

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 921 601**

51 Int. Cl.:

C08G 8/00 (2006.01)
B27N 1/00 (2006.01)
B29C 43/00 (2006.01)
C08G 12/00 (2006.01)
C08L 1/00 (2006.01)
C09J 179/02 (2006.01)
C08L 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2013 PCT/EP2013/075378**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14086777**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2013 E 13799065 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2022 EP 2928936**

54 Título: **Aglutinante**

30 Prioridad:

05.12.2012 GB 201221873

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

30.08.2022

73 Titular/es:

KNAUF INSULATION SPRL (50.0%)
Rue de Maestricht 95
4600 Visé, BE y
KNAUF INSULATION, LLC (50.0%)

72 Inventor/es:

PACOREL, BÉNÉDICTE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 921 601 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

Aglutinante

- 5 La presente divulgación se refiere a composiciones de aglutinante con un componente de amina mejorado y a un método de fabricación de un conjunto de material unido mediante dichas composiciones de aglutinante.

10 Generalmente, los aglutinantes son útiles en la fabricación de artículos ya que son capaces de consolidar material sin ensamblar o ligeramente ensamblado. Por ejemplo, los aglutinantes permiten la unión de dos o más superficies. En particular, los aglutinantes se pueden usar para producir productos que comprenden fibras consolidadas. Los aglutinantes termoendurecibles pueden caracterizarse por su transformación en materiales insolubles e infusibles por medio de una acción térmica o catalítica. Los ejemplos de un aglutinante termoendurecible incluyen diversos materiales de fenol-aldehído, urea-aldehído, melamina-aldehído y otros materiales de polimerización por condensación como resinas de furano y poliuretano. Las composiciones de aglutinante que contienen fenol-aldehído, resorcinol-aldehído, fenol/aldehído/urea, fenol/melamina/aldehído y similares se usan ampliamente para la unión de fibras, textiles, plásticos, cauchos y muchos otros materiales.

20 Las industrias de la lana mineral y de los tableros de fibras han utilizado históricamente un aglutinante de fenol-formaldehído para unir fibras. Los aglutinantes de tipo fenol-formaldehído proporcionan propiedades adecuadas a los productos finales; sin embargo, las consideraciones medioambientales han motivado el desarrollo de aglutinantes alternativos. Un aglutinante alternativo de este tipo es un aglutinante a base de carbohidratos derivados de la reacción de un carbohidrato y un ácido multiprótico, por ejemplo, el de la solicitud de patente en EE. UU. publicada con el n.º 2007/0027283 y la solicitud de patente PCT publicada WO2009/019235. Otro aglutinante alternativo son los productos de esterificación de la reacción de un ácido policarboxílico y un poliol, por ejemplo, el de la solicitud de patente en EE. UU. publicada con el n.º 2005/0202224. Debido a que estos aglutinantes no utilizan formaldehído como reactivo, se han denominado colectivamente aglutinantes sin formaldehído.

30 Un área de desarrollo actual es encontrar un sustituto de los aglutinantes de tipo fenol-formaldehído en toda la gama de productos del sector de la construcción y la automoción (por ejemplo, aislamiento de fibra de vidrio, tableros de partículas, paneles de oficina y aislamiento acústico). En particular, los aglutinantes sin formaldehído previamente desarrollados pueden no poseer todas las propiedades deseadas para todos los productos de este sector. Por ejemplo, los aglutinantes a base de ácido acrílico y poli(alcohol vinílico) han mostrado características de rendimiento prometedoras. Sin embargo, estos son relativamente más caros que los aglutinantes de fenol-formaldehído, proceden esencialmente de recursos basados en el petróleo y tienen tendencia a presentar velocidades de reacción más bajas en comparación con las composiciones de aglutinante a base de fenol-formaldehído (que requieren tiempos de curado prolongados o temperaturas de curado más elevadas).

40 Las composiciones de aglutinante a base de carbohidratos están fabricadas con precursores relativamente económicos y proceden principalmente de fuentes renovables. Sin embargo, estos aglutinantes también requieren condiciones de reacción para el curado que son sustancialmente distintas a las condiciones en las que se cura el sistema de aglutinante de fenol-formaldehído convencional.

45 Específicamente, una alternativa versátil a los aglutinantes de fenol-formaldehído anteriormente mencionados es el uso de aglutinantes de poliamina de carbohidrato que son aglutinantes poliméricos obtenidos mediante la reacción de carbohidratos con poliaminas que tienen al menos un grupo amina primario. Estos aglutinantes de poliamina de carbohidrato son sustitutos eficaces de los aglutinantes de fenol-formaldehído, puesto que poseen características de unión similares o superiores y son altamente compatibles con los procedimientos establecidos.

50 Normalmente, los aglutinantes de poliamina de carbohidrato se preparan en forma de solución, tal como una solución acuosa, y se aplican posteriormente sobre el material ligeramente ensamblado que se va a unir. A continuación, tal material ligeramente ensamblado humedecido, por ejemplo, se trata térmicamente para curar el aglutinante de poliamina de carbohidrato.

55 El documento DE4308089A1 divulga una resina que contiene una poliamina, un azúcar y uno o más componentes del grupo formado por derivados de ácidos dicarboxílicos, aldehídos que tienen dos o más átomos de carbono y epóxidos. El documento WO01/74555A1 se refiere a composiciones plásticas compostables y degradables. El documento EP2386605A1 divulga composiciones de aglutinante acuosas que comprenden diaminas diprimarias, tales como lisina, poli(aminas primarias), tales como poliaminas que tienen un peso molecular promedio en peso de 5000 o menos, preferentemente de 3800 o menos o, más preferentemente, de 2500 o menos, por ejemplo, polietileniminas, y azúcares reductores seleccionados de monosacáridos y disacáridos reductores, sus estereoisómeros o isómeros ópticos, naturales o sintéticos, monosacáridos y disacáridos reductores sustituidos con hidroxilo, halo, alquilo, alcoxi o carbonilo, y formas deshidratadas de monosacáridos y disacáridos reductores. El documento EP2386394A1 divulga composiciones de aglutinante acuosas que comprenden (i) una o más diaminas diprimarias, tales como lisina, poli(aminas primarias), tales como poliaminas que tienen un peso molecular promedio en peso de 5000 o menos, preferentemente de 3800 o menos o, más preferentemente, de 2500 o menos, por ejemplo, polietileniminas, y (ii) uno o más azúcares reductores de 5 átomos de carbono seleccionados de monosacáridos y disacáridos reductores de 5

átomos de carbono, sus estereoisómeros o isómeros ópticos, naturales o sintéticos, monosacáridos y disacáridos reductores de 5 átomos de carbono sustituidos con hidroxilo, halo, alquilo, alcoxi o carbonilo, y formas deshidratadas de monosacáridos y disacáridos reductores de 5 átomos de carbono. El documento WO03/072637A1 divulga composiciones de polímeros modificados con carbohidratos, tal como polietilenimina modificada con restos ciclodextrina, para transportar fármacos y otros agentes activos, tales como ácidos nucleicos.

No obstante, las composiciones de aglutinante actualmente disponibles están relacionadas a veces con inconvenientes tales como velocidades de reacción/curado potencialmente bajas y una fuerza de unión interna y/o una vida útil no satisfactorias de los productos obtenidos utilizando las composiciones de aglutinante anteriores y, por tanto, todavía hay mucho espacio de mejora de dichas composiciones de aglutinante.

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas. Cualquier divulgación que quede fuera del alcance de dichas reivindicaciones está destinada únicamente a fines ilustrativos, así como a fines comparativos. Por consiguiente, el problema técnico que subyace a la presente divulgación es proporcionar composiciones de aglutinante que muestren propiedades mejoradas tales como excelentes velocidades de curado, una vida útil más larga y una fuerza de unión interna mejorada de los productos obtenidos utilizando las composiciones de aglutinante.

Con el fin de resolver el problema técnico anterior, como primer aspecto, la presente divulgación proporciona una composición de aglutinante que comprende un producto polimérico de al menos un componente de carbohidrato y al menos un componente de amina, en donde al menos un componente de amina comprende una polietilenimina.

De acuerdo con la presente divulgación, la expresión "composición de aglutinante" no está particularmente limitada y generalmente incluye cualquier producto polimérico de un componente de carbohidrato y un componente de amina específico de la presente divulgación, que se puede usar como aglutinante, por ejemplo, para unir material ligeramente ensamblado, bien como tal o bien tras una modificación adicional.

De acuerdo con la presente invención, el al menos un componente de amina comprende una polietilenimina. La polietilenimina puede ser una polietilenimina lineal, es decir, una polietilenimina que tiene solamente dos grupos amino primarios en los extremos de la cadena polimérica a la vez que tiene grupos amino secundarios dentro de la cadena, o una polietilenimina ramificada que tiene una mezcla de grupos amino primarios, secundarios y terciarios. De acuerdo con la presente invención, la polietilenimina es una polietilenimina ramificada. Una ventaja de las polietileniminas ramificadas es que generalmente son solubles en agua.

El peso molecular promedio de la polietilenimina de la presente divulgación no está particularmente limitado. Sin embargo, el peso molecular promedio está preferentemente en el intervalo de 500 g/mol a 1 000 000 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 5000 g/mol a 900 000 g/mol y, lo más preferentemente, en el intervalo de 25 000 g/mol a 800 000 g/mol. Si el peso molecular promedio de la polietilenimina es demasiado elevado, pueden surgir problemas con respecto a la viscosidad de la solución. El peso molecular promedio se puede determinar mediante un método de GPC conocido por los expertos en la técnica.

De acuerdo con una realización preferente de la presente divulgación, la polietilenimina tiene una proporción de grupos amino primarios con respecto a los grupos amino secundarios + terciarios en el intervalo de 1:2 a 1:1, más preferentemente en el intervalo de 1:1,9 a 1:1,2 y, lo más preferentemente, en el intervalo de 1:1,8 a 1:1,4. En este contexto, la expresión "grupos amino secundarios + terciarios" se refiere a la cantidad total de grupos amino secundarios y terciarios. Si la proporción de grupos amino primarios con respecto a los grupos amino secundarios + terciarios está en los intervalos anteriores, se pueden conseguir velocidades de curado/reacción elevadas. La proporción anterior se puede determinar mediante un método de RMN ¹³C conocido por los expertos en la técnica.

