

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 668**

51 Int. Cl.:

C09J 161/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2007** **E 07858550 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014** **EP 2079770**

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

30 Prioridad:

11.10.2006 FR 0654199

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

10.06.2014

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN ISOVER (100.0%)
18, AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 466 668 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Resina fenólica, procedimiento de preparación, composición de encolado para fibras minerales y productos resultantes

- 5 La invención se refiere a una resina fenólica destinada a entrar en la constitución de una composición de encolado para fibras minerales. Esta resina se obtiene por condensación de fenol, de formaldehído y de amina en presencia de un catalizador básico, y se caracteriza por una tasa reducida en formaldehído libre.

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

- 10 Los productos de aislamiento a base de fibras minerales se pueden formar a partir de fibras obtenidas por distintos procedimientos, por ejemplo según la técnica conocida de fibrado centrífugo interno o externo. La centrifugación consiste en introducir la materia en fusión (en general vidrio o una roca) en un dispositivo centrífugo que incluye una multitud de pequeños orificios, siendo la materia proyectada hacia la pared periférica del dispositivo bajo la acción de la fuerza centrífuga y que se escapa en forma de filamentos. A la salida del dispositivo centrífugo, los filamentos se estiran y se llevan por una corriente gaseosa que tiene una temperatura y una velocidad elevadas, hacia un órgano receptor para formar una capa de fibras.

- 15 Para garantizar el ensamblaje de las fibras entre sí y permitir a la capa tener cohesión, se proyecta sobre las fibras, a la salida del dispositivo centrífugo, una composición de encolado que contiene una resina termoendurecible. La capa de fibras revestidas del encolado se somete a un tratamiento térmico (a una temperatura superior a 100°C) con el fin de efectuar la policondensación de la resina y obtener así un producto de aislamiento térmico y/o acústico que tiene propiedades específicas, en particular, una estabilidad dimensional, una resistencia a la tracción, una recuperación de espesor después de la compresión y un color homogéneo.

La composición de encolado consta de resina que se presenta en general en forma de una solución acuosa y de aditivos tales como la urea, silanos, aceites minerales, amoníaco y sulfato de amonio, y agua. La composición de encolado, la mayoría de las veces, se pulveriza sobre las fibras.

- 25 Las propiedades de la composición de encolado dependen en gran parte de las características de la resina. Desde el punto de vista de la aplicación, es necesario que la composición de encolado presente una buena aptitud a la pulverización y se pueda depositar en la superficie de las fibras con el fin de unirlos eficazmente. La aptitud a la pulverización está directamente ligada a la capacidad que posee la resina de poder ser diluida en una gran cantidad de agua y en seguir siendo estable con el tiempo.

- 30 Se caracteriza la aptitud a la dilución por el "diluabilidad" que se define como el volumen de agua desionizada que es posible, a una temperatura dada, añadir a una unidad de volumen de la solución acuosa de resina antes de la aparición de un desorden permanente. Se considera generalmente que una resina es apta para ser utilizada como encolado cuando su diluabilidad es igual o superior al 1000%, a 20°C.

- 35 La resina debe ser también estable durante un plazo de tiempo dado antes de ser utilizada para formar la composición de encolado, dicha composición se prepara generalmente en el momento del empleo mezclando la resina y los aditivos mencionados anteriormente. En particular, la resina debe ser estable durante al menos 8 días a una temperatura del orden de 12 a 18°C.

- 40 La resina apta para ser utilizada en una composición de encolado pulverizable debe presentar una diluabilidad superior o igual al 1000%, a 20°C, durante al menos 8 días, preferentemente superior o igual al 2000% (diluabilidad infinita).

A nivel reglamentario, es necesario que la resina sea considerada como no contaminante, es decir, que contenga - y que genere durante el encolado o posteriormente - lo menos posible de compuestos considerados como que pueden perjudicar a la salud humana o al medio ambiente.

