 kg de una disolución acuosa al 37% en peso de formaldehído. Esto corresponde a una relación molecular formaldehído/fenol = 2,8.

Mientras se mantiene la temperatura a 45°C se añaden durante 30 minutos, fracción por fracción, 7,03 kg de hidróxido sódico en disolución al 47% (o sea 82,6 mol de NaOH).

Al final de la adición de la sosa se aumenta la temperatura de mezcla a 70°C durante 30 minutos. Se mantiene la agitación a esta temperatura durante 60 minutos.

Se aumenta entonces la temperatura de la mezcla a 85°C durante 15 minutos y se mantiene esta temperatura durante 45 minutos. Ese segundo nivel de calentamiento está destinado a realizar una sobrecondensación de la resina con formación de especies de alto peso molecular que contienen una mayor proporción de oligómeros grandes con tres núcleos fenólicos intercondensados y más. El porcentaje de transformación del fenol al final de esta sobrecondensación es de 99,3%.

Se comienza entonces a enfriar el reactor y se añade al mismo tiempo 24,6 kg de urea en granos, durante un tiempo de 20 minutos. La temperatura es entonces de 60°C y se prosigue el enfriamiento durante 40 minutos hasta 25°C.

El resol obtenido tiene un pH de 9,2 y una capacidad de dilución en agua a ese pH de 800%.

Se neutraliza entonces el resol con 154 kg de una disolución de ácido bórico al 3% en agua (o sea 74,8 mol de H₃BO₃).

Se obtiene finalmente un resol de pH 7,2 que contiene 30,4% en peso de materia seca, menos de 0,5% en peso de formol libre en peso con relación al peso total de resol modificado, y 0,1% de fenol libre. Su capacidad de dilución es superior a 2000% y el resto después de 3 semanas de almacenamiento a 12°C.

Por comparación, el mismo resol modificado por la urea, pero neutralizado por ácido sulfúrico al 25%, precipita cuando el pH se hace inferior a 8,6.

Ejemplo 2

En este ejemplo se prepara un resol fenólico aún más condensado llevando más lejos la segunda etapa de calentamiento.

En el mismo tipo de reactor agitado y calentado a 45°C se introducen 54,07 kg de fenol (575 mol) y 162,85 kg de una disolución acuosa al 37% en peso de formaldehído. Esto corresponde a una relación molecular formaldehído/fenol = 3,5.

Mientras se mantiene la temperatura a 45°C se añaden durante 30 minutos, fracción por fracción, 5,76 kg de hidróxido sódico en disolución al 47% (o sea, 67,7 mol de NaOH).

Al final de la adición de la sosa se aumenta la temperatura de mezcla a 70°C durante 30 minutos. Se mantiene la agitación a esta temperatura durante 60 minutos.

ES 2 285 781 T3

Se aumenta entonces la temperatura de la mezcla a 85°C durante 15 minutos y se mantiene esta temperatura durante 50 minutos. El porcentaje de transformación del fenol al finalizar esta sobrecondensación es de 99,63%.

5 Se comienza entonces a enfriar el reactor y se añaden al mismo tiempo 54,1 kg de urea granulada a lo largo de 20 minutos. La temperatura es entonces de 60°C y se prosigue el enfriamiento durante 40 minutos hasta 25°C.

El resol obtenido tiene un pH de 9,3 y una capacidad de dilución en agua a ese pH de 700%.

10 Se neutraliza entonces el resol con 123,5 kg de una disolución de ácido bórico al 3% en agua (o sea, 59,9 mol de H_3BO_3).

15 Se obtiene finalmente un resol de pH 7,2 que contiene 34,3% en peso de materia seca, menos de 0,5% en peso de formol libre en peso con relación al peso total de resol modificado, y 0,05% de fenol libre. Su capacidad de dilución es superior a 2000% y el resto después de 3 semanas de almacenamiento a 12°C.

15 Por comparación, el mismo resol modificado por la urea, pero neutralizado por ácido sulfúrico al 25%, precipita cuando el pH se hace inferior a 8,6.