Preferentemente, la polietilenimina tiene una proporción de grupos amino primarios con respecto a los grupos amino secundarios y a los grupos amino terciarios en el intervalo de 1:1,1:0,7 a 1:0,9:0,5, ya que se pueden conseguir velocidades de curado/reacción elevadas si la proporción anterior está en este intervalo. La proporción anterior se puede determinar mediante un método de RMN ¹³C conocido por los expertos en la técnica.

De acuerdo con una realización preferente, la polietilenimina tiene una viscosidad en agua a una concentración del 50 % en peso a 25 °C de 100 mPa.s a 50 000 mPa.s, más preferentemente de 1000 mPa.s a 40 000 mPa.s, aún más preferentemente de 5000 mPa.s a 30 000 mPa.s y, lo más preferentemente, de 11 000 mPa.s a 25 000 mPa.s. Si la viscosidad de la polietilenimina está por debajo o por encima de estos valores, pueden surgir problemas con respecto a la manipulación y/o la velocidad de reacción de la composición de aglutinante. La viscosidad en la presente divulgación se determina de acuerdo con la norma SO 2555.

De acuerdo con la presente divulgación, la expresión "componente de carbohidrato" no está específicamente limitada y generalmente incluye cualquier compuesto de carbohidrato que sea capaz de reaccionar con un componente de amina.

La cantidad del componente de carbohidrato utilizado en la composición de aglutinante de la presente divulgación no está específicamente limitada e incluye intervalos (basados en la cantidad total de la composición de aglutinante) del

1 al 99 % en peso, del 1 al 90 % en peso, del 1 al 80 % en peso, del 1 al 70 % en peso, del 1 al 60 % en peso, del 1 al 50 % en peso, del 1 al 40 % en peso, del 1 al 30 % en peso, del 1 al 20 % en peso y del 1 al 10 % en peso. Otros intervalos específicos incluyen del 20 al 95 % en peso, del 30 al 95 % en peso, del 35 al 95 % en peso, del 40 al 95 % en peso, del 45 al 95 % en peso, del 50 al 95 % en peso y del 60 al 95 % en peso.

5 De acuerdo con una realización de la composición de aglutinante definida anteriormente, el al menos un componente de carbohidrato se selecciona del grupo que consiste en monosacáridos, disacáridos, polisacáridos o un producto de reacción de estos.

10 En la presente invención, el componente de carbohidrato es un azúcar reductor. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "azúcar reductor" indica uno o más azúcares que contienen grupos aldehído o que se pueden isomerizar, es decir, tautomerizar, para contener grupos aldehídos, grupos que pueden oxidarse con, por ejemplo, iones de Cu para proporcionar ácidos carboxílicos. De acuerdo con la presente divulgación, cualquier componente de carbohidrato puede estar opcionalmente sustituido, tal como con hidroxilo, halo, alquilo, alcoxi y similares. En cualquiera
15 de tales componentes de carbohidrato, puede haber presente uno o más centros quirales y ambos isómeros ópticos posibles en cada centro quiral están incluidos en la divulgación que se describe en el presente documento. Además, se entenderá también que diversas mezclas, que incluyen mezclas racémicas y otras mezclas diastereoméricas de los diversos isómeros ópticos de cualquiera de tales componentes de carbohidrato, así como diversos isómeros geométricos de estos, se pueden usar en una o más realizaciones descritas en el presente documento.

20 Asimismo, aunque los azúcares no reductores, por ejemplo, la sacarosa, pueden no ser preferentes, pueden ser, sin embargo, útiles dentro del alcance de la presente divulgación mediante conversión *in situ* en un azúcar reductor. Además, también se entiende que un monosacárido, un disacárido o un polisacárido se pueden hacer reaccionar parcialmente con un precursor para formar un producto de reacción de carbohidrato. En la medida en que el producto
25 de reacción de carbohidrato procede de un monosacárido, un disacárido o un polisacárido y mantiene una reactividad similar a la del componente de amina para formar productos de reacción similares a los de un monosacárido, un disacárido o un polisacárido con un componente que amina, el producto de reacción de carbohidrato se encuentra dentro del alcance del término "componente de carbohidrato".

30 Preferentemente, cualquier componente de carbohidrato debe ser suficientemente no volátil para maximizar su capacidad de permanecer disponible para la reacción con el componente de amina. El componente de carbohidrato puede ser un monosacárido en su forma aldosa o cetosa, que incluye una triosa, una tetrosa, una pentosa, una hexosa o una heptosa; o un polisacárido; o combinaciones de estos. Por ejemplo, cuando una triosa funciona como
35 componente de carbohidrato o se usa en combinación con otros azúcares reductores y/o un polisacárido, se puede utilizar un azúcar de aldotriosa o un azúcar de cetotriosa, tal como gliceraldehído y dihidroacetona, respectivamente. Cuando una tetrosa funciona como componente de carbohidrato o se usa en combinación con otros azúcares reductores y/o un polisacárido, azúcares de aldotetrosa, tales como eritrosa y treosa; y azúcares de cetotetrosa, tales como eritrosa, pueden utilizarse. Cuando una pentosa funciona como componente de carbohidrato o se usa en
40 combinación con otros azúcares reductores y/o un polisacárido, azúcares de aldopentosa, tales como ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa; y azúcares de cetopentosa, tales como ribulosa, arbulosa, xilulosa y lixulosa, pueden utilizarse. Cuando una hexosa funciona como componente de carbohidrato o se usa en combinación con otros azúcares reductores y/o un polisacárido, azúcares de aldohexosa, tales como glucosa (es decir, dextrosa), manosa, galactosa, alosa, altrosa, talosa, gulosa e idosa; y azúcares de cetohexosa, tales como fructosa, psicosa, sorbosa y tagatosa, pueden utilizarse. Cuando una heptosa funciona como componente de carbohidrato o se usa en combinación
45 con otros azúcares reductores y/o un polisacárido, puede utilizarse un azúcar de cetohexosa tal como sedoheptulosa. También se contempla que sean útiles otros estereoisómeros de tales componentes de carbohidrato no conocidos de origen natural en la preparación de composiciones de aglutinante descritas en el presente documento. En una realización, el componente de carbohidrato es jarabe de maíz de alta fructosa (JMAF).

50 Tal como se ha mencionado anteriormente, el componente de carbohidrato puede ser un polisacárido. Por ejemplo, el componente de carbohidrato puede ser un polisacárido con un bajo grado de polimerización e incluye, por ejemplo, molasas, almidón, hidrolizados de celulosa o mezclas de estos. De acuerdo con un ejemplo específico, el componente de carbohidrato es un hidrolizado de almidón, una maltodextrina o una mezcla de estos. Aunque los carbohidratos de
55 grados de polimerización superiores pueden no ser preferentes, pueden ser, sin embargo, útiles dentro del alcance de la presente divulgación mediante despolimerización *in situ*.

Por otra parte, de acuerdo con la presente divulgación, el componente de carbohidrato se puede usar en combinación con un reactante no carbohidrato polihidroxilado. Ejemplos de reactantes no carbohidrato polihidroxilados que se
60 pueden usar en combinación con el componente de carbohidrato incluyen, aunque sin limitación, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, poli(acetato de vinilo) totalmente hidrolizado y mezclas de estos. Por ejemplo, el reactante no carbohidrato polihidroxilado es suficientemente no volátil para maximizar su capacidad de permanecer disponible para la reacción con una poliamina monomérica o polimérica. Asimismo, de acuerdo con la presente divulgación, la hidrofobicidad del reactante no carbohidrato polihidroxilado puede ser un factor en la determinación de las propiedades físicas de un aglutinante preparado tal
65 como se describe en el presente documento.

En una realización preferente de la composición de aglutinante prerreaccionado definida anteriormente, el al menos un componente de carbohidrato se selecciona del grupo que consiste en ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, glucosa (dextrosa), manosa, galactosa, alosa, altrosa, talosa, gulosa, idosa, fructosa, psicosa, sorbosa, dihidroxiacetona, sacarosa y tagatosa, así como mezclas de estas.

5 De acuerdo con una realización preferente de la presente divulgación, la relación en peso entre el al menos un componente de carbohidrato y la polietilenimina es de 95:5 a 70:30.

10 De acuerdo con una realización de la presente divulgación, en la composición de aglutinante, el producto polimérico es un producto del al menos un componente de carbohidrato, el al menos un componente de amina y al menos un reticulante adicional que es diferente del componente de amina. El reticulante adicional no está específicamente limitado e incluye cualquier reticulante conocido por los expertos en la técnica. Ejemplos específicos del reticulante adicional incluyen compuestos que contienen nitrógeno tales como aminas, aminoácidos, sales de amonio inorgánicas, etc. Otros ejemplos incluyen compuestos que contienen silicio tales como silil éteres, alquil silil éteres, silanos, etc. De acuerdo con una realización preferente, el reticulante adicional es hexametildiamina (HMDA).

15 La cantidad de dicho reticulante adicional utilizado en la composición de aglutinante de la presente divulgación no está específicamente limitada e incluye intervalos (basados en la cantidad total de la composición de aglutinante) del 1 al 50 % en peso, del 1 al 45 % en peso, del 1 al 40 % en peso, del 1 al 35 % en peso, del 1 al 30 % en peso, del 1 al 25 % en peso, del 1 al 20 % en peso, del 1 al 15 % en peso, del 1 al 10 % en peso y del 1 al 5 % en peso. Otros intervalos específicos incluyen del 5 al 50 % en peso, del 10 al 50 % en peso, del 15 al 50 % en peso, del 20 al 50 % en peso, del 25 al 50 % en peso, del 30 al 50 % en peso, del 35 al 50 % en peso, del 40 al 50 % en peso y del 45 al 50 % en peso. De acuerdo con una realización específica, la cantidad del reticulante adicional utilizado en la composición de aglutinante de la presente divulgación es mayor que la cantidad del al menos un componente de amina.