- 45 Las resinas termoendurecibles que se utilizan de forma más corriente son resinas fenólicas que pertenecen a la familia de los resoles. Además, de su buena aptitud a reticular en las condiciones térmicas antes citadas, estas resinas son muy solubles en el agua, poseen una buena afinidad para las fibras minerales, en particular, en vidrio, y son relativamente poco costosas.

- 50 Estas resinas se obtienen por condensación de fenol y formaldehído, en presencia de un catalizador básico, en una relación molar formaldehído/fenol generalmente superior a 1 de tal manera que favorezca la reacción entre el fenol y el formaldehído y que disminuya la tasa de fenol residual en la resina. El contenido residual en formaldehído y en fenol en la resina sigue siendo elevado.

Para reducir la cantidad de formaldehído residual, se conoce el hecho de añadir en la resina una cantidad suficiente de urea que reacciona con el formaldehído libre formando condensados urea-formaldehído (véase la solicitud de patente europea nº 0148050). La resina obtenida contiene condensados de fenol-formaldehído y de urea-

formaldehído, presenta una tasa de formaldehído libre y de fenol libre, expresada en peso total de líquido, inferior o igual a 3% y 0,5%, respectivamente, y tiene una diluabilidad con agua al menos igual a 1000%.

Si la cantidad de fenol residual es aceptable, en cambio la cantidad de formaldehído residual es demasiado elevada para satisfacer las dificultades reglamentarias actuales.

5 Por otra parte, se constató que la resina no es estable en las condiciones que se aplican durante el tratamiento de las fibras encoladas con el fin de obtener la reticulación de la resina para formar los productos aislantes finales. A la temperatura del tratamiento, en general superiores a 100°C en una estufa, los condensados urea-formaldehído se degradan y liberan formaldehído que aumenta las emisiones de gas indeseables a la atmósfera. El formaldehído se puede también liberar a partir del producto final, durante su utilización como aislante térmico y/o acústico.

10 En la solicitud de patente europea nº 0480778, se propuso substituir una parte de la urea por una amina que reacciona con el fenol y con el formaldehído libres según la reacción de Mannich para formar un producto de condensación que tiene una estabilidad térmica mejorada. La tasa de fenol y de formaldehído libres de esta resina es inferior o igual a 0,20% e inferior o igual a 3%, respectivamente.

15 La presente invención tiene por objeto una resina fenólica que presenta características suficientes para poder ser utilizada en una composición de encolado pulverizable y que tiene una capacidad baja para producir emisiones indeseables, en particular, que presenta una baja tasa de formaldehído libre y genera poco formaldehído durante su utilización.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de resina que no hace intervenir la urea para disminuir la tasa de formaldehído libre.

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

25 La resina líquida conforme a la invención, destinada a ser utilizada en una composición de encolado para fibras minerales, contiene esencialmente condensados de fenol-formaldehído. (P-F) y de fenol-formaldehído-amina (P-F-A). Ésta presenta una tasa de formaldehído libre inferior o igual a 0,1% en peso total de líquido.

La tasa de fenol libre de la resina es inferior o igual a 0,5% en peso total de líquido, preferentemente inferior o igual a 0,4%.

La resina presenta una diluabilidad, medida a 20°C, al menos igual a 1000%.

30 La resina es por otro lado estable térmicamente ya que está libre de condensados urea-formaldehído (U-F) conocidos por su aptitud a degradarse bajo el efecto de la temperatura. Los condensados P-F-A son por su parte estables en las condiciones antes citadas, en particular, generan poco formaldehído, en particular durante el envejecimiento del producto aislante final.

35 La amina se elige entre las aminas que pueden reaccionar con un aldehído, por ejemplo el formaldehído, y un compuesto orgánico que incluye átomos de hidrógeno activos, por ejemplo el fenol, para formar una base de Mannich. Como ejemplos de tales aminas, se pueden citar las alcanolaminas, en particular, la monoetanolamina, la dietanolamina y las aminas cíclicas, en particular, la piperidina, la piperacina y la morfolina. Se prefiere la monoetanolamina y la dietanolamina.