Ejemplo 3

20 En este ejemplo se aumenta el grado de condensación de la resina realizando un calentamiento prolongado de los monómeros a una sola temperatura.

25 En un reactor agitado y calentado a 45°C se introducen 42,37 kg de fenol (451 mol) y 127,29 kg de una disolución acuosa al 37% en peso de formaldehído. Esto corresponde a una relación molecular formaldehído/fenol = 3,5.

Mientras se mantiene la temperatura a 45°C se añaden durante 30 minutos, fracción por fracción, 5,35 kg de hidróxido sódico en disolución al 47% (o sea, 62,8 mol de NaOH).

30 Al final de la adición de la sosa se aumenta la temperatura de la mezcla a 70°C durante 30 minutos. Se mantiene la agitación a esta temperatura durante 140 minutos.

El porcentaje de transformación del fenol al final de esta sobrecondensación es de 99,44%.

35 Se comienza entonces a enfriar el reactor y se añaden al mismo tiempo 44 kg de urea granulada a lo largo de 25 minutos. La temperatura es entonces de 45°C y se prosigue el enfriamiento durante 15 minutos hasta 30°C.

El resol obtenido tiene un pH de 9,3 y una capacidad de dilución en agua a ese pH de 2000%.

40 Se neutraliza entonces el resol a 30°C con 17,65 kg de una disolución de ácido bórico al 20% en medio amoniacal, preparada añadiendo 3,53 kg de ácido bórico puro a 11,76 kg de agua a 20°C, después añadiendo poco a poco 2,36 kg de disolución de amoníaco al 17%. La cantidad de H_3BO_3 introducida es por tanto 57,1 mol que corresponde a la cantidad necesaria para neutralizar la misma cantidad de sosa inicial llevando el pH a 7,2 (sin adición de amoníaco).

45 Se enfriá después a 25°C durante 15 minutos.

Se obtiene finalmente un resol de pH 8,7 que contiene 46,4% en peso de materia seca, menos de 0,5% en peso de formol libre en peso con relación al peso total de resol modificado, y 0,1% de fenol libre. Su capacidad de dilución es superior a 2000% y permanece superior a 1000% después de 3 semanas de almacenamiento a 12°C.

50 Por comparación, el mismo resol modificado por la urea, pero neutralizado por ácido sulfúrico al 25%, tiene una capacidad de dilución muy débil inferior a 500%.

Ejemplos de aplicación

55 Los resoles de los ejemplos 1 a 3 se utilizan para preparar composiciones de encolado por dilución con 6 volúmenes de agua y adición eventual de silano y aceite. Las composiciones de encolado se utilizan para fabricar colchones de lana de vidrio en las condiciones conocidas por el experto en la técnica. El encolado se pulveriza sobre los filamentos de vidrio calientes a razón de 4% en peso de encolado con relación al peso de vidrio, y la capa recogida sobre un tapiz receptor se pasa en estufa a 280°C. Se miden las emisiones de contaminantes acumulados a nivel del dispositivo de recepción de la lana encolada y a nivel de la estufa tomando muestras de las atmósferas correspondientes por medio de borboteadores. El contenido en fenol de la muestra se mide por cromatografía en fase gaseosa; el contenido en fenol total (todos los derivados fenólicos volátiles), en formaldehído y en amoníaco se mide por colorimetría; y el contenido en compuestos orgánicos volátiles se mide mediante un COTmetro. Los resultados, expresados en kg de contaminante por tonelada de vidrio, se consignan en la tabla 1 a continuación.

ES 2 285 781 T3

Ejemplo comparativo 1

Como comparación se indican también en esa tabla las emisiones de contaminantes con una resina de la técnica anterior del tipo fenol-formaldehído-urea que tiene una relación formaldehído/fenol ≥ 4 y un contenido en fenol libre de 0,15%. Al final de la preparación la resina modificada con urea tiene una capacidad de dilución a pH 9 superior a 2000%. El encolado se prepara y se aplica como en los ejemplos de aplicación de acuerdo con la invención.