20 La cantidad del componente de amina utilizado en la composición de aglutinante de la presente divulgación no está específicamente limitada e incluye intervalos (basados en la cantidad total de la composición de aglutinante) del 1 al 50 % en peso, del 1 al 45 % en peso, del 1 al 40 % en peso, del 1 al 35 % en peso, del 1 al 30 % en peso, del 1 al 25 % en peso, del 1 al 20 % en peso, del 1 al 15 % en peso, del 1 al 10 % en peso y del 1 al 5 % en peso. Otros intervalos específicos incluyen del 5 al 50 % en peso, del 10 al 50 % en peso, del 15 al 50 % en peso, del 20 al 50 % en peso, del 25 al 50 % en peso, del 30 al 50 % en peso, del 35 al 50 % en peso, del 40 al 50 % en peso y del 45 al 50 % en peso.

25 De acuerdo con una realización preferente de la presente divulgación, el reticulante adicional es hexametildiamina (HMDA). Cuando la composición de aglutinante comprende adicionalmente HMDA, es particularmente preferente una proporción carbohidrato:polietilenimina:HMDA en el intervalo de 78:2:20 a 74:7:19. En este caso, la velocidad de curado/reacción de la composición de aglutinante así como la fuerza de unión, por ejemplo de los productos de fibra resultantes, mejoran de manera ventajosa.

30 En un aspecto adicional, la presente divulgación proporciona una composición de aglutinante que comprende un aglutinante prerreaccionado soluble en agua y un segundo componente de amina, en donde el aglutinante prerreaccionado soluble en agua comprende el producto o productos de reacción de al menos un componente de carbohidrato y al menos un primer componente de amina, en donde la proporción de los grupos que contienen nitrógeno reactivo del al menos un primer componente de amina con respecto a los grupos carbonilo del al menos un componente de carbohidrato es subestequiométrica de modo que no hay una conversión completa del al menos un componente de carbohidrato, y en donde el segundo componente de amina comprende una polietilenimina.

35 En el presente documento, la expresión "grupo que contiene nitrógeno reactivo" no está particularmente limitada e incluye cualquier grupo que contiene nitrógeno en el primer componente de amina que es capaz de reaccionar con el componente de carbohidrato. Específicamente, ejemplos de tales grupos que contienen nitrógeno reactivo incluyen grupos amino primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios.

40 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "que no hay una conversión completa del al menos un componente de carbohidrato" significa que algunos de los grupos carbonilo iniciales del componente de carbohidrato no han reaccionado con el primer componente de amina y todavía están presentes, ya que los grupos carbonilo del componente de carbohidrato están en exceso con respecto a los grupos que contienen nitrógeno reactivo del primer componente de amina. De acuerdo con una realización preferente, el aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente comprende al menos un 10 % de los grupos carbonilo iniciales proporcionados por el componente de carbohidrato. Otros ejemplos del número de grupos carbonilo sin reaccionar en el aglutinante prerreaccionado incluyen al menos un 15 %, al menos un 20 %, al menos un 25 %, al menos un 30 %, al menos un 35 %, al menos un 40 %, al menos un 50 %, al menos un 60 % o al menos un 75 % de grupos carbonilo presentes en el componente de carbohidrato antes de la reacción con el primer componente de amina.

45 De acuerdo con la presente divulgación, la expresión "aglutinante prerreaccionado" no está particularmente limitada y generalmente incluye cualquiera composición química obtenida mediante la reacción de un componente de

carbohidrato y un componente de amina, que se puede usar como aglutinante, por ejemplo, para unir material ligeramente ensamblado, bien como tal o bien tras una modificación adicional. El "al menos un componente de carbohidrato" y "el (segundo) componente de amina que comprende una polietilenimina" son los mismos que los descritos anteriormente.

5 Además, en el presente documento el "componente de amina" no está particularmente limitado e incluye cualquier compuesto químico o mezcla de compuestos, que contiene el menos un grupo amino y que es capaz de reaccionar con el al menos un componente de carbohidrato para formar un aglutinante prerreaccionado. De acuerdo con una
10 realización, en el aglutinante prerreaccionado, el al menos un primer componente de amina es NH_3 , una amina inorgánica o una amina orgánica que comprende al menos un grupo amino primario, así como sales de estos. Por ejemplo, como primer componente de amina se puede usar el NH_3 como tal (por ejemplo, en forma de una solución acuosa), así como cualquier tipo de sales de amonio inorgánicas y orgánicas, siempre que estas sales sean capaces de reaccionar con el componente de carbohidrato definido anteriormente. Ejemplos específicos de sales de amonio inorgánicas incluyen sulfato de amonio (AmSO_4), cloruro de amonio y nitrato de amonio.

15 De acuerdo con la presente divulgación, el primer componente de amina puede ser una poliamina. En el presente documento, el término "poliamina" incluye cualquier compuesto orgánico que tiene dos o más grupos amino, que puede estar sustituido o no sustituido independientemente.

20 Por ejemplo, la poliamina puede ser una poliamina primaria. Tal como se usa en el presente documento, una "poliamina primaria" es un compuesto orgánico que tiene dos o más grupos amino primarios ($-\text{NH}_2$). En el presente documento, la expresión "grupo amino primario" también incluye grupos amino en sus formas de sal, por ejemplo grupos amonio. Dentro del alcance de la expresión "poliamina primaria" están aquellos compuestos que se pueden modificar *in situ* o isomerizar para generar un compuesto que tiene dos o más grupos amino primarios ($-\text{NH}_2$).

25 De acuerdo con una realización de la presente divulgación, la poliamina primaria puede ser una molécula que tiene como fórmula $\text{H}_2\text{N-Q-NH}_2$, en donde Q es un alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo o cicloheteroalquilo, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido. Por ejemplo, Q puede ser un grupo alquilo seleccionado de un grupo que consiste en $\text{C}_2\text{-C}_{24}$, un alquilo seleccionado de un grupo que consiste en $\text{C}_2\text{-C}_9$, un alquilo seleccionado de un grupo que consiste en $\text{C}_3\text{-C}_7$. De acuerdo con una realización preferente, Q es un alquilo C_6 . De acuerdo con otra
30 realización, Q puede ser un ciclohexilo, ciclopentilo o ciclobutilo o un grupo bencilo.

Tal como se usa en el presente documento, el término "alquilo" incluye una cadena de átomos de carbono, que puede estar opcionalmente ramificada. Tal como se usa en el presente documento, los términos "alquenilo" y "alquinilo" incluyen independientemente una cadena de átomos de carbono, que puede estar opcionalmente ramificada, e incluye al menos un enlace doble o un enlace triple, respectivamente. Se entenderá que "alquinilo" también puede incluir uno o más enlaces dobles. Se entenderá además que el alquilo tiene ventajosamente una longitud limitada, que incluye $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, $\text{C}_1\text{-C}_8$, $\text{C}_1\text{-C}_6$ y $\text{C}_1\text{-C}_4$. Se entenderá además que el alquenilo y/o el alquinilo pueden tener cada uno ventajosamente una longitud limitada, que incluye $\text{C}_2\text{-C}_{24}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, $\text{C}_2\text{-C}_8$, $\text{C}_2\text{-C}_6$ y $\text{C}_2\text{-C}_4$. En particular, grupos alquilo, alquenilo y/o alquinilo más cortos pueden añadir menos lipoflicidad al compuesto y, por consiguiente, este tendrá distinta reactividad hacia el componente de carbohidrato y solubilidad en una solución de aglutinante.

45 Tal como se usa en el presente documento, el término "cicloalquilo" incluye una cadena de átomos de carbono, que puede estar opcionalmente ramificada, donde al menos una parte de la cadena es cíclica. Asimismo, de acuerdo con la presente divulgación cabe señalar que el término "cicloalquilalquilo" se entiende como un subconjunto de cicloalquilo y el término "cicloalquilo" también incluye estructuras policíclicas. Por ejemplo, tales cicloalquilos incluyen, aunque sin limitación, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metilciclopropilo, ciclopentilet-2-ilo, adamantilo y similares. Tal como se usa en el presente documento, el término "cicloalquenilo" incluye una cadena de átomos de carbono, que pueden estar opcionalmente ramificada e incluye al menos un enlace doble, donde al menos una parte de la cadena es cíclica. De acuerdo con la presente divulgación, dicho al menos un enlace doble puede estar en la parte cíclica del cicloalquenilo y/o en la parte no cíclica del cicloalquenilo. Asimismo, se entenderá que cicloalquenilalquilo y cicloalquilalquenilo se entienden cada uno como subconjuntos de cicloalquenilo. Asimismo, de acuerdo con la presente divulgación "cicloalquilo" puede ser policíclico. Ejemplos de tales cicloalquenilos incluyen, aunque sin limitación, ciclopentenilo, ciclohexileten-2-ilo, cicloheptenilpropenilo y similares. Por otra parte, la cadena que forma el cicloalquilo y/o el cicloalquenilo tiene de forma ventajosa una longitud limitada, que incluye $\text{C}_3\text{-C}_{24}$, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, $\text{C}_3\text{-C}_8$, $\text{C}_3\text{-C}_6$ y $\text{C}_5\text{-C}_6$. De acuerdo con la presente divulgación, cadenas alquilo y/o alquenilo más cortas que forman el cicloalquilo y/o el cicloalquenilo, respectivamente, pueden añadir menos lipoflicidad al compuesto y, por consiguiente, tendrán un comportamiento distinto.