Según la invención, se hace seguir la reacción de condensación del fenol y del formaldehído por una reacción que consiste en condensar el fenol libre y el formaldehído libre con una amina.

40 Para obtener la resina tal como se define más arriba, la invención propone un procedimiento que consiste en hacer reaccionar fenol y formaldehído en presencia de un catalizador básico, en una relación molar formaldehído/fenol superior a 1, en enfriar la mezcla de la reacción y en introducir en dicha mezcla de la reacción, durante el enfriamiento, una amina que reacciona con el formaldehído y el fenol libres según la reacción de Mannich. La invención se caracteriza porque, a partir de la introducción de la amina, se interrumpe el enfriamiento y se mantiene la mezcla de la reacción a la temperatura de introducción durante una duración que varía de 10 a 120 minutos, y porque después del enfriamiento, se añade un ácido en cantidad suficiente para que el pH de la resina sea inferior a 7.

45 Preferentemente, se hace reaccionar el fenol y el formaldehído en una relación molar formaldehído/fenol comprendido entre 2 y 4, y ventajosamente inferior o igual a 3, hasta una tasa de conversión del fenol superior o igual a 93%, y se comienza a enfriar la mezcla de la reacción. El enfriamiento se produce en una fase de la condensación que corresponde a una resina que puede también ser diluida con agua (diluabilidad superior a 1000%).

50 Por "tasa de conversión del fenol", se entiende la tasa de fenol que haya participado en la reacción de condensación con el formaldehído con respecto al fenol de partida.

De acuerdo con la invención, la amina se añade durante el enfriamiento, de manera progresiva ya que la reacción con el fenol y con el formaldehído es exotérmica, y la temperatura en el momento de la adición de la amina se mantiene durante la duración mencionada más arriba, velando al mismo tiempo por que la diluibilidad de la resina siga siendo al menos igual a 1000%.

- 5 La introducción de la amina se efectúa desde el principio del enfriamiento, a una temperatura que puede variar de 50 a 65°C, preferentemente del orden de 60°C.

La fase de mantenimiento de la temperatura permite hacer reaccionar la amina con la casi totalidad del formaldehído presente en el medio de la reacción y por lo tanto de reducir la tasa de formaldehído libre en la resina final hasta un valor inferior o igual a 0,1%.

- 10 El mantenimiento a la temperatura mencionada anteriormente permite, por otro lado, reducir la tasa de fenol libre en la resina, en particular cuando ésta se obtiene con una relación molar formaldehído/fenol inferior a 3. La tasa de fenol libre en la resina es así inferior o igual a 0,5%.

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

- 15 En la primera fase, se hace reaccionar el formaldehído y el fenol en presencia de un catalizador básico calentando progresivamente a una temperatura comprendida entre 60 y 75°C, preferentemente a aproximadamente 70°C. La relación molar formaldehído/fenol es superior a 1, preferentemente varía de 2 a 4, y ventajosamente inferior o igual a 3.

- 20 El catalizador se puede elegir entre los catalizadores conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo la trietilamina, la cal CaO y los hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo los hidróxidos de sodio, de potasio, de calcio o de bario. Se prefiere el hidróxido de sodio.

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

- 25 En la segunda fase, la temperatura de la mezcla de la reacción que se alcanza después del calentamiento de la mezcla de la reacción (final de la primera fase) es mantenida hasta que la tasa de conversión del fenol sea al menos igual a 93%.

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

- 30 La adición de la amina tiene lugar progresivamente debido al carácter exotérmico de la reacción tal como se indica anteriormente, y se puede por ejemplo efectuar a razón de 1 a 5% en peso por minuto de la cantidad total de amina, preferentemente 2 a 4%.