10

TABLA 1

	EJ.1	EJ. 2	EJ. 3	EJ. COMP. 1
15 fenol libre	0,21	0,04	0,14	0,15
20 fenol total	0,56	0,23	0,45	0,82
25 formaldehído	0,71	0,97	0,76	0,81
amoníaco	0,88	1,52	1,77	1,8
todos los compuestos orgánicos volátiles	2,34	2,45	2,65	3,58

30 Con los resoles de los ejemplos 1 a 3 la emisión total de compuestos orgánicos volátiles se reduce en alrededor del 30% con relación a la resina de la técnica anterior. Se advierte en particular una reducción notable de la emisión de derivados fenólicos volátiles (en particular fenol y monohidroximetilfenoles) y también formaldehído así como amoníaco.

Ejemplo comparativo 2

Con fines comparativos se ha reproducido el ejemplo 1 del documento EP-A-148 050, en el que la condensación de los monómeros no se lleva hasta la fase de la sobrecondensación.

40 Por tanto se ha hecho reaccionar formaldehído en disolución acuosa al 37% con fenol en una relación molar de 3,5 a la temperatura de 45°C bajo agitación. Se ha introducido regularmente durante 30 minutos a 45°C una disolución acuosa al 50% de sosa a razón de 6% en peso del fenol inicial, después se ha elevado la temperatura de manera regular de 45 a 70°C durante 30 minutos y se la ha mantenido a 70°C durante 71 minutos.

45 Enfriando la mezcla regularmente de 70 a 50°C durante 20 minutos se ha introducido urea en una relación molar al fenol de 1,18. Se ha continuado enfriando a la misma velocidad a 35°C.

Se ha neutralizado después el resol con ácido sulfúrico para alcanzar un pH del orden de 7,5. La capacidad de dilución del resol así neutralizado es de 2000%, señal de que se está lejos del estado de sobrecondensación.

50 Como muestra la tabla 2 siguiente, la capacidad de dilución de esta composición se viene abajo tras 2 semanas de almacenamiento.

55

60

65

ES 2 285 781 T3

TABLA 2

	Capacidad de dilución de la composición resínica a 20°C		
	EJ. COMP. 2	EJ. 3	Resina del ej. 3
Duración de almacenamiento a 12°C (días)		neutralización con ácido bórico	neutralizada con ácido sulfúrico
0	2000 %	2000 %	300 %
4	2000 %	2000 %	200 %
8	1700 %	1800 %	100 %
12	1400 %	1700 %	-
18	100 %	1550 %	-

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la neutralización de un resol sobrecondensado por ácido sulfámico.

En un reactor agitado y calentado a 45°C se introducen 193 kg de fenol y 531 kg de una disolución acuosa al 37% en peso de formaldehído. Esto corresponde a una relación molecular formaldehído/fenol = 2,5.

Mientras se mantiene la temperatura a 45°C se añaden durante 30 minutos, fracción por fracción, 24,2 kg de hidróxido sódico en disolución al 48%.

Al final de la adición de sosa se aumenta la temperatura de la mezcla a 70°C durante 30 minutos. Se mantiene la agitación a esta temperatura durante 150 minutos.

Tras enfriamiento a 25°C el resol obtenido tiene un pH de 9,1 y una capacidad de dilución en agua a ese pH de 2000%.

Se neutraliza ese resol haciéndole reaccionar con 177 kg de una disolución acuosa al 15% de ácido sulfámico. Justo después del fin de la adición de ácido sulfámico la capacidad de dilución a 20°C del resol neutralizado es de 600% solamente, pero sube por encima de 1000% tras 24 horas a temperatura ambiente. Parecería que a lo largo de esas primera 24 horas el ácido sulfámico continúa reaccionando con el resol.