60 Tal como se usa en el presente documento, el término "heteroalquilo" incluye una cadena de átomos que incluye tanto átomos de carbono como al menos un heteroátomo, y está opcionalmente ramificada. Ejemplos de tales heteroátomos incluyen nitrógeno, oxígeno y azufre. En determinadas variaciones, dichos heteroátomos también incluyen fósforo y selenio. En una realización, un heteroalquilo es un poliéter. Tal como se usa en el presente documento, el término "cicloheteroalquilo" que incluye heterociclico y heterociclo, incluye una cadena de átomos que incluye tanto carbono como al menos un heteroátomo, tal como heteroalquilo y puede estar opcionalmente ramificada, donde al menos una parte de la cadena es cíclica. De manera similar, ejemplos de cicloheteroalquilo incluyen, aunque sin limitación,
65

tetrahidrofurilo, pirrolidinilo, tetrahidropiranilo, piperidinilo, morfolinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, quinuclidinilo y similares.

En el presente documento, la expresión "opcionalmente sustituido" incluye la sustitución de átomos de hidrógeno por otros grupos funcionales en el radical que está opcionalmente sustituido. Dichos otros grupos funcionales incluyen de manera ilustrativa, aunque sin limitación, amino, hidroxilo, halo, tiol, alquilo, haloalquilo, heteroalquilo, arilo, arilalquilo, arilheteroalquilo, nitro, ácidos sulfónicos y derivados de estos, ácidos carboxílicos y derivados de estos, y similares. De manera ilustrativa, cualquiera de entre amino, hidroxilo, tiol, alquilo, haloalquilo, heteroalquilo, arilo, arilalquilo, arilheteroalquilo y/o ácido sulfónico está opcionalmente sustituido.

Por ejemplo, la poliamina primaria puede ser una diamina, triamina, tetraamina o pentamina. De acuerdo con una realización, la poliamina es una triamina seleccionada entre una dietilentriamina, 1-piperazinoetanoamina o bis(hexametileno)triamina. En otra realización, la poliamina es una tetraamina, por ejemplo, trietilentetramina. En otra realización, la poliamina es una pentamina, por ejemplo, tetraetilenpentamina.

Un aspecto de la poliamina primaria es que puede presentar un impedimento estérico bajo. Por ejemplo, 1,2-diaminoetano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,12-diaminododecano, 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diaminobenceno, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1-piperazinoetanoamina, 2-metil-pentametilendiamina, 1,3-pentanodiamina y bis(hexametileno)triamina, así como 1,8-diaminooctano tienen un impedimento estérico bajo dentro del alcance de la presente divulgación. De acuerdo con una realización preferente del aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente, el primer componente de amina es la poliamina primaria 1,6-diaminohexano (hexametilendiamina, HMDA). En una realización adicional, el primer componente de amina es 1,5-diamino-2-metilpentano (2-metil-pentametilendiamina).

En otra realización, el primer componente de amina es la poliamina primaria poliéter-poliamina. Por ejemplo, de acuerdo con la presente divulgación, dicha poliéter-poliamina es una diamina o una triamina. En una realización, la poliéter-poliamina es una amina primaria trifuncional que tiene un peso molecular promedio de 440 conocida como Polieteramina Jeffamine T-403 (Huntsman Corporation).

En una realización adicional, el primer componente de amina puede incluir una poliamina polimérica. Por ejemplo, poliaminas poliméricas dentro del alcance de la presente divulgación incluyen quitosano, polilisina, polietilenimina, poli(N-vinil-N-metilamina), poliaminoestireno y polivinilaminas. En un ejemplo específico, el primer componente de amina comprende una polivinilamina. Tal como se usa en el presente documento, la polivinilamina puede ser un homopolímero o un copolímero.

En una realización específica, el primer componente de amina y el segundo componente de amina pueden ser iguales.

En el presente documento, la expresión "soluble en agua" no está específicamente limitada e incluye todos los grados de solubilidad en agua del aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente. En particular, la expresión "soluble en agua" incluye una solubilidad en agua a 20 °C de 100 g/l o más, 150 g/l o más, 200 g/l o más, o 250 g/l o más. Por ejemplo, la expresión "soluble en agua" puede incluir una solubilidad en agua del aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente de 300 g/l o más, 400 g/l o más, 500 g/l o más, o 600 g/l o más (a 20 °C). También se puede considerar que la prácticamente infinita solubilidad en agua está dentro del alcance de la presente divulgación.

En este contexto, la expresión "insoluble en agua" de acuerdo con la presente divulgación se refiere a casos en los que el aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente es esencialmente no soluble en agua a 20 °C. Por ejemplo, el término "insoluble" incluye una solubilidad en agua a 20 °C de 50 g/l o menos, 40 g/l o menos, 30 g/l o menos, o 20 g/l o menos. Preferentemente, la expresión "insoluble en agua" incluye casos de solubilidad en agua de 10 g/l o menos, 5 g/l o menos, 1 g/l o menos, o 0,1 g/l o menos.

De acuerdo con la presente divulgación, una solución acuosa que contiene un 70 % en peso del aglutinante prerreaccionado anteriormente definido tiene preferentemente una viscosidad a 20 °C como máximo de 2000 mPa.s, en donde la viscosidad de dicha solución acuosa no aumenta en más de 500 mPa.s cuando se deja reposar a 20 °C durante 12 horas.

Por ejemplo, una solución acuosa que contiene un 70 % en peso del aglutinante prerreaccionado anteriormente definido (es decir, una solución acuosa que contiene un 70 % en peso de sólidos) puede tener una viscosidad inicial después de su preparación de 100 mPa.s a 1500 mPa.s, de 150 mPa.s a 1200 mPa.s, de 200 mPa.s a 800 mPa.s, de 220 mPa.s a 600 mPa.s, o de 250 mPa.s a 400 mPa.s. Desde el punto de vista de la manipulación, una viscosidad preferente está en el intervalo de 280 mPa.s a 350 mPa.s. La viscosidad se puede medir utilizando un viscosímetro Brookfield de torque LV, huso de LV-63 a 60 rpm.

Asimismo, la viscosidad de dicha solución acuosa preferentemente no debe aumentar en más 500 mPa.s cuando se deja reposar a 20 °C durante 24 horas, 48 horas, 72 horas o 96 horas. De acuerdo con una realización preferente adicional, la viscosidad de dicha solución acuosa no debe aumentar en más 500 mPa.s en una semana, 10 días, 12

días o dos semanas. Periodos más largos, tales como de tres o cuatro semanas o incluso de dos, tres o más meses, en donde la viscosidad no aumentará en más 500 mPa.s son incluso más preferentes.

5 De acuerdo con una realización adicional, la cantidad en la que la viscosidad aumenta en las primeras 12 horas cuando se deja reposar una solución acuosa del 70 % en peso del aglutinante prerreaccionado a 20 °C preferentemente no debe ser superior a 450 mPa.s o 400 mPa.s o, incluso, 350 mPa.s. Los aumentos preferentes de la viscosidad incluyen aumentos de 300 mPa.s o menos, 280 mPa.s o menos, 250 mPa.s o menos y 200 mPa.s o menos.

10 De acuerdo con la presente divulgación, los periodos de tiempo y aumentos de viscosidad anteriormente mencionados no se limitan a los ejemplos mencionados anteriormente y se pueden combinar libremente. Por ejemplo, preferentemente, la anteriormente mencionada solución acuosa del 70 % en peso del aglutinante prerreaccionado no aumenta su viscosidad en más de 300 mPa.s en las primeras 48 horas después de su preparación o en más de 400 mPa.s en las dos semanas posteriores a su preparación. Generalmente, si la viscosidad de una solución acuosa respectiva llega a ser demasiado elevada, por ejemplo, causada por la gelificación, el aglutinante prerreaccionado
15 puede llegar a ser inutilizable.

En una realización, la preparación del aglutinante prerreaccionado se lleva a cabo en un disolvente, tal como agua, para proporcionar directamente una solución de aglutinante útil para su almacenamiento, y envío y, después, como base para preparar la composición de aglutinante final mediante la adición del segundo componente de amina. Por
20 ejemplo, el aglutinante prerreaccionado se puede preparar en una solución acuosa concentrada del componente de carbohidrato y el primer componente de amina. La solución de aglutinante prerreaccionado concentrada obtenida de este modo se puede usar después, por ejemplo, en un momento posterior y/o en un lugar distinto, por ejemplo, mediante dilución y adición del segundo componente de amina, como un aglutinante eficaz para consolidar un material ligeramente ensamblado.

25 El término "disolvente" usado en el presente documento no está particularmente limitado e incluye cualquier disolvente que se pueda usar para llevar a cabo una reacción entre el componente de carbohidrato y el componente de amina. Por ejemplo, el disolvente puede ser agua, un disolvente orgánico o mezclas de estos. Ejemplos de disolventes orgánicos incluyen alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, aldehídos, alcanos y cicloalcanos.

30 De acuerdo con una realización del aglutinante prerreaccionado anteriormente definido, la relación de los grupos carbonilo en el componente de carbohidrato con respecto a los grupos que contienen nitrógeno reactivo en el primer componente de amina es de 5:1 a 1:2, o de 5:1 a 1:1. Por ejemplo, la relación de los grupos carbonilo con respecto a los grupos que contienen nitrógeno reactivo puede ser de 5:1 a 1:1,8, de 5:1 a 1:1,5, de 5:1 a 1:1,2, de 5:1 a 1:1, de
35 5:1 a 1:0,8 y de 5:1 a 1:0,5. Ejemplos adicionales incluyen relaciones tales como de 4:1 a 1:2, de 3,5:1 a 1,2, de 3:1 a 1:2, de 2,5:1 a 1:2, de 2:1 a 1:2 y de 1,5:1 a 1:2. De acuerdo con la presente divulgación, los límites superior e inferior de las relaciones anteriormente mencionadas se pueden combinar libremente.

40 El aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente se puede obtener haciendo reaccionar en un disolvente el al menos un componente de carbohidrato con el al menos un primer componente de amina a una temperatura de al menos 10 °C durante un período de al menos 5 minutos.