La cantidad de amina, en particular de alcanolamina, se añade a razón de 0,2 a 0,7 moles de amina por mol de fenol de partida, preferentemente 0,25 a 0,5 moles.

La duración de la adición de la amina puede variar de 10 a 120 minutos, preferentemente de 20 a 100 minutos, y ventajosamente de 25 a 50 minutos.

- 35 Preferentemente, la adición de la amina se efectúa a una temperatura comprendida entre 50 y 65°C, y ventajosamente del orden de 60°C.

- 40 Después de la adición de la amina, se efectúa un intervalo de temperatura manteniendo la temperatura del fin de la introducción durante 10 a 120 minutos, preferentemente al menos 15 minutos, de tal manera que se prosiga la reacción de condensación del formaldehído y del fenol con la amina hasta una fase más avanzada y reducir también la cantidad de formaldehído y de fenol libres, debiendo la diluibilidad de la resina, medida a 20°C, ser mantenida al menos igual a 1000%.

Después de la formación de los condensados P-F-A, se enfría la mezcla de la reacción para que su temperatura alcance 20 a 25°C aproximadamente y se neutraliza con el fin de detener las reacciones de condensación.

- 45 Según la invención, la neutralización de la mezcla de la reacción se efectúa por la adición de un ácido hasta la obtención de un pH inferior a 7, preferentemente inferior a 6, ventajosamente superior a 4 y mejor aún del orden de 5. El ácido se elige entre los ácidos sulfúricos, sulfámicos, fosfóricos y bóricos. Se prefiere el ácido sulfúrico y el ácido sulfámico.

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

- 50 La composición de encolado incluye la resina fenólica según la presente invención y aditivos de encolado.

Dado que, tal como se indica anteriormente, la resina conforme a la invención presenta una tasa de formaldehído libre muy baja, inferior o igual a 0,1%, no es necesario añadir urea a la composición de encolado, excepto si se quiere controlar el tiempo de gel del encolado con el fin de evitar eventuales problemas de pregelificación.

De manera general, la composición de encolado conforme a la invención comprende los aditivos siguientes, para 100 partes de materias sólidas de resina y de urea, cuando proceda:

- 5
 - 0 a 5 partes de sulfato de amonio, generalmente menos de 3 partes,
 - 0 a 2 partes de silano, en particular de un aminosilano,
 - 0 a 20 partes de aceite, generalmente 6 a 15 partes,
 - 0 a 20 partes de amoníaco (solución a 20% en peso), generalmente menos de 12 partes.
- 10 Se recuerda brevemente el papel de los aditivos y se conoce: el sulfato de amonio sirve de catalizador de policondensación (en la estufa en caliente) después de la pulverización de la composición de encolado sobre las fibras; el silano es un agente de acoplamiento entre las fibras y la resina, y desempeña también el papel de agente anti-envejecimiento; los aceites son agentes antipolvo e hidrófobos; el amoníaco desempeña, en frío, el papel de retardador de policondensación; la urea, como ya se mencionó, actúa sobre el pregelificación del encolado.
- 15 Los ejemplos que siguen permiten ilustrar la invención sin por ello limitarla.
En los ejemplos, se utilizan los siguientes métodos de análisis:
 - la cantidad de fenol libre es medida por cromatografía en fase gaseosa que utiliza una columna de relleno (fase estacionaria: Carbowax 20 M) y un detector de ionización de llama (FID),
 - la cantidad de formaldehído libre es medida por cromatografía de alta resolución (HPLC) y reacción post
- 20 columna en las condiciones de la norma ASTM D 5910-96 modificadas en lo que la fase móvil es agua tamponada a pH 6,8, que la temperatura del horno es igual a 90°C y que la detección se efectúa a 420 nm.

EJEMPLO 1

En un reactor de 2 litros con un condensador en la parte superior y equipado de un sistema de agitación, se introducen 378 g de fenol (4 moles) y 809 g de formaldehído (10 moles) en solución acuosa a 37% (relación molar formaldehído/fenol igual a 2,5) y se calienta la mezcla a 45°C bajo agitación.