Se obtiene finalmente un resol de pH 7,2 que contiene 37,4% en peso de materia seca, 4% en peso de formal libre en peso con relación al peso total de resol (no modificado), y 0,18% de fenol libre, cuya capacidad de dilución permanece superior a 1000% después de 3 semanas de almacenamiento a 12°C.

A partir de ese resol se puede preparar en función de las necesidades una composición utilizable como premezcla para formulación de un encolado. Esta preparación tiene lugar preferentemente alrededor de 24 horas antes de la formulación del encolado para utilización inmediata de este último.

Se prepara esa premezcla a temperatura ambiente añadiendo 40 partes en peso de urea por 60 partes en peso de resol neutralizado. Después de esta modificación en frío por la urea la composición resínica contiene menos de 0,5% en peso de formaldehído libre.

ES 2 285 781 T3

Se utiliza esa premezcla para preparar una composición de encolado según la formulación siguiente:

5	premezcla	100 partes en peso
10	sulfato amónico	1
10	amoníaco	3

Se miden en las condiciones indicadas anteriormente en los ejemplos de aplicación las emisiones de contaminantes acumuladas sobre la línea de fabricación de colchones de lana de vidrio (en kg de contaminante por tonelada de vidrio):

15	fenol libre	0,19
20	fenol total	0,86
25	formaldehído	0,47
30	amoníaco	1,9
35	COT	2,35

Este ejemplo muestra que este resol libera una cantidad muy reducida de compuestos orgánicos volátiles en general.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la neutralización de un resol sobrecondensado por ácido sulfúrico en presencia de un emulsio-nante.

En un reactor agitado y calentado a 45°C se introducen 61,9 kg de fenol (658 mol) y 149,6 kg de una disolución acuosa al 37% en peso de formaldehído. Esto corresponde a una relación molecular formaldehído/fenol = 2,8.

Mientras se mantiene la temperatura a 45°C se añaden durante 30 minutos, fracción por fracción, 6,5 kg de hidróxido sódico en disolución al 47% (o sea, 76,4 mol de NaOH).

Al final de la adición de sosa se aumenta la temperatura de la mezcla a 70°C durante 30 minutos. Se mantiene la agitación a esta temperatura durante 60 minutos.

Se aumenta entonces la temperatura de la mezcla a 85°C durante 15 minutos y se mantiene esta temperatura durante 45 minutos. El porcentaje de transformación del fenol al final de esta sobrecondensación es de 99,3%.

Se comienza entonces a enfriar el reactor y se añade al mismo tiempo 16,3 kg de urea granulada a lo largo de 30 minutos. La temperatura es entonces 60°C y se prosigue el enfriamiento durante 40 minutos hasta 25°C.

El resol obtenido tiene un pH de 9,3 y una capacidad de dilución en agua a ese pH de 800% (extracto seco: 46,8%).

Se añaden bajo agitación 150 kg de una disolución al 2,6% de gomas en agua (1,3 kg de goma Guar + 2,6 kg de goma Ghatti diluidas en lluvia en la cantidad de agua necesaria para obtener 2,6% de materia seca).

Se neutraliza la resina a pH 7,2 por adición de ácido sulfúrico al 25%, siempre bajo agitación.

Se forma *in situ* una emulsión estable que tiene una capacidad de dilución de al menos 1000% durante 3 semanas.