La temperatura a la que se prepara el aglutinante prerreaccionado, sin embargo, no está específicamente limitada e incluye temperaturas en el intervalo de 10 a 200 °C, de 15 a 180 °C, de 20 a 150 °C o de 25 a 130 °C. Por ejemplo, la
45 temperatura de reacción puede estar en el intervalo de 20 a 120 °C, de 25 a 110 °C, de 30 a 100 °C o de 35 a 90 °C. Ejemplos específicos del intervalo de temperaturas incluyen de 40 a 90 °C, de 45 a 85 °C y de 50 a 75 °C. De acuerdo con la presente divulgación, la temperatura a la que se prepara la composición de aglutinante prerreaccionado no se limita a los intervalos anteriores y los valores superiores e inferiores de dichos intervalos se pueden combinar libremente.

50 De manera similar, la duración de la reacción para obtener el aglutinante prerreaccionado no está específicamente limitada e incluye duraciones de 5 a 240 minutos, de 5 a 210 minutos, de 5 a 180 minutos, de 5 a 120 minutos, de 5 a 90 minutos, de 5 a 75 minutos, de 5 a 60 minutos, de 5 a 40 minutos, de 5 a 30 minutos y de 5 a 25 minutos. Ejemplos adicionales incluyen duraciones de 5 a 240 minutos, de 10 a 240 minutos, de 15 a 240 minutos, de 20 a 240 minutos,
55 de 25 a 240 minutos, de 30 a 240 minutos, de 40 a 240 minutos, de 45 a 240 minutos, de 60 a 240 minutos, de 120 a 240 minutos y de 180 a 240 minutos. Sin embargo, duraciones de hasta uno, dos, tres, cuatro, cinco y seis días, así como duraciones de una, dos o tres semanas también pueden ser razonables dentro del alcance de la presente divulgación. De acuerdo con la presente divulgación, la duración de la preparación del aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente no se limita a la de los ejemplos anteriores y los valores superiores e inferiores de dichos
60 intervalos se pueden combinar libremente en el presente documento.

De acuerdo con una realización, el aglutinante prerreaccionado anteriormente definido reacciona además con el segundo componente de amina para producir una o más melanoidinas en forma de una composición insoluble en agua. En la presente divulgación, el aglutinante prerreaccionado puede funcionar como un precursor o un intermediario
65 que se puede hacer reaccionar adicionalmente con el segundo componente de amina para obtener un aglutinante polimérico. Por ejemplo, este aglutinante polimérico contiene melanoidinas de alto peso molecular como productos de

la reacción de Maillard que son esencialmente insolubles en agua.

De acuerdo con una realización adicional, la relación molar entre el componente de carbohidrato y el primer componente de amina en el aglutinante prereaccionado es de 0,5:1 a 30:1. Ejemplos de relaciones molares adicionales incluyen relaciones de 0,7:1 a 25:1, de 1:1 a 22:1, de 1.5:1 a 20:1, de 2:1 a 15:1, de 2.5:1 a 10:1 o de 3:1 a 8:1. Sin embargo, de acuerdo con la presente divulgación, la relación molar del componente de hidrato de carbono con respecto al primer componente de amina no está limitada a dichos intervalos y los límites superiores e inferiores se pueden combinar libremente.

Además, el aglutinante prereaccionado puede comprender uno o más de un glicolaldehído, gliceraldehído, 2-oxopropanal, acetol, dihidroxiacetona, acetoína, butanodiona, etanal, glucosona, 1-desoxihexosulosa, 3-desoxihexosulosa, 3-desoxipentosulosa, 1,3-didesoxihexosulosa, glioxal, metilglioxal y diacetilo, en donde una solución acuosa que contiene un 70 % en peso de dicho aglutinante prereaccionado tiene una viscosidad a 20 °C como máximo de 2000 mPa.s, y la viscosidad de dicha solución acuosa no aumenta en más de 500 mPa.s cuando se deja reposar a 20 °C durante 12 horas.

De acuerdo con la presente divulgación, el contenido total de dichos uno o más compuestos anteriormente mencionados puede ser de al menos el 10 % en peso, al menos el 20 % en peso, al menos el 30 % en peso, al menos el 40 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 60 % en peso, o al menos el 75 % en peso del aglutinante prereaccionado.

De acuerdo con una realización preferente, el aglutinante prereaccionado anteriormente definido tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 200 g/mol a 5000 g/mol. De acuerdo con la presente divulgación, el peso molecular promedio de la composición de aglutinante prereaccionado puede estar en el intervalo de 300 g/mol a 4500 g/mol, de 400 g/mol a 4000 g/mol, de 450 g/mol a 3500 g/mol, de 500 g/mol a 300 g/mol o de 600 g/mol a 1500 g/mol. Sin embargo, el peso molecular promedio del aglutinante prereaccionado no se limita a dichos intervalos y los valores superiores e inferiores se pueden combinar libremente.

De acuerdo con la presente divulgación, el aglutinante prereaccionado puede cambiar a lo largo del tiempo en cuanto a su composición química al continuar la reacción entre el componente de carbohidrato y el primer componente de amina. Por ejemplo, incluso a temperaturas relativamente bajas, tal como la temperatura ambiente (20 °C) o inferior, pueden continuar las reacciones de tipo Maillard entre el componente de carbohidrato y el primer componente de amina hacia la formación de melanoidinas. Como consecuencia, el envejecimiento del aglutinante prereaccionado puede llevar a un proceso de curado final acelerado del aglutinante y/o a una fuerza de unión mejorada.

De acuerdo con una realización preferente de la composición de aglutinante que comprende un aglutinante prereaccionado soluble en agua y un segundo componente de amina, el segundo componente de amina comprende adicionalmente hexametildiamina (HMDA). Cuando el segundo componente de amina comprende adicionalmente hexametildiamina, una relación prereaccionado: polietilendiamina:HMDA en el intervalo de 84:7:9 a 88:3:9 es particularmente preferente. En este caso, la velocidad de curado/reacción de la composición de aglutinante así como la fuerza de unión, por ejemplo de los productos de fibra resultantes, mejoran de manera ventajosa.

Se pueden incorporar diversos aditivos a las composiciones de aglutinante de la presente divulgación. Estos aditivos confieren a los aglutinantes de la presente divulgación características deseables adicionales. Por ejemplo, el aglutinante puede incluir un agente de acoplamiento que contiene silicio. Muchos agentes de acoplamiento que contienen silicio están disponibles en el mercado comercializados por Dow-Corning Corporation, Evonik Industries y Momentive Performance Materials. De manera ilustrativa, el agente de acoplamiento que contiene silicio incluye compuestos tales como silil éteres y alquil silil éteres, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, tal como con halógeno, alcoxi, amino y similares. En una variación, el compuesto que contiene silicio es un silano sustituido con amino, tal como, gama-aminopropiltrimetoxi silano (SILQUEST A-1101; Momentive Performance Materials, Oficina central corporativa: 22 Corporate Woods Boulevard, Albany, NY 12211 EE.UU.). En otra variación, el compuesto que contiene silicio es un silano sustituido con amino, por ejemplo, aminoetilaminopropiltrimetoxi silano (Dow Z-6020; Dow Chemical, Midland, MI; EE.UU.). En otra variación, el compuesto que contiene silicio es gama-glicidoxipropiltrimetoxisilano (SILQUEST A-187; Momentive). En otra variación adicional, el compuesto que contiene silicio es un siloxano oligomérico aminofuncional (HYDROSIL 2627, Evonik Industries, 379 Interpace Pkwy, Parsippany, NJ 07054).

Los agentes de acoplamiento que contienen silicio normalmente están presentes en el aglutinante en el intervalo de aproximadamente un 0,1 por ciento a aproximadamente un 1 por ciento en peso, basado en los sólidos de aglutinante disueltos (es decir, de aproximadamente un 0,05 % a aproximadamente un 3 %, basado en el peso de los sólidos añadidos a la solución acuosa). Estos compuestos que contienen silicio mejoran la capacidad del aglutinante para adherirse al material sobre el que se dispone el aglutinante, tal como fibras de vidrio. La potenciación de la capacidad del aglutinante para adherirse al material mejora, por ejemplo, su capacidad de producir o promover la cohesión de una sustancia o sustancias no ensambladas o ligeramente ensambladas.

En otra realización ilustrativa, un aglutinante de la presente divulgación puede incluir uno o más inhibidores de la

corrosión. Estos inhibidores de la corrosión evitan o inhiben la corrosión o el desgaste de una sustancia, tal como, un metal debido a la descomposición química llevada a cabo por un ácido. Cuando se incluye un inhibidor de la corrosión en un aglutinante de la presente divulgación, la corrosividad del aglutinante disminuye en comparación con la corrosividad del aglutinante sin la presencia del inhibidor. En una realización, estos inhibidores de la corrosión se pueden utilizar para disminuir la corrosividad de las composiciones que contienen fibras minerales descritas en el presente documento. De manera ilustrativa, los inhibidores de la corrosión incluyen uno o más de los siguientes: un aceite de extracción de polvo o un fosfato de monoamonio, pentahidrato de metasilicato de sodio, melamina, oxalato de estaño(II) y/o emulsión de fluido de silicona metilhidrógeno. Cuando se incluyen en un aglutinante de la presente divulgación, los inhibidores de corrosión normalmente están presentes en el aglutinante en un intervalo de aproximadamente un 0,5 por ciento a aproximadamente un 2 por ciento en peso, basado en los sólidos de aglutinante disueltos.

Un aspecto adicional de la presente divulgación se refiere a un método de fabricación de un conjunto de material unido mediante un aglutinante polimérico que comprende las etapas de: (i) proporcionar un conjunto de material, (ii) proporcionar la composición de aglutinante anteriormente definida en forma de una solución o dispersión, (iii) aplicar la solución o dispersión de la etapa (ii) al conjunto de material, y (iv) aplicar calor al conjunto de material que contiene dicha solución o dispersión para curar la composición de aglomerante.