Se añaden regularmente en 30 minutos 52,7 g de sosa en solución acuosa a 50% (o sea 7% en peso con respecto al fenol), luego se eleva la temperatura progresivamente a 70°C en 30 minutos y se mantiene durante 80 minutos de tal manera que se alcance una tasa de conversión del fenol igual a 93%.

A continuación, se disminuye la temperatura a 60°C en 30 minutos y simultáneamente se introducen en la mezcla de la reacción, de manera regular, 75,3 g de monoetanolamina (1,2 moles). Se mantiene la temperatura a 60°C durante 15 minutos, se enfría la mezcla hasta 25°C aproximadamente en 30 minutos y se añade ácido sulfámico en solución a 15%, en 60 minutos, hasta que el pH sea igual a 5,0.

La resina tiene el aspecto de una composición acuosa límpida que tiene una diluabilidad al agua, a 20°C, superior a 1000% después de 8 días de almacenamiento a 14°C y después de 21 días a 8°C.

La resina presenta una tasa de formaldehído libre igual a 0,05% y una tasa de fenol libre igual a 0,2%, estando la tasa expresada en peso total de líquido.

EJEMPLO 2 (COMPARATIVO)

Preparación de una resina fenólica según el ejemplo 4 de la solicitud de patente europea nº 0480778 que hace intervenir una amina.

En el reactor del ejemplo 1, se introducen 564,66 g de fenol (6 moles) y 1217,43 g de formaldehído (15 moles) en solución acuosa a 37% (relación molar formaldehído/fenol igual a 2,3) y se calienta la mezcla a 45°C bajo agitación.

Se añaden regularmente en 30 minutos 56,47 g de sosa en solución acuosa a 50% (o sea 5% en peso con respecto al fenol), luego se eleva la temperatura progresivamente a 70°C en 30 minutos y se mantiene durante 90 minutos para alcanzar una tasa de conversión del fenol igual a 93%. A continuación, se disminuye la temperatura a 60°C en 30 minutos y simultáneamente se introducen en la mezcla de la reacción, de manera regular, 124,22 g de dietanolamina (1,2 moles). Se mantiene la temperatura a 60°C durante 15 minutos, se enfría la mezcla hasta 25°C aproximadamente en 30 minutos y se añade ácido sulfúrico en solución a 25%, en 60 minutos, hasta que el pH sea igual a 8,0-8,1.

La resina presenta una tasa de formaldehído libre igual a 1,0% y una tasa de fenol libre igual a 1,3%, estando la tasa

expresada en peso total de líquido.

EJEMPLO 3 (COMPARATIVO)

Preparación de una resina fenólica tradicional libre de urea.

5 En el reactor del ejemplo 1, se introducen 378 g de fenol (4 moles) y 857,7 g de formaldehído (12,8 moles) en solución acuosa a 45% (relación molar formaldehído/fenol igual a 3,2) y se calienta la mezcla a 45°C bajo agitación.

Se añaden regularmente en 30 minutos 45,36 g de sosa en solución acuosa a 50% (o sea 6% en peso con respecto al fenol), luego se eleva la temperatura progresivamente a 70°C en 30 minutos y se mantiene durante 90 minutos de tal manera de se alcance una tasa de conversión del fenol igual a 98%.

10 Se enfría la mezcla hasta 25°C aproximadamente en 45 minutos y se añade ácido sulfámico sólido, en 60 minutos, hasta que el pH sea igual a 7,3.

La resina presenta una diluabilidad al agua, a 20°C, superior a 1000% después de 21 días de almacenamiento a 14°C.

La resina presenta una tasa de formaldehído libre igual a 5,3% y una tasa de fenol libre igual a 0,41%, estando la tasa expresada en peso total de líquido.