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición resínica a base de un resol fenol-formaldehído modificado por urea que tiene una relación formaldehído/fenol de 2 a 5, que presenta un porcentaje de formaldehído libre inferior o igual a 3% (en peso con relación al peso total de la composición), un porcentaje de fenol libre inferior o igual a 0,5% y una capacidad de dilución medida a 20°C de al menos igual a 1000%, **caracterizada** porque ella contiene un resol sobrecondensado, es decir, obtenido por condensación en medio básico de fenol y de formaldehído y eventualmente de urea hasta que el producto tenga una capacidad de dilución en agua a una temperatura de 20°C inferior o igual a 2000% a pH alrededor de 9, e inferior a 500% tras neutralización por ácido sulfúrico, bajo una forma neutralizada por ácido bórico o un borato equivalente, por ácido sulfámico o un sulfamato equivalente, o por un sistema que comprende un ácido y un emulsionante.
- 10 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque mantiene una capacidad de dilución a 20°C de al menos 1000% después de 3 semanas de almacenamiento a 12°C.
- 15 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque el resol sobrecondensado se obtiene por condensación de fenol, de formaldehído y eventualmente de urea, hasta que el producto tenga a pH alrededor de 9 una capacidad de dilución en agua a una temperatura de 20°C inferior o igual a 1500%, en particular a 1000%.
- 20 4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque tiene un porcentaje de fenol libre inferior o igual a 0,2%, en particular a 0,1%.
- 25 5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque tiene un pH de 7 a 10 cuando el resol se neutraliza por ácido bórico o un borato equivalente.
- 30 6. Procedimiento de preparación de una composición resínica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque comprende una etapa de sobrecondensación consistente en hacer reaccionar en medio básico fenol, formaldehído y eventualmente urea, a una temperatura comprendida entre 50 y 80°C, preferentemente 70°C, hasta que el producto tenga una capacidad de dilución en agua a una temperatura de 20°C inferior o igual a 2000%, en particular 1500%, incluso 1000% a pH alrededor de 9, e inferior a 500% tras neutralización por ácido sulfúrico, seguida de una etapa de neutralización por ácido bórico o un borato equivalente, por ácido sulfámico o un sulfamato equivalente, o por un sistema que comprende un ácido y un emulsionante, una etapa de modificación por urea posteriormente a la sobrecondensación que tiene lugar ya sea antes o después de la etapa de neutralización.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque el pH inicial del resol obtenido en medio básico es de 8,5 a 10.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, **caracterizado** porque en la etapa de sobrecondensación se hace reaccionar fenol y formaldehído en presencia de un catalizador básico en una relación molar formaldehído/fenol de 2,5 a 4.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque la sobrecondensación se conduce hasta la obtención de un porcentaje de conversión del fenol igual o superior a 98%, preferentemente 99%, muy particularmente al menos desde 99,3 a 99,5%.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado** porque se pone fenol y formaldehído en presencia del catalizador de polimerización básico preferentemente a una temperatura de 20 a 60°C, y se les hace reaccionar a la temperatura de reacción hasta el porcentaje de conversión deseado.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado** porque la duración de la reacción es de 100 a 200 minutos.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado** porque se pone fenol y formaldehído en presencia del catalizador de polimerización básico, preferentemente a una temperatura de 20 a 60°C, y se les lleva a una primera temperatura de reacción comprendida entre 50 y 80°C, después se eleva la temperatura de la mezcla a una segunda temperatura de reacción de 70 a 90°C, preferentemente 85°C, hasta el porcentaje de conversión deseado.
- 65 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado** porque la duración de la reacción a la primera temperatura de reacción es de 50 a 80 minutos, y la duración de la reacción a la segunda temperatura es de 30 a 60 minutos.
- 70 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, **caracterizado** porque en la etapa de neutralización se añade ácido en cantidad suficiente para bajar el pH a un valor de 7 a 8.
- 75 15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14, **caracterizado** porque el ácido se introduce a razón de 0,88 a 0,92 mol de ácido por mol de equivalentes hidroxilo OH⁻ aportados por el catalizador básico.

ES 2 285 781 T3

16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, **caracterizado** porque en la etapa de neutralización se utiliza ácido bórico o borato equivalente, o ácido sulfámico o sulfamato equivalente, en disolución acuosa con eventual adición de una base.

5 17. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 16, **caracterizado** porque en la etapa de neutralización se añade el emulsionante antes que el ácido.

10 18. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 17, **caracterizado** porque comprende una etapa intermedia de almacenamiento del producto de sobrecondensación en medio básico antes de la etapa de neutralización.

19. Composición de encolado para producto a base de lana mineral, que comprende una composición resínica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y eventualmente urea y/o aditivos de encolado.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65