En el presente documento, la expresión "conjunto de material" no está particularmente limitada e incluye cualquier conjunto de material que comprende fibras seleccionadas entre el grupo que consiste en fibras minerales (fibras de lana de escoria, fibras de lana de roca o fibras de vidrio), fibras de aramida, fibras cerámicas, fibras metálicas, fibras de carbono, fibras de poliimida, fibras de poliéster, fibras de rayón y fibras celulósicas. Ejemplos adicionales de un conjunto de material incluyen materiales de partículas, tales como carbón, arena o fibras de vidrio, fibras celulósicas, tales como virutas de madera, serrín, pulpa de madera o madera triturada, así como otras fibras naturales tales como yute, lino, cáñamo y paja; chapas de madera; revestimientos, revestimientos de madera, partículas, materiales tejidos o no tejidos (por ejemplo, que comprenden fibras, especialmente del tipo o tipos referidos anteriormente).

De acuerdo con la presente divulgación, la etapa (iv) de aplicación de calor al conjunto de material tal como se ha definido en el método anterior no está particularmente limitada e incluye, por ejemplo, calentar en un horno a una temperatura de 100 °C a 350 °C, dependiendo del tipo de material, la cantidad de aglutinante y otras condiciones.

Los aglutinantes de acuerdo con la presente divulgación se pueden usar como aglutinantes en artículos seleccionados del grupo que consiste en: materiales de aislamiento térmico; aislamiento de lana mineral (que incluye aislamiento de lana de vidrio y aislamiento de lana de roca); tableros de madera; tableros de fibras; tableros de partículas de madera; tableros de aglomerado; tableros de virutas orientadas; tablero de fibras de densidad media; laminados de alta presión.

Las figuras muestran:

La figura 1 muestra: las velocidades de curado de aglutinantes que comprenden DMH y polietilenimina.

La figura 2 muestra: el análisis mecánico dinámico de aglutinantes de polietilenimina.

La figura 3 muestra: la fuerza de unión de aglutinantes de polietilenimina.

La figura 4 muestra: el tiempo de gelificación de composiciones de aglutinante que comprenden Lupasol.

La figura 5 muestra: el tiempo de gelificación de composiciones de aglutinante que comprenden Lupasol P y HMDA.

La figura 6 muestra: un diagrama de intervalos de fuerza máxima vs. composiciones n.º 1, 5 y 6.

Las composiciones de aglutinante de la presente divulgación superan de manera ventajosa varios inconvenientes conocidos de los aglutinantes a base de carbohidratos comunes. Particularmente, las composiciones de aglutinante de la presente divulgación dan como resultado tiempos de curado acelerado, una vida útil prolongada y una fuerza de unión superior de los productos resultantes. Asimismo, las composiciones de aglutinante de la presente divulgación requieren un porcentaje de adición sorprendentemente bajo y una temperatura de activación ventajosamente baja para el proceso de curado.

La presente divulgación se ilustrará adicionalmente en los siguientes ejemplos, sin limitarse a los mismos. Únicamente los ejemplos cubiertos por el alcance de las reivindicaciones forman parte de la invención.

Ejemplo 1: Velocidades de curado de polietilenimina con DMH

Se prepararon varios aglutinantes que comprendían polietilenimina y monohidrato de dextrosa (DMH) en agua (sólidos totales añadidos: 22,5 %) a temperatura ambiente de acuerdo con las composiciones proporcionadas en la figura 1.

Posteriormente, las composiciones de aglutinante resultantes se compararon con aglutinantes que comprendían

hexametildiamina (HMDA) y DMH. A 105 °C, se observó que los aglutinantes que contenían más de un 10 % en peso de polietilenimina tenían velocidades de curado más elevadas que los aglutinantes que contenían HMDA (véase la figura 1).

5 Asimismo, se realizó un análisis mecánico dinámico (DMA) de las composiciones de aglutinante para ensayar la rigidez del aglutinante en un intervalo de temperaturas. El DMA se llevó a cabo empapando un papel de filtro en la composición de aglutinante respectiva, cortando un trozo del filtro empapado en el aglutinante y uniendo cuidadosamente después dicho filtro al aparato de prueba del DMA. Después, en un intervalo de temperaturas, el aparato de prueba del DMA hizo vibrar el trozo de filtro y se midió y se registró la fuerza requerida para hacerlo. El gráfico respectivo (véase la figura 2) muestra la temperatura a la que se cura un aglutinante, ya que a esta temperatura el aglutinante/filtro empapado se vuelve más rígido. La figura 2 muestra claramente que la temperatura de activación de los aglutinantes que comprenden polietilenimina es menor que la de los aglutinantes que comprenden HMDA (véase la figura 2, en donde: "FRU" significa fructosa; "PR 20min 60C" significa prerreaccionado durante 20 min a 60 °C; "Ecosse C Std" es "40 % de DMH + 40 % de fructosa + 10 % de HMDA, prerreaccionado durante 30 min a 60 °C").

15 Ejemplo 2: Prueba de fuerza de unión

Se ensayaron varios aglutinantes para determinar su fuerza de unión usando la prueba del velo, que muestra la fuerza de un aglutinante. En la prueba del velo, se prepara una composición del aglutinante respectivo (aproximadamente un 4 % de sólidos totales añadidos), se empapa un velo sin aglutinante en la composición del aglutinante respectivo, a continuación se cura a 200 °C, opcionalmente se somete a condiciones de intemperie en un autoclave y se ensaya después con un tensiómetro. Los valores resultantes (N/mm²) indican la fuerza de unión de la respectiva composición de aglomerante curada.

25 Como se puede observar a partir de los resultados que se muestran en la figura 3, los aglutinantes que comprenden un 10 %, un 20 % o un 30 % de polietilenimina dieron como resultado una fuerza de unión mayor en comparación con un aglutinante convencional que comprendía un 30 % de HMDA.

30 Ejemplo 3: Sólidos añadidos vs. sólidos restantes tras el curado

Dos composiciones de aglutinante diferentes (todas las cantidades dadas en % en peso) que comprendían polietilenimina se curaron a 140 °C durante 2 horas, y se determinó el factor "sólidos añadidos con respecto a los sólidos restantes tras el curado". En este contexto, "sólidos añadidos" se refiere a la cantidad de sólidos añadidos en una formulación de aglutinante cuando se prepara, mientras que "sólidos restantes tras el curado" se refiere a los sólidos que quedan después de haber curado el aglutinante. Cuando las reacciones de condensación tienen lugar durante la polimerización de un aglutinante, los sólidos restantes tras el curado son menos que los sólidos añadidos.

Composición de aglutinante	Sólidos añadidos	Sólidos restantes tras el curado	Factor
45 % de DMH + 45 % de fructosa + 10 % de polietilenimina	67,5 %	51,84 %	1,3
40 % de DMH + 40 % de fructosa + 20 % de polietilenimina	67,5 %	51,72 %	1,3

40 Se observó que las composiciones de aglutinante que comprendían polietilenimina mostraban un factor ventajosamente bajo de 1,3, mientras que las composiciones de aglutinante convencionales que comprendían amoníaco o HMDA mostraban factores de 1,5 y 1,4, respectivamente. Por consiguiente, en una composición de aglutinante que comprende polietilenimina se pierde menos agua durante el curado que en las composiciones de aglutinante convencionales. Un factor tan bajo es ventajoso, por ejemplo, en la fabricación de productos de tableros de madera.

45 Ejemplo 4: Vida útil

Las composiciones de aglutinante del ejemplo 3 que comprenden polietilenimina muestran un factor bajo de "sólidos añadidos con respecto a los sólidos restantes tras el curado". Por lo tanto, debido al mayor contenido de sólidos restantes tras el curado resultante, es posible preparar composiciones que tengan un contenido de sólidos menor. Por consiguiente, la composición de aglutinante que comprendía un 20 % en peso de polietilenimina del ejemplo 3 se gelificó después de cuatro días, mientras que la composición de aglutinante que comprendía un 10 % en peso de polietilenimina del ejemplo 3 permanecía líquida incluso después de más de cuatro días a temperatura ambiente, lo que es muy superior en comparación con la vida útil de una composición de aglutinante convencional que comprende HMDA y no prerreaccionado, que se gelifica inmediatamente debido a los enlaces de hidrógeno.

55 Ejemplo 5: Características de las composiciones de aglutinante que comprenden Lupasol

60 A continuación, se ensayaron composiciones de aglutinante que comprendían varias polietileniminas (PEI) comercializadas con el nombre comercial Lupasol por BASF con respecto a las velocidades de curado y la fuerza de

unión.

N.º de PEI	Nombre comercial	Viscosidad (mPa·s) a una concentración	Peso molecular promedio (g/mol)	Proporción de grupos amino primarios/secundarios/terciarios
1	Lupasol P	25 000 al 50 % en peso	750 000	1:1,07:0,77
2	Lupasol FG	5000 al 99 % en peso	800	1:0,82:0,53
3	Lupasol PS	1700 al 33 % en peso	750 000	1:1,07:0,77
4	Lupasol HF	11 000 al 56 % en peso	25 000	1:1,20:0,76
5	Lupasol G100	1100 al 50 % en peso	5000	1:1,05:0,76

Ejemplo 5.1: Tiempo de gelificación de composiciones de aglutinante que comprenden varios tipos de Lupasol

5 Mediante una prueba de gelificación se caracterizó la cinética de varias composiciones de aglutinante, cada una de las cuales comprendía un aglutinante prerreaccionado (41,0 % en peso de DMH + 41,0 % en peso de fructosa + 10,3 % en peso de HMDA) y un 7,7 % en peso de una de las polietileniminas n.º 1 a 5 anteriormente definidas, utilizando un Gelnorm (véase la figura 4). En este contexto, Gelnorm" es un temporizador de gelificación compuesto por una unidad de calentamiento y un temporizador. La composición de aglutinante se vierte en un tubo de ensayo insertado en la unidad de calentamiento, ajustada a 100 °C. Una varilla conectada al temporizador se sumerge en el aglutinante. Durante el calentamiento, la barra sube y baja en la solución de aglomerante. Cuando el aglutinante se gelifica (debido a la polimerización), la barra ya no se puede mover y el temporizador se detiene para mostrar el tiempo de gelificación.