15

REIVINDICACIONES

- 1.- Resina líquida, destinada a entrar en la constitución de una composición de encolado para fibras minerales, constituida esencialmente de condensados de fenol-formaldehído y de fenol-formaldehídoamina y que presenta una diluibilidad al agua, a 20°C, al menos igual a 1000%, estando dicha resina líquida libre de condensados urea-formaldehído, caracterizada por que presenta una tasa de formaldehído libre inferior o igual a 0,1% en peso total de líquido y un pH inferior a 7.
- 2.- Resina según la reivindicación 1, caracterizada por que presenta una tasa de fenol libre inferior o igual a 0,5% en peso total de líquido.
- 3.- Resina según la reivindicación 2, caracterizada por que la tasa de fenol libre es inferior o igual a 0,4%.
- 4.- Resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizada por que la amina es una alcanolamina o una amina cíclica.
- 5.- Resina según la reivindicación 4, caracterizada por que la amina es la monoetanolamina o la dietanolamina.
- 6.- Resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que presenta una tasa de formaldehído libre inferior o igual a 0,1%, una tasa de fenol inferior a 0,4% y una diluibilidad al agua superior o igual a 2000%.
- 7.- Procedimiento de preparación de una resina constituida esencialmente de condensados de fenol-formaldehído y de fenol-aldehído-amina, que no contiene condensados urea-formaldehído, que presenta una diluibilidad al agua, a 20°C, al menos igual a 1000%, y una tasa de formaldehído libre inferior o igual a 0,1% en peso total de líquido, que consiste en hacer reaccionar fenol y formaldehído en una relación molar formaldehído/fenol superior a 1, en presencia de un catalizador básico, en enfriar la mezcla de la reacción y en introducir en dicha mezcla de la reacción, durante el enfriamiento, una amina que reacciona con el formaldehído y con el fenol libres según la reacción de Mannich, caracterizada por que, a partir de la introducción de la amina, se detiene el enfriamiento y se mantiene la mezcla de la reacción a la temperatura de introducción durante una duración que varía de 10 a 120 minutos, y porque después del enfriamiento, se añade un ácido en cantidad suficiente para que el pH de la resina sea inferior a 7.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la duración de la introducción de la amina varía de 20 a 100 minutos.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que se hace reaccionar el formaldehído y el fenol en una relación molar formaldehído/fenol comprendido entre 2 y 4, preferentemente inferior a 3, y hasta una tasa de conversión del fenol superior o igual a 93%.
- 10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que la introducción de la amina se efectúa al principio del enfriamiento, a una temperatura comprendida entre 50 y 65°C, preferentemente del orden de 60°C.
- 11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que la amina es una alcanolamina o una amina cíclica.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la amina es la monoetanolamina o la dietanolamina.
- 13.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado por que la amina se añade a razón de 0,2 a 0,7 moles por mol de fenol de partida.
- 14.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizado por que el pH de la resina es inferior a 6.
- 15.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, caracterizado por que el ácido se elige entre los ácidos sulfúricos, sulfámicos, fosfóricos y bóricos.
- 16.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la duración de la introducción de la amina varía 25 a 50 minutos.
- 17.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la amina se añade a razón de 0,25 a 0,50 moles por mol de fenol inicial.
- 18.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que el pH de la resina es superior a 4.
- 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por que el pH de la resina es de aproximadamente 5.
- 20.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que el ácido se elige entre el ácido sulfúrico y el

ácido sulfámico.

21.- Composición de encolado para fibras minerales, que comprende una resina fenólica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y eventualmente urea y aditivos de encolado.

5 22.- Producto de aislamiento, en particular, térmico y/o acústico, que comprende fibras minerales encoladas con la ayuda de la composición de encolado según la reivindicación 21.

23.- Utilización de una composición de encolado según la reivindicación 21 para la fabricación de productos aislantes a base de fibras minerales.

24.- Utilización según la reivindicación 23, caracterizada por que las fibras minerales son fibras de vidrio o de roca.