15 Tal como se muestra claramente en la figura 4, particularmente aquellas composiciones de aglutinante que comprenden las polietileniminas n.º 1 y 2 muestran tiempos de gelificación ventajosamente rápidos.

Ejemplo 5.2: Tiempo de gelificación de composiciones de aglutinante que comprenden Lupasol P y HMDA

20 Se preparó un aglutinante prerreaccionado (PR) que comprendía 44,44 % en peso de DMH + 44,44 % en peso de fructosa + 11,11 % en peso de HMDA (prerreaccionado durante 20 min a 60 °C).

Después de ello, varias composiciones de aglutinante que comprendían el aglutinante prerreaccionado anterior, Lupasol P y HMDA se caracterizaron mediante el ensayo de gelificación descrito anteriormente. Como referencia, también se caracterizó una composición de aglutinante que comprendía el aglutinante prerreaccionado anterior y HMDA pero sin Lupasol P. Las composiciones de aglutinante ensayadas se enumeran en la tabla siguiente:

N.º de composición	Componentes en % en peso	Cantidad de prerreaccionado (g)	Cantidad de HMDA (g)	Cantidad de Lupasol P (g)	Cantidad de agua (g)
1 (referencia)	81,8 % PR + 18,2 % HMDA	32,14	7,14		10,71
2	81,8 % PR + 18,2 % Lupasol P	32,14		7,86	7,86
3	90 % PR + 10 % Lupasol P	35,36		5,5	9,14
4	90 % PR + 5 % HMDA + 5 % Lupasol P	35,36	1,96	2,75	9,92
5	85,7 % PR + 9,5 % HMDA + 4,8 % Lupasol P	33,66	3,74	2,62	9,97
6	87,3 % PR + 9,7 % HMDA + 3 % Lupasol P	34,33	3,81	1,6	10,25
7	84,1 % PR + 9,3 % HMDA + 6,6 % Lupasol P	34,33	3,67	3,6	9,39

30 Los resultados de la prueba de gelificación se muestran en la figura 5. Las composiciones n.º 5 y 7 (que contienen un 4,8 % en peso y un 6,6 % en peso de Lupasol P, respectivamente) reaccionan más rápido que la composición de aglutinante convencional más rápida (composición n.º 1, que comprende solo HMDA como componente de amina). Comparando las composiciones n.º 1 y n.º 5, resulta evidente que la sustitución de parte de la HMDA por una cantidad incluso menor de Lupasol P aumenta ventajosamente la velocidad de reacción.

Al aumentar el contenido de sólidos, la viscosidad aumenta a medida que disminuye el tiempo de gelificación. Por ejemplo, la composición n.º 5 se puede usar convenientemente hasta con un 60 % de sólidos añadidos. Sin embargo, para un 65 % de sólidos añadidos, la viscosidad de la composición n.º 5 ya es elevada (por encima de 500 mPa·s).

5 Ejemplo 5,3: Fuerza de una composición de aglutinante que comprende Lupasol P

Debido a su estructura polimérica, una ventaja importante del uso de la polietilenimina es el aumento de fuerza que genera. Cuando se comparan las composiciones n.º 5 y 6, es decir, composiciones en donde parte del HMDA se ha sustituido por Lupasol P, con la composición n.º 1 (HMDA, sin PEI), la adición de incluso pequeñas cantidades de Lupasol P aumenta ventajosamente la fuerza en un 35 % y un 50 %, respectivamente (véase la figura 6). En el presente caso, la fuerza medida es la "fuerza máxima", es decir, la fuerza requerida con una máquina testométrica para romper los velos (véase el ejemplo 2) preparados con las formulaciones de aglutinante descritas.

15 Casualmente, al realizar la prueba del velo tal como se describe en el ejemplo 2 con las composiciones n.º. 1, 5 y 6, la LOI del velo aumenta también con la adición de Lupasol P. En este contexto, LOI es la "pérdida por ignición", que se determina de acuerdo con la norma EN 13820:2003. De manera ventajosa, el aumento de la LOI generalmente da como resultado también una mejora de la fuerza.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un artículo seleccionado del grupo que consiste en:

5 materiales de aislamiento térmico; aislamiento de lana mineral; tableros de madera; tableros de fibras; tableros de partículas de madera; tableros de aglomerado; tableros de virutas orientadas; tablero de fibras de densidad media; laminados de alta presión; materiales no tejidos que comprenden fibras seleccionadas del grupo que consiste en fibras minerales, fibras de lana de escoria, fibras de lana de roca, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras cerámicas, fibras metálicas, fibras de carbono, fibras de poliimida, fibras de poliéster y fibras de rayón; comprendiendo el artículo un conjunto de material unido mediante un aglutinante polimérico, comprendiendo el método las etapas de:

15 (i) proporcionar el conjunto de material,
 (iii) aplicar una solución o dispersión de una composición de aglutinante al conjunto de material
 (iv) aplicar calor al conjunto de material que contiene dicha solución o dicha dispersión para curar la composición de aglutinante a fin de formar el artículo,

20 **caracterizado por que** la composición de aglutinante comprende un producto polimérico de al menos un azúcar reductor y al menos un componente de amina, en donde el al menos un componente de amina comprende una polietilenimina ramificada que tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 5000 g/mol a 900 000 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 25 000 g/mol a 800 000 g/mol.

25 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la polietilenimina tiene una proporción de grupos amino primarios con respecto a los grupos amino secundarios + terciarios en el intervalo de 1:2 a 1:1.

3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde la polietilenimina tiene una proporción de grupos amino primarios con respecto a los grupos amino secundarios y a los grupos amino terciarios en el intervalo de 1:1,1:0,7 a 1:0,9:0,5.

30 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la polietilenimina tiene una viscosidad en agua a una concentración del 50 % en peso (25 °C) de 100 mPa.s a 50 000 mPa.s.

35 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el al menos un azúcar reductor se selecciona del grupo que consiste en: un azúcar reductor obtenido mediante conversión *in situ* de un azúcar no reductor; monosacáridos; disacáridos; polisacáridos.

40 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el al menos un azúcar reductor se selecciona del grupo que consiste en ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, glucosa (dextrosa), manosa, galactosa, alosa, altrosa, talosa, gulosa, idosa, fructosa, psicosa, sorbosa, dihidroxiacetona, sacarosa y tagatosa, así como mezclas de estas.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la relación en peso entre el al menos un azúcar reductor y el componente de amina es de 95:5 a 70:30.

45 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el producto polimérico es un producto del al menos un azúcar reductor, el al menos un componente de amina y al menos un reticulante adicional que es diferente del componente de amina.

50 9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el reticulante adicional se selecciona del grupo que consiste en compuestos que contienen nitrógeno, aminoácidos y sales de amonio inorgánicas.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el reticulante adicional es HMDA.

55 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la proporción azúcar reductor:polietilenimina:HMDA está en el intervalo de 78:2:20 a 74:7:19.

60 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el conjunto de material se selecciona del grupo que consiste en fibras minerales, fibras de lana de escoria, fibras de lana de roca, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras cerámicas, fibras metálicas, fibras de carbono, fibras de poliimida, fibras de poliéster, fibras de rayón y fibras celulósicas.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde las fibras celulósicas comprenden material seleccionado del grupo que consiste en virutas de madera, serrín, pulpa de madera, madera molida, yute, lino, cáñamo y paja.

Figura 1:

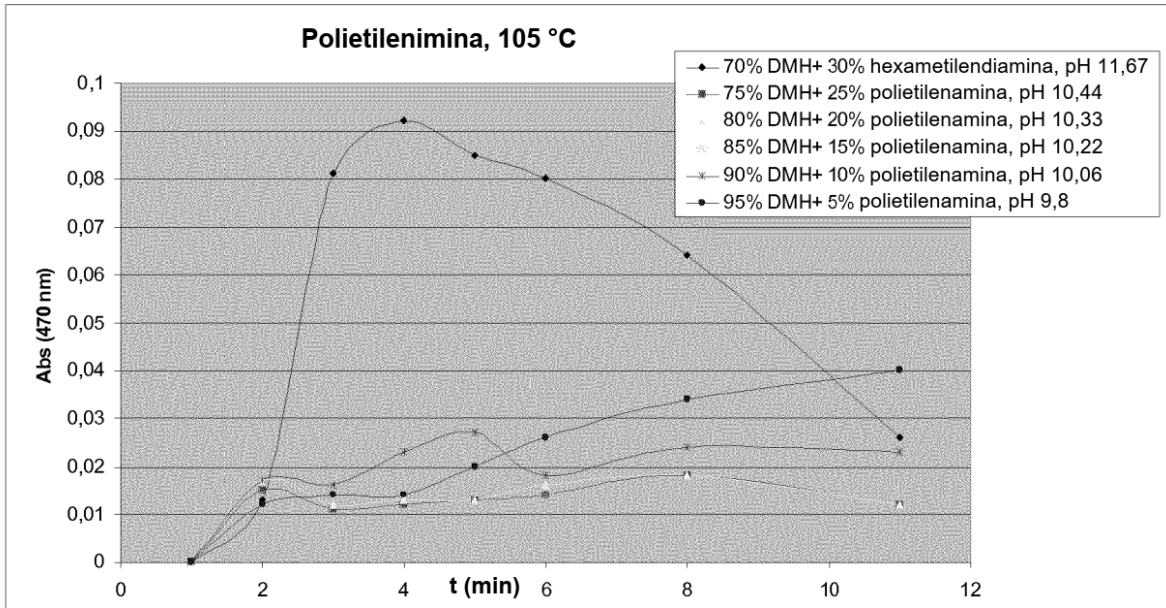


Figura 2:

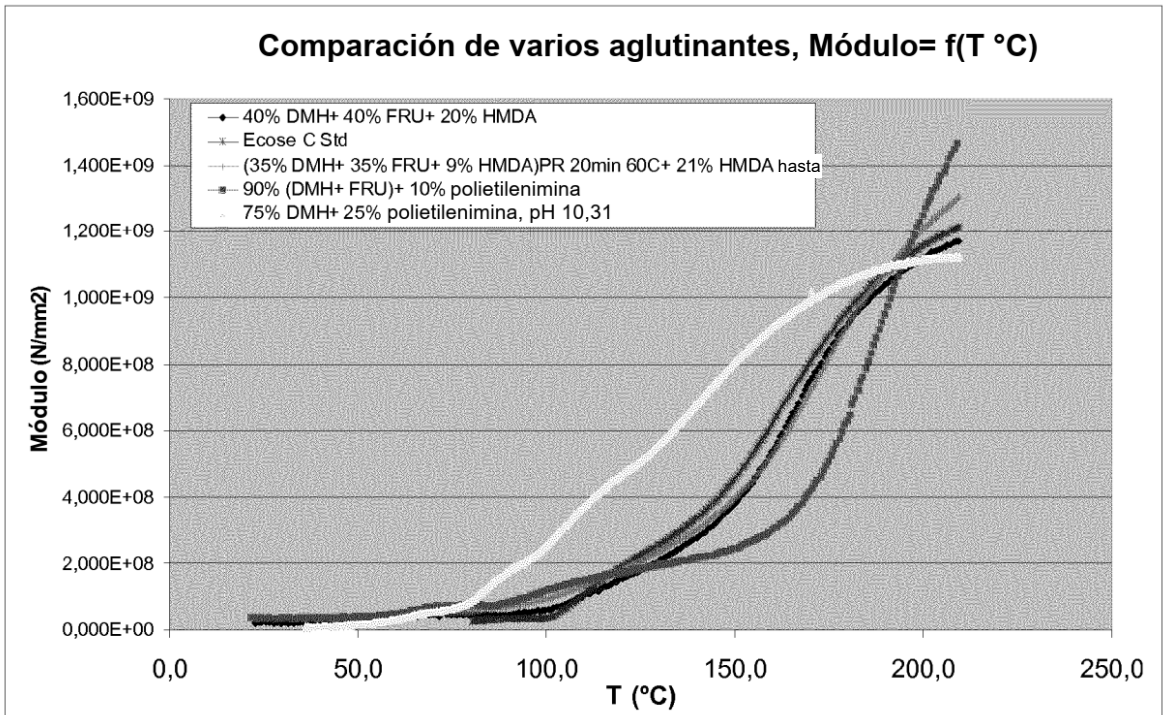


Figura 3:

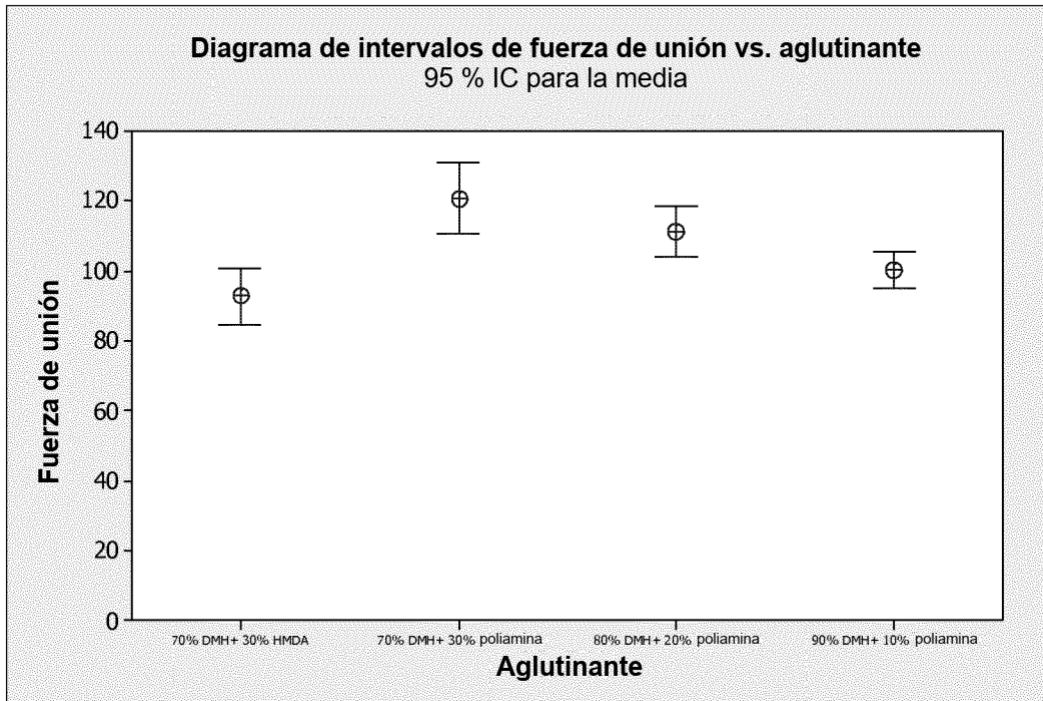


Figura 4:

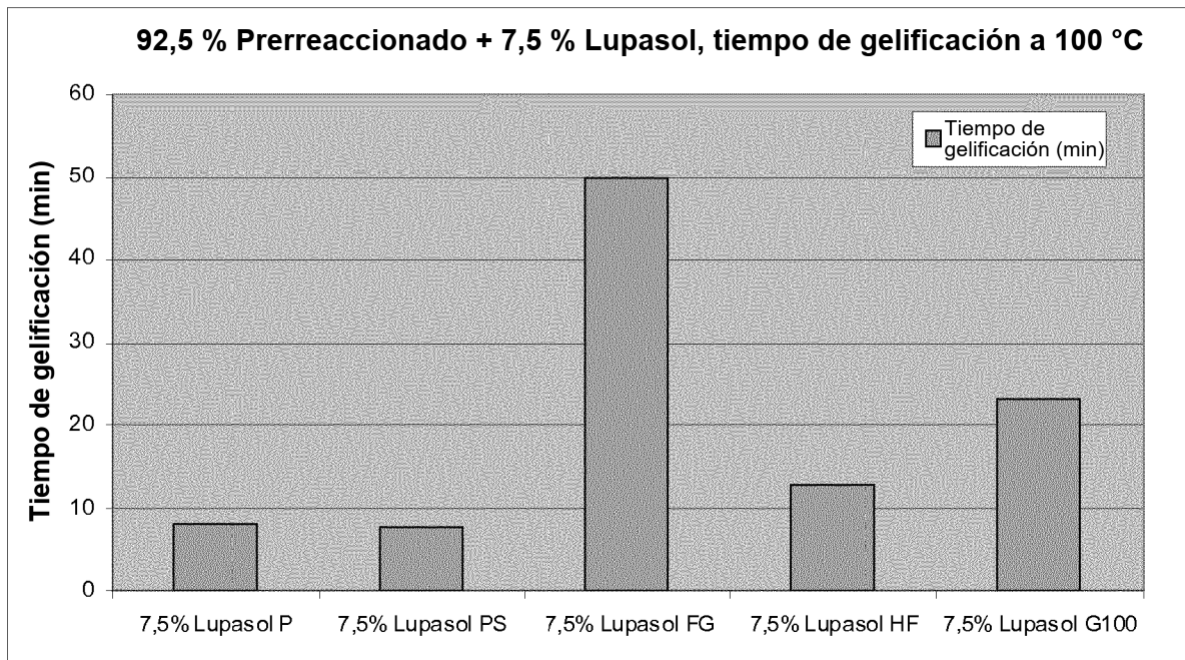


Figura 5:

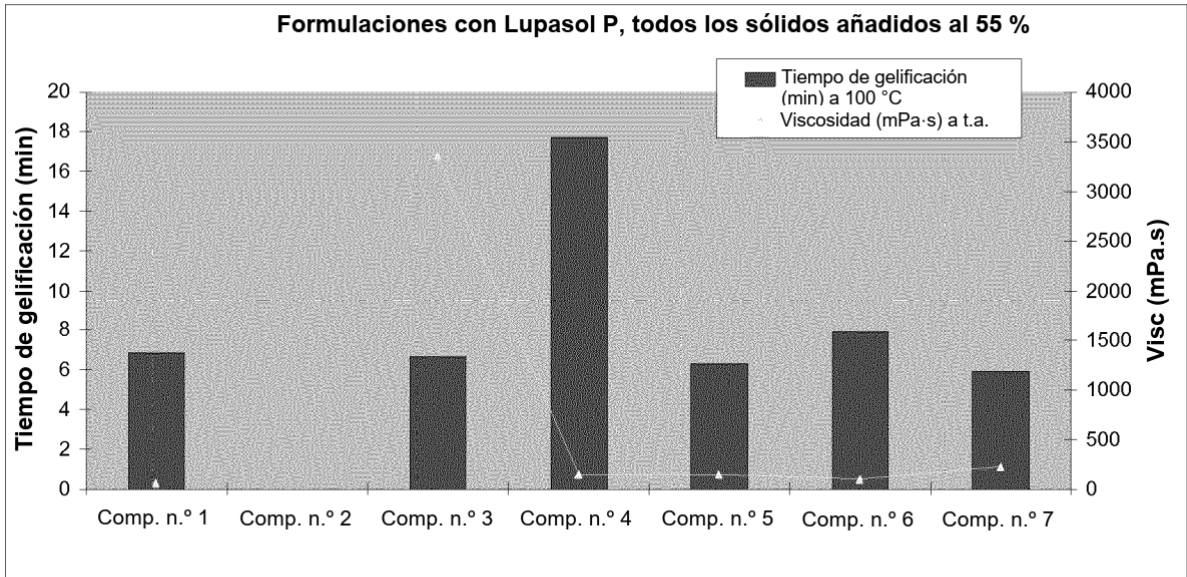


Figura 6:

