

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 538**

51 Int. Cl.:

C08L 97/00 (2006.01)

C03C 25/32 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2020 PCT/EP2020/059670**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2021 WO21197637**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2020 E 20717622 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023 EP 4127067**

54 Título: **Composición acuosa de aglutinante**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2024

73 Titular/es:
**ROCKWOOL A/S (100.0%)
Hovedgaden 584
2640 Hedehusene, DK**

72 Inventor/es:
**BARTNIK JOHANSSON, DORTE y
NIKOLIC, MIROSLAV**

74 Agente/Representante:
DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 970 538 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

Composición acuosa de aglutinante

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición acuosa de aglutinante para fibras minerales, a un método para producir un producto de fibra mineral unido usando dicho aglutinante, y a un producto de fibra mineral que comprende fibras minerales en contacto con un aglutinante curado.

10

Antecedentes de la invención

Los productos de fibra mineral comprenden generalmente man-made vitreous fibres (fibras vítreas artificiales - MMVF) tales como, p. ej., fibras de vidrio, fibras cerámicas, fibras de basalto, lana de escoria, lana mineral y lana de piedra, que se unen entre sí mediante un material aglutinante polimérico termoendurecible curado. Para su uso como productos de aislamiento térmico o acústico, se producen generalmente esteras de fibras minerales unidas convirtiendo una masa fundida compuesta por materias primas adecuadas en fibras de manera convencional, por ejemplo, mediante proceso con copa de hilatura o mediante proceso con rotor en cascada. Las fibras se insuflan al interior de una cámara de conformación y, mientras se transportan por el aire y mientras están calientes, se pulverizan con una disolución de aglutinante y se depositan al azar como una estera o una banda sobre un transportador en desplazamiento. La estera de fibra se transfiere entonces a un horno de curado donde se insufla aire calentado a través de la estera para curar el aglutinante y unir de manera rígida las fibras minerales entre sí.

15

20

25

30

35

En el pasado, las resinas aglutinantes de elección eran resinas de fenol-formaldehído que pueden producirse económicamente y pueden extenderse con urea antes de su uso como aglutinante. Sin embargo, la legislación existente y propuesta dirigida a la reducción o eliminación de las emisiones de formaldehído han llevado al desarrollo de aglutinantes exentos de formaldehído tales como, por ejemplo, las composiciones de aglutinante basadas en polímeros de policarboxilo y polioles o poliaminas, tal como se describe en EP-A-583086, EP-A-990727, EP-A-1741726, US-A-5.318.990 y US-A-2007/0173588. Otro grupo de aglutinantes sin fenol-formaldehído son los productos de reacción de adición/eliminación de anhídridos alifáticos y/o aromáticos con alcanolaminas, por ejemplo, como se describe en WO 99/36368, WO 01/05725, WO 01/96460, WO 02/06178, WO 2004/007615 y WO 2006/061249. Estas composiciones de aglutinante son solubles en agua y presentan excelentes propiedades de unión en términos de velocidad de curado y densidad de curado. WO 2008/023032 describe aglutinantes modificados con urea del tipo que proporcionan productos de lana mineral que tienen una captación de humedad reducida.

40

El documento WO 2016/120576 describe lignosulfonatos de amonio como aglutinante y el documento FR-2976584 ácido lignosulfónico como aglutinante.

Puesto que algunos de los materiales de partida usados en la producción de estos aglutinantes son productos químicos bastante caros, existe la necesidad continuada de proporcionar aglutinantes exentos de formaldehído que se produzcan económicamente.

45

Un efecto adicional vinculado a las composiciones acuosas de aglutinante conocidas previamente de fibras minerales es que al menos la mayoría de los materiales de partida usados para las producciones de estos aglutinantes proceden de combustibles fósiles. Hay una tendencia continuada de los consumidores a preferir productos que se producen completamente o al menos parcialmente a partir de materiales renovables y existe, por lo tanto, una necesidad de proporcionar aglutinantes para lana mineral que se produzcan al menos parcialmente a partir de materiales renovables.

50

Un efecto adicional vinculado a las composiciones aglutinantes acuosas conocidas previamente para las fibras minerales es que implican una gran cantidad de componentes que son corrosivos y/o perjudiciales. Esto requiere medidas protectoras para la maquinaria implicada en la producción de productos de lana mineral para impedir la corrosión y también requiere medidas de seguridad para las personas que manejan esta maquinaria. Esto conduce a costes aumentados y problemas de salud y, por tanto, existe la necesidad de proporcionar composiciones de aglutinante para fibras minerales con un contenido reducido de materiales corrosivos y/o perjudiciales.

55

Al mismo tiempo, se han propuesto varios aglutinantes para fibras minerales, que en gran medida se basan en materiales de partida renovables. En muchos casos, estos aglutinantes basados en gran medida en recursos renovables están también exentos de formaldehído.

60

Sin embargo, muchos de estos aglutinantes son todavía comparativamente caros dado que se basan en materiales básicos comparativamente costosos.

65

Resumen de la invención

Por lo tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar una composición aglutinante que sea particularmente adecuada para unir fibras minerales, utilice materiales renovables como materiales de partida, reduzca los materiales corrosivos y/o perjudiciales, y sea comparativamente barata de producir.

5 Un objeto adicional de la presente invención era proporcionar un producto de lana mineral unido con una composición aglutinante de este tipo.

Otro objeto de la presente invención era proporcionar un método para fabricar dicho producto de lana mineral.

10 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona, preferiblemente una composición aglutinante exenta de formaldehído, que comprende:

- un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;

15 - un componente (ii) en forma de

o uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, polietilenimina, polivinilamina, aminas grasas; y/o

20 o uno más reticulantes en forma de amidas grasas; y/o

o uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en aldehídos, tales como formaldehído, glioxal, glutaraldehído, dimetoxietanal, furfural, glicolaldehído, ácido glioxálico, hidroximetilfurfural; y/o

25 o uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en isocianatos, poliacrilatos; y/o

o uno o más reticulantes seleccionados entre moléculas con un peso molecular inferior a 1500 g/mol que tienen menos de 3 grupos epoxi; y/o

30 o uno o más reticulantes seleccionados entre poliesterpolioles, tales como policaprolactona; y/o

o uno o más reticulantes en forma de aziridinas, tales como CX100, NeoAdd-Pax 521/523; y/o

35 o uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en almidón, almidón modificado, CMC; y/o

o uno o más reticulantes en forma de carbodiimidias multifuncionales alifáticas; y/o

40 o uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes basados en melamina, tales como reticulantes basados en hexaquis(metilmetoxi)melamina (HMMM);

- un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes.

45 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un producto de fibra mineral unido que comprende la etapa de poner en contacto las fibras minerales con la composición aglutinante acuosa descrita anteriormente.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un producto de lana mineral que comprende fibras minerales en contacto con la composición aglutinante curada según la presente invención.

50 Los presentes inventores han descubierto, de forma sorprendente, que es posible obtener un producto de lana mineral que comprenda fibras minerales unidas por un aglutinante resultante del curado de una composición de aglutinante, donde la composición de aglutinante pueda producirse en gran medida a partir de materiales renovables baratos y contenga únicamente en escasa medida algún agente corrosivo y/o nocivo.

55 Descripción de las realizaciones preferidas

La composición acuosa de aglutinante para fibras minerales según la presente invención comprende

60 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;

- un componente (ii) en forma de

o uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, polietilenimina, polivinilamina, aminas grasas; y/o

65 o uno más reticulantes en forma de amidas grasas; y/o

- uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en aldehídos, tales como formaldehído, glicoxal, glutaraldehído, dimetoxietanal, furfural, glicolaldehído, ácido glicoxálico, hidroximetilfurfural; y/o
- 5 ◦ uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en isocianatos, poliacrilatos; y/o
- uno o más reticulantes seleccionados entre moléculas con un peso molecular inferior a 1500 g/mol que tienen menos de 3 grupos epoxi; y/o
- 10 ◦ uno o más reticulantes seleccionados entre poliesterpolioles, tales como policaprolactona; y/o
- uno o más reticulantes en forma de aziridinas, tales como CX100, NeoAdd-Pax 521/523; y/o
- 15 ◦ uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en almidón, almidón modificado, CMC; y/o
- uno o más reticulantes en forma de carbodiimidias multifuncionales alifáticas; y/o
- uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes basados en melamina, tales como reticulantes basados en hexaquis(metilmetoxi)melamina (HMMM);
- 20 - un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes.

En una realización preferida, los aglutinantes según la presente invención están exentos de formaldehído.

25 Para la finalidad de la presente solicitud, la expresión “libre de formaldehído” se define para caracterizar un producto de lana mineral donde la emisión está por debajo de 5 µg/m²/h de formaldehído procedente del producto de lana mineral, preferiblemente por debajo de 3 µg/m²/h. Preferiblemente, el ensayo se lleva a cabo según la norma ISO 16000 para someter a ensayo las emisiones de aldehído.

30 Componente (i)

El componente (i) es en forma de una o más ligninas oxidadas.

35 La lignina, celulosa y hemicelulosa son los tres compuestos orgánicos principales en la pared celular de una planta. La lignina puede considerarse como el pegamento que mantiene unidas las fibras de celulosa. La lignina contiene grupos tanto hidrófilos como hidrófobos. Es el segundo polímero natural más abundante en el mundo, solo superado por la celulosa, y se estima que representa hasta el 20-30 %% del carbono total contenido en la biomasa, que es más de 1 billón de toneladas globalmente.

40 La Figura 1 muestra una sección de una posible estructura de lignina.

Hay al menos cuatro grupos de ligninas técnicas disponibles en el mercado. Estos cuatro grupos se muestran en la Figura 3. Un posible quinto grupo, lignina de biorrefinería, es un poco diferente, ya que no se describe mediante el proceso de extracción, sino mediante el origen del proceso, por ejemplo, biorrefinado y, por lo tanto, puede ser similar o diferente a cualquiera de los otros grupos mencionados. Cada grupo es diferente entre sí, y cada uno es adecuado para distintas aplicaciones. La lignina es un material complejo y heterogéneo compuesto por hasta tres monómeros distintos de fenilpropano, dependiendo de la fuente. Las ligninas de madera blanda se fabrican principalmente con unidades de alcohol coniferílico, véase la Figura 2, y como resultado de ello, son más homogéneas que las ligninas de madera dura, que tienen un mayor contenido de alcohol siringílico, véase la Figura 2. El aspecto y la consistencia de la lignina son bastante variables, y dependen en gran medida del proceso.

50 Un resumen de las propiedades de estas ligninas técnicas se muestra en la Figura 4.

El lignosulfonato procedente del proceso de fabricación de pasta con sulfito sigue siendo la mayor fuente comercial disponible de lignina, con una capacidad de 1,4 millones de toneladas. Sin embargo, el proceso kraft es actualmente el proceso de formación de pasta más utilizado y está sustituyendo gradualmente al proceso de sulfito. Se estima que se producen 78 millones de toneladas anuales de lignina mediante la producción de pasta kraft, pero la mayoría de esta se quema para la obtención de vapor y energía. La capacidad actual para la recuperación kraft se estima en 160.000 toneladas, pero las fuentes indican que la recuperación actual es solo de aproximadamente 75.000 toneladas. La lignina kraft se desarrolla a partir de licor negro, el licor gastado del proceso de sulfato o kraft. Actualmente, se utilizan 3 procesos bien conocidos para producir la lignina kraft: LignoBoost, LignoForce y SLRP. Estos 3 procesos son similares, ya que implican la adición de CO₂ para reducir el pH a 9-10, seguido de acidificación para reducir aún más el pH a aproximadamente 2. La etapa final implica cierta combinación de lavado, lixiviación y filtración para eliminar la ceniza y otros contaminantes. Los tres procesos se encuentran globalmente en diversas etapas de comercialización.

65

El proceso kraft introduce grupos tiol, estilbeno, mientras que queda algo de carbohidrato. El sulfato de sodio también está presente como una impureza debido a la precipitación de lignina del licor con ácido sulfúrico, pero puede evitarse potencialmente alterando la forma en que se aísla la lignina. El proceso kraft da lugar a una alta cantidad de grupos hidroxilo fenólicos, y esta lignina es soluble en agua cuando estos grupos están ionizados (por encima de pH~10).

5 La lignina kraft comercial tiene de forma general mayor pureza que los lignosulfonatos. El peso molecular es de 1000-3000 g/mol.s

10 La lignina de sosa se origina en procesos de formación de pulpa de hidróxido de sodio, que se utilizan principalmente para paja de trigo, bagazo y linaza. Las propiedades de la lignina de sosa son similares a las de las ligninas kraft en términos de solubilidad y T_g . Este proceso no utiliza azufre y no hay azufre unido covalentemente. La concentración de cenizas es muy baja. La lignina de sosa tiene una baja solubilidad en medio neutro y ácido, pero es completamente soluble a pH 12 y superior.

15 El proceso de lignosulfonato introduce una gran cantidad de grupos sulfonato que hacen que la lignina sea soluble en agua, pero también en soluciones acuosas ácidas. Los lignosulfonatos tienen hasta un 8 % de azufre en forma de sulfonato, mientras que la lignina kraft tiene 1-2 % de azufre, en su mayor parte unido a la lignina. El peso molecular del lignosulfonato es de 15.000-50.000 g/mol. Esta lignina contiene más carbohidrato residual en comparación con otros tipos, y tiene un peso molecular promedio más alto. El núcleo hidrófobo típico de lignina, junto con un gran número de grupos de sulfonato ionizado, hacen que esta lignina sea atractiva como tensioactivo y, a menudo, encuentra aplicación en la dispersión de cemento, etc.

25 Otro grupo de ligninas disponibles son las ligninas resultantes de los procesos de biorrefino, en los que los carbohidratos se separan de la lignina mediante procesos químicos o bioquímicos para producir una fracción rica en carbohidratos. Esta lignina restante se denomina lignina de biorrefinería. Las biorrefinerías se centran en la producción de energía y producen sustitutos para productos obtenidos de combustibles fósiles y petroquímicos, así como lignina. La lignina de este proceso se considera en general un producto de bajo valor, o incluso un producto residual, utilizado principalmente para combustión térmica o utilizado como forraje de bajo grado, o se desecha de otra manera.

30 La disponibilidad de lignina organosolv aún se considera a escala piloto. El proceso implica la extracción de lignina utilizando agua junto con diversos disolventes orgánicos (más frecuentemente etanol) y algunos ácidos orgánicos. Una ventaja de este proceso es la mayor pureza de la lignina obtenida, pero a un coste mucho más alto en comparación con otras ligninas técnicas y con la solubilidad en disolventes orgánicos, y no en agua.

35 Los intentos anteriores de utilizar lignina como compuesto básico para composiciones aglutinantes para fibras minerales fracasaron porque resultó difícil encontrar agentes de reticulación adecuados que logran propiedades mecánicas deseables del producto de lana mineral curada y al mismo tiempo evitaran componentes nocivos y/o corrosivos. Actualmente, la lignina se utiliza para sustituir productos químicos derivados del petróleo, tales como fenol en resinas fenólicas en aplicaciones de aglutinante o en betún. También se utiliza como aditivos de cemento y hormigón y, en algunos aspectos, como dispersantes.

45 La reticulación de un polímero en general debería proporcionar propiedades mejoradas como resistencia mecánica, química y térmica, etc. La lignina es especialmente abundante en grupos hidroxilo fenólicos y alifáticos que pueden hacerse reaccionar dando lugar a una estructura reticulada de lignina. Distintas ligninas también tendrán otros grupos funcionales disponibles que puedan utilizarse potencialmente. La existencia de estos otros grupos depende en gran medida de la forma en que se separó la lignina de la celulosa y hemicelulosa (tioles en lignina kraft, sulfonatos en lignosulfonato, etc.) dependiendo de la fuente.

50 Se ha descubierto que, mediante el uso de ligninas oxidadas, se pueden preparar composiciones aglutinantes para fibras minerales que permitan excelentes propiedades del producto de fibra mineral producido.

En una realización, el componente (i) está en forma de una o más ligninas kraft oxidadas.

55 En una realización, el componente (i) está en forma de una o más ligninas de sosa oxidadas.

En una realización, el componente (i) está en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco. Para el propósito de la presente invención, la expresión "ligninas oxidadas con amoníaco", debe entenderse como una lignina que ha sido oxidada por un agente de oxidación en presencia de amoníaco. La expresión "lignina oxidada con amoníaco", se abrevia como LOA.

60 En una realización alternativa, el amoníaco es sustituido parcial o totalmente por un hidróxido de metal alcalino, en particular hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio.

65 Un agente de oxidación típico utilizado para preparar las ligninas oxidadas es peróxido de hidrógeno.

En una realización, la lignina oxidada con amoníaco comprende uno o más de los compuestos seleccionados del grupo de amoníaco, aminas, hidróxidos o cualquier sal de los mismos.

5 En una realización, el componente (i) tiene un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,05 a 10 mmol/g, tal como de 0,1 a 5 mmol/g, tal como de 0,20 a 1,5 mmol/g, tal como de 0,40 a 1,2 mmol/g, tal como de 0,45 a 1,0 mmol/g, respecto al peso seco del componente (i).

10 En una realización, el componente (i) tiene un contenido promedio de grupos ácido carboxílico superior a 1,5 grupos por macromolécula del componente (i), tal como superior a 2 grupos, tal como superior a 2,5 grupos.

En la composición aglutinante según la presente invención, el componente (i), es decir, la una o más ligninas oxidadas, puede estar presente en una cantidad de 25 a 95 % en peso, tal como de 30 a 90 % en peso, tal como de 35 a 85 % en peso, respecto al peso seco de la composición de aglutinante.

15 Se cree que el contenido de grupo de ácido carboxílico de las ligninas oxidadas desempeña un papel importante en las sorprendentes ventajas de las composiciones aglutinantes acuosas para fibras minerales según la presente invención. En particular, se cree que el grupo de ácido carboxílico de las ligninas oxidadas mejora las propiedades de reticulación y, por lo tanto, permite mejores propiedades mecánicas de los productos de fibra mineral curada.

20 Componente (ii)

El componente (ii) es en forma de uno o más reticulantes.

25 En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en aminas orgánicas multifuncionales, tales como una alcanolamina, diaminas, tales como hexametildiamina, triaminas.

En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, polietilenimina, polivinilamina, aminas grasas.

30 En una realización, el componente (ii) es una amida grasa.

En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en aldehídos, tales como formaldehído, glicoxal, glutaraldehído, dimetoxietanal, furfural, glicolaldehído, ácido glicoxálico, hidroximetilfurfural.

35 En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en isocianatos, poliacrilatos.

40 En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados entre moléculas con un peso molecular inferior a 1500 g/mol que tienen menos de 3 grupos epoxi; en donde preferiblemente, no es uno o más oligómeros o polímeros flexibles, tales como polímeros de base acrílica de baja Tg, tales como polímeros de base vinílica de baja Tg, tales como poliéteres de baja Tg, que contienen grupos funcionales reactivos tales como grupos carbodiimida, tales como grupos anhídrido, tales como grupos oxazolina, tales como grupos amino, tales como grupos epoxi.

45 En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados entre poliésterpolioles, tales como policaprolactona.

En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes en forma de aziridinas, tales como CX100, NeoAdd-Pax 521/523.

50 En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en almidón, almidón modificado, CMC.

55 En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes en forma de carbodiimidias multifuncionales alifáticas;.

En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes basados en melamina, tales como reticulantes basados en hexaquis(metilmetoxi)melamina (HMMM).

60 Los ejemplos de dichos compuestos son Picassian XL 701, 702, 725 (Stahl Polymers), tales como ZOLDINE® XL-29SE (Angus Chemical Company), tal como CX300 (DSM), tal como Carbodilite V-02-L2 (Nisishinbo Chemical Inc.).

En una realización, el componente (ii) es un reticulante basado en melamina, tal como un reticulante basado en hexaquis(metilmetoxi)melamina (HMMM).

65 En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en aminas orgánicas multifuncionales, tales como una alcanolamina, diaminas, tales como hexametildiamina, triaminas.

En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en polietilenimina, polivinilamina, aminas grasas.

5 En una realización, el componente (ii) es una amida grasa.

En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en dimetoxietanal, glicolaldehído, ácido glioxálico.

10 En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados entre poliesterpolioles, tales como policaprolactona.

En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en almidón, almidón modificado, CMC.

15 En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes en forma de carbodiimidas multifuncionales alifáticas.

En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes basados en melamina, tales como reticulantes basados en hexaquis(metilmetoxi)melamina (HMMM).

20 Los ejemplos de dichos compuestos son Picassian XL 701, 702, 725 (Stahl Polymers), tales como ZOLDINE® XL-29SE (Angus Chemical Company), tal como CX300 (DSM), tal como Carbodilite V-02-L2 (Nisishinbo Chemical Inc.).

25 En una realización, el componente (ii) comprende uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de β -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina.

Los reticulantes de β -hidroxialquilamida son un agente de curado para las macromoléculas con funcionalidad ácida. Proporciona una red polimérica reticulada dura, duradera, resistente a la corrosión y resistente a disolventes. Se cree que los reticulantes de β -hidroxialquilamida curan mediante reacción de esterificación para formar múltiples enlaces éster. La funcionalidad hidroxilo de los reticulantes de β -hidroxialquilamida debe ser un promedio de al menos 2, preferiblemente mayor que 2, y más preferiblemente 2-4, para obtener una respuesta de curado óptima.

30

Los reticulantes que contienen grupos oxazolina son polímeros que contienen uno o más grupos oxazolina en cada molécula, y de forma general, los reticulantes que contienen oxazolina pueden obtenerse fácilmente polimerizando un derivado de oxazolina. La patente US-6.818.699 B2 proporciona una descripción para dicho proceso.

35

En una realización, el componente (ii) es un aceite epoxidado basado en triglicérido de ácido graso.

Se señala que los aceites epoxidados basados en triglicéridos de ácidos grasos no se consideran peligrosos y, por lo tanto, el uso de estos compuestos en las composiciones aglutinantes según la presente invención no hace que estas composiciones sean inseguras en su manejo.

40

En una realización, el componente (ii) es una molécula que tiene 3 o más grupos epoxi.

En una realización, el componente (ii) es uno o más oligómeros o polímeros flexibles, tal como un polímero de base acrílica de baja Tg, tal como un polímero de base vinílica de baja Tg, tal como un poliéter de baja Tg, que contiene grupos funcionales reactivos tales como grupos carbodiimida, tales como grupos anhídrido, tales como grupos oxazolina, tales como grupos amino, tales como grupos epoxi.

45

En una realización, el componente (ii) se selecciona del grupo que consiste en reticulantes que intervienen en una reacción de curado, tales como hidroxialquilamida, alcanolamina, un producto de reacción de una alcanolamina y un ácido policarboxílico. En US-6.706.853 B1 puede encontrarse el producto de reacción de una alcanolamina y un ácido policarboxílico.

50

En una realización, el componente (ii) es uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en aminas orgánicas multifuncionales, tales como una alcanolamina, diaminas, tales como hexametildiamina, triaminas.

55

Sin pretender ceñirse a ninguna teoría en particular, los presentes inventores creen que las propiedades tan ventajosas de las composiciones aglutinantes acuosas según la presente invención se deben a la interacción de las ligninas oxidadas utilizadas como componente (i) y los reticulantes mencionados anteriormente. Se cree que la presencia de grupos ácido carboxílico en las ligninas oxidadas permite la reticulación muy efectiva de las ligninas oxidadas.

60

En una realización, la composición aglutinante según la presente invención comprende el componente (ii) en una cantidad de 1 a 40 % en peso, tal como de 4 a 20 % en peso, tal como de 6 a 12 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

65

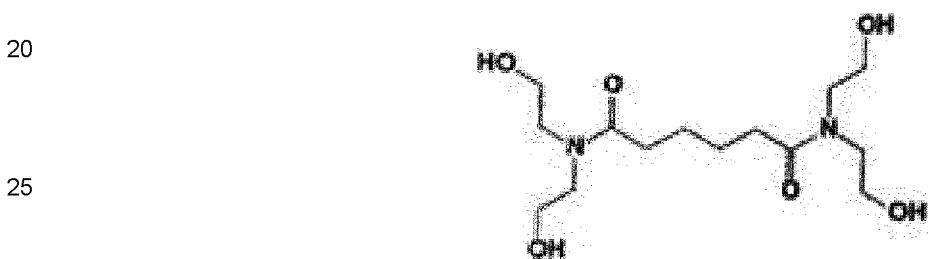
Se señala que los aceites epoxidados basados en triglicéridos de ácidos grasos no se consideran peligrosos y, por lo tanto, el uso de estos compuestos en las composiciones aglutinantes según la presente invención no hace que estas composiciones sean inseguras en su manejo.

5 En una realización, el componente (ii) es una molécula que tiene 3 o más grupos epoxi.

En una realización, el componente (ii) es uno o más oligómeros o polímeros flexibles, tal como un polímero de base acrílica de baja Tg, tal como un polímero de base vinílica de baja Tg, tal como un poliéter de baja Tg, que contiene grupos funcionales reactivos tales como grupos carbodiimida, tales como grupos anhídrido, tales como grupos oxazolona, tales como grupos amino, tales como grupos epoxi.

En una realización, el componente (ii) se selecciona del grupo que consiste en reticulantes que intervienen en una reacción de curado, tales como hidroxialquilamida, alcanolamina, un producto de reacción de una alcanolamina y un ácido policarboxílico. En US-6.706.853 B1 puede encontrarse el producto de reacción de una alcanolamina y un ácido policarboxílico.

En una realización, el componente (ii) es Primid XL552, que tiene la siguiente estructura:



30 **Primid XL-552**

El componente (ii) también puede ser cualquier mezcla de los compuestos mencionados anteriormente.

35 Sin pretender ceñirse a ninguna teoría en particular, los presentes inventores creen que las propiedades tan ventajosas de las composiciones aglutinantes acuosas según la presente invención se deben a la interacción de las ligninas oxidadas utilizadas como componente (i) y los reticulantes mencionados anteriormente. Se cree que la presencia de grupos ácido carboxílico en las ligninas oxidadas permite la reticulación muy efectiva de las ligninas oxidadas.

40 En una realización, la composición aglutinante según la presente invención comprende el componente (ii) en una cantidad de 1 a 40 % en peso, tal como de 4 a 20 % en peso, tal como de 6 a 12 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

Componente (iii)

45 El componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes.

En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en alcoholes grasos, alcoholes monohidroxilados tales como pentanol, alcohol estearílico.

50 En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en alcoxilatos, tales como etoxilatos, tales como etoxilatos de butanol, tales como butoxitriglicol.

En una realización, el componente (iii) está en forma de propilenglicoles.

55 En una realización, el componente (iii) está en forma de ésteres de glicol.

En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en adipatos, acetatos, benzoatos, ciclobenzoatos, citratos, estearatos, sorbatos, sebacatos, azelatos, butiratos, valeratos.

60 En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en derivados de fenol, tales como fenoles sustituidos con alquilo o arilo.

65 En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en silanoles, siloxanos.

- 5 En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en sulfatos tales como alquil sulfatos, sulfonatos tales como alquil aril sulfonatos tales como alquil sulfonatos, fosfatos tales como tripolifosfatos; tales como tributilfosfatos.
- En una realización, el componente (iii) está en forma de hidroxiácidos.
- 10 En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en amidas monoméricas tales como acetamidas, benzamida, amidas de ácidos grasos tales como amidas de aceite de sebo.
- En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en compuestos de amonio cuaternario, tales como trimetilglicina, cloruro de diestearildimetilamonio.
- 15 En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en aceites vegetales tales como aceite de ricino, aceite de palma, aceite de linaza, aceite de sebo, aceite de soja.
- En una realización, el componente (iii) está en forma de aceite de sebo.
- 20 En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en aceites hidrogenados, aceites acetilados.
- En una realización, el componente (iii) está en forma de ésteres metílicos de ácidos grasos.
- 25 En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en alquilpoliglucósidos, gluconamidas, aminoglucosamidas.ésteres de sacarosa, ésteres de sorbitán.
- En una realización, el componente (iii) comprende uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol.
- 30 En una realización, el componente (iii) comprende uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en propilenglicoles, derivados de fenol, silanoles, siloxanos, hidroxiácidos, aceites vegetales, polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol.
- 35 Se ha descubierto de forma sorprendente que la inclusión de plastificantes en las composiciones acuosas de aglutinante según la presente invención mejora considerablemente las propiedades mecánicas de los productos de fibra mineral según la presente invención.
- 40 El término plastificante se refiere a una sustancia que se añade a un material para hacerlo más blando, más flexible (al disminuir la temperatura de transición vítrea Tg) y más fácil de procesar.
- En una realización, el componente (iii) es en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol, poliéteres, azúcares hidrogenados, ftalatos y/o ácidos, tales como ácido adípico, ácido vanílico, ácido láctico y/o ácido ferúlico, polímeros acrílicos, alcohol polivinílico, dispersiones de poliuretano, carbonato de etileno, carbonato de propileno, lactonas, lactamas, lactidas, polímeros basados en acrílico con grupos carboxilo libres, y/o dispersiones de poliuretano con grupos carboxilo libres.
- 45 En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en polioles, tales como carbohidratos, azúcares hidrogenados, tales como sorbitol, eritriol, glicerol, monoetilenglicol, polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol, poliéteres, ftalatos y/o ácidos, tales como ácido adípico, ácido vanílico, ácido láctico
- y/o ácido ferúlico, polímeros acrílicos, alcohol polivinílico, dispersiones de poliuretano,
- 55 carbonato de etileno, carbonato de propileno, lactonas, lactamas, lactidas, polímeros basados en acrílico con grupos carboxilo libres y/o dispersiones de poliuretano con grupos carboxilo libres, poliamidas, amidas tales como carbamida/urea, o cualquiera de sus mezclas.
- 60 En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en carbonatos, tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, lactonas, lactamas, lactidas, compuestos con una estructura similar a la lignina, como vainillina, acetosiringona, disolventes utilizados como agentes coalescentes, como éteres de alcohol, alcohol polivinílico.
- 65

En una realización, el componente (iii) es en forma de uno o más plastificantes no reactivos seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol, poliéteres, azúcares hidrogenados, ftalatos y/u otros ésteres, disolventes utilizados como agentes de coalescencia, como éteres de alcohol, polímeros acrílicos, alcohol polivinílico.

5 En una realización, el componente (iii) es uno o más plastificantes reactivos seleccionados del grupo que consiste en carbonatos, tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, lactonas, lactamas, lactidas, ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos, tales como ácido adípico, o ácido láctico, y/o ácido vanílico y/o ácido ferúlico, dispersiones de poliuretano, polímeros basados en acrílico con grupos carboxilo libres, compuestos con una estructura similar a lignina como vainillina, acetosiringona.

10 Otro aspecto particular sorprendente de la presente invención es que el uso de plastificantes que tienen un punto de ebullición de más de 100 °C, en particular de 140 a 250 °C, mejora fuertemente las propiedades mecánicas de los productos de fibra mineral según la presente invención aunque, en vista de su punto de ebullición, es probable que estos plastificantes se evaporen al menos en parte durante el curado de los aglutinantes acuosos en contacto con las fibras minerales.

15 En una realización, el componente (iii) comprende uno o más plastificantes que tienen un punto de ebullición superior a 100 °C, tal como de 110 a 280 °C, más preferido de 120 a 260 °C, más preferido de 140 a 250 °C.

20 Sin pretender ceñirse a ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que la eficacia de estos plastificantes en la composición acuosa de aglutinante según la presente invención está asociada al efecto de aumentar la movilidad de las ligninas oxidadas durante el proceso de curado. Se cree que la mayor movilidad de las ligninas o de las ligninas oxidadas durante el proceso de curado, facilita una reticulación eficaz.

25 En una realización, el componente (iii) comprende uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 150 a 50000 g/mol, en particular de 150 a 4000 g/mol, más en particular de 150 a 1000 g/mol, preferiblemente de 150 a 500 g/mol, más preferiblemente de 200 a 400 g/mol.

30 En una realización, el componente (iii) comprende uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 4000 a 25000 g/mol, en particular de 4000 a 15000 g/mol, más en particular de 8000 a 12000 g/mol.

35 En una realización, el componente (iii) es capaz de formar enlaces covalentes con el componente (i) y/o el componente (ii) durante el proceso de curado. Dicho componente no se evaporaría, y permanecería formando parte de la composición, pero se alterará eficazmente para no introducir efectos secundarios no deseados, p. ej., absorción de agua en el producto curado. Ejemplos no limitativos de dicho componente son los polímeros basados en caprolactona y acrílicos con grupos carboxilo libres.

El componente (iii) puede ser también cualquier mezcla de los compuestos mencionados anteriormente.

40 En una realización, el componente (iii) está presente en una cantidad de 0,5 al 50, preferiblemente de 2,5 a 25, más preferiblemente de 3 a 15 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

Composición acuosa de aglutinante para fibras minerales que comprenden componentes (i) y (iia)

45 En una realización, la presente invención se dirige a una composición acuosa de aglutinante para fibras minerales que comprende:

50 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas; - un componente (iia) en forma de uno o más modificadores.

Los presentes inventores han descubierto que las excelentes propiedades de aglutinante también pueden lograrse mediante un sistema de dos componentes que comprende el componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas y un componente (iia) en forma de uno o más modificadores, y opcionalmente cualquiera de los otros componentes mencionados anteriormente y a continuación.

55 En una realización preferida, el componente (iia) es un modificador en forma de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en aceites epoxidados basados en triglicéridos de ácidos grasos.

60 En una realización, el componente (iia) es un modificador en forma de uno o más compuestos seleccionados de moléculas que tienen 3 o más grupos epoxi.

65 En una realización, el componente (iia) es un modificador en forma de uno o más oligómeros o polímeros flexibles, tal como un polímero de base acrílica de baja Tg, tal como un polímero de base vinílica de baja Tg, tal como un poliéter de baja Tg, que contiene grupos funcionales reactivos tales como grupos carbodiimida, tales como grupos anhídrido, tales como grupos oxazolona, tales como grupos amino, tales como grupos epoxi.

En una realización, el componente (iia) es uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en aminas tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, polietilenimina, polivinilamina, aminas grasas.

En una realización, el componente (iia) es una carbodiimida polimérica y/o carbodiimida multifuncional.

Sin pretender ceñirse a ninguna teoría en particular, los presentes inventores creen que las excelentes propiedades aglutinantes conseguidas por la composición aglutinante para fibras minerales que comprenden los componentes (i) y (iia), y otros componentes opcionales, se deben al menos en parte al efecto de que los modificadores utilizados como componentes (iia) cumplen al menos parcialmente la función de un plastificante y un reticulante.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante comprende el componente (iia) en una cantidad de 1 a 40 % en peso, tal como de 4 a 20 % en peso, tal como de 6 a 12 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

Componentes adicionales

En algunas realizaciones, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende otros componentes.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende un catalizador seleccionado entre ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido nítrico, ácido bórico, ácido hipofosforoso y/o ácido fosfórico, y/o cualquier sal de los mismos tales como hipofosfito de sodio, y/o sales de amonio, tales como sales de amonio del ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido nítrico, ácido bórico, ácido hipofosforoso y/o ácido fosfórico, y/o polifosfato de sodio (STTP), y/o metafosfato de sodio (STMP), y/u oxiclورو fosforoso. La presencia de dicho catalizador puede mejorar las propiedades de curado de las composiciones acuosas de aglutinante según la presente invención.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende un catalizador seleccionado entre ácidos de Lewis, que puede aceptar un par de electrones de un compuesto donante que forme un aducto de Lewis, tal como $ZnCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $Sn [N(SO_2-n-C_8F_{17})_2]_4$.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende un catalizador seleccionado de cloruros metálicos, tales como KCl , $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ y $SnCl_2$.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende un catalizador seleccionado de compuestos organometálicos, tales como catalizadores basados en titanato y catalizadores basados en estaño.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende un catalizador seleccionado de agentes quelantes, tales como metales de transición, tales como iones de hierro, iones de cromo, iones de manganeso, iones de cobre.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende además otro componente (iv) en forma de uno o más silanos.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende otro componente (iv) en forma de uno o más agentes de acoplamiento, tales como silanos organofuncionales.

En una realización, el componente (iv) se selecciona del grupo que consiste en silanos organofuncionales, tales como silanos funcionalizados con amino primarios o secundarios, silanos funcionalizados con epoxi, tales como silanos funcionalizados con epoxi poliméricos u oligoméricos, silanos funcionalizados con metacrilato, silanos funcionalizados con alquilo y arilo, silanos funcionalizados con urea o silanos funcionalizados con vinilo.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende además un componente (v) en forma de uno o más componentes seleccionados del grupo de amoníaco, aminas o cualquier sal de los mismos.

Los presentes inventores han descubierto que la inclusión de amoníaco, aminas o cualquier sal de los mismos como componente adicional puede ser útil en particular cuando se utilizan ligninas oxidadas en el componente (i), lignina oxidada que no se ha oxidado en presencia de amoníaco.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende además un componente adicional en forma de urea, en particular en una cantidad de 5 a 40 % en peso, tal como de 10 a 30 % en peso, de 15 a 25 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende además un componente adicional en forma de uno o más carbohidratos seleccionados del grupo que consiste en sacarosa, azúcares reductores, en particular dextrosa, polícarbohidratos y mezclas de los mismos, preferiblemente dextrinas y

maltodextrinas, más preferiblemente jarabes de glucosa, y más preferiblemente jarabes de glucosa con un valor de equivalente de dextrosa de ED = 30 a menos de 100, tal como de

ED= 60 a menos de 100, tal como ED = 60-99, tal como ED = 85-99, tal como ED = 95-99.

5 En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende además un componente adicional en forma de uno o más carbohidratos seleccionados del grupo que consiste en sacarosa y azúcares reductores en una cantidad de 5 a 50 % en peso, tal como 5 a menos de 50 % en peso, tal como 10 a 40 % en peso, tal como 15 a 30 % en peso con respecto al peso seco del componente (i).

10 En el contexto de la presente invención, una composición aglutinante que tiene un contenido de azúcar de 50 % en peso o más, con respecto al peso seco total de los componentes aglutinantes, se considera un aglutinante basado en azúcar. En el contexto de la presente invención, una composición aglutinante que tiene un contenido de azúcar inferior a 50 % en peso respecto al peso seco total de los componentes aglutinantes, se considera un aglutinante no basado en azúcar.

15 En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende además un componente adicional en forma de uno o más agentes tensioactivos que están en forma de emulsionantes no iónicos y/o iónicos tales como polioxietilenos (4) lauril éter, tal como lecitina de soja, tal como dodecil sulfato de sodio.

20 En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende

- un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco que tienen un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,05 a 10 mmol/g, tal como de 0,1 a 5 mmol/g, tal como de 0,20 a 1,5 mmol/g, tal como de 0,40 a 1,2 mmol/g, tal como de 0,45 a 1,0 mmol/g, respecto al peso seco del componente (i);

25 - un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre aziridinas, tales como NeoAdd-Pax 521/523, y carbodiimidias multifuncionales alifáticas;

30 - un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes seleccionados entre propilenglicoles, derivados de fenol, silanoles, siloxanos, hidroxiácidos, aceites vegetales, polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol; en donde preferiblemente la composición acuosa de aglutinante comprende el componente (ii) en una cantidad de 1 a 40 % en peso, tal como 4 a 20 % en peso, 6 a 12 % en peso con respecto al peso seco del componente (i), y (iii) está presente en una cantidad de 0,5 a 50, preferiblemente de 2,5 a 25, más preferiblemente de 3 a 15 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

35 En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende

40 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco que tienen un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,05 a 10 mmol/g, tal como de 0,1 a 5 mmol/g, tal como de 0,20 a 1,5 mmol/g, tal como de 0,40 a 1,2 mmol/g, tal como de 0,45 a 1,0 mmol/g, respecto al peso seco del componente (i);

45 - un componente (iia) en forma de uno o más modificadores seleccionados del grupo que consiste en aminas tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, polietilenimina, polivinilamina, aminas grasas, carbodiimidias multifuncionales alifáticas.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende

50 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco que tienen un contenido promedio de grupos ácido carboxílico de más de 1,5 grupos por macromolécula del componente (i), tal como más de 2 grupos, tal como más de 2,5 grupos;

- un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre uno o más reticulantes en forma de aziridinas, tales como NeoAdd-Pax 521/523 y carbodiimidias multifuncionales alifáticas;

55 - un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes seleccionados entre propilenglicoles, derivados de fenol, silanoles, siloxanos, hidroxiácidos, aceites vegetales, polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol; en donde preferiblemente la composición acuosa de aglutinante comprende el componente (ii) en una cantidad de 1 a 40 % en peso, tal como 4 a 20 % en peso, 6 a 12 % en peso con respecto al peso seco del componente (i), y (iii) está presente en una cantidad de 0,5 a 50, preferiblemente de 2,5 a 25, más preferiblemente de 3 a 15 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

60 En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprende

65 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco que tienen un contenido promedio de grupos ácido carboxílico de más de 1,5 grupos por macromolécula del componente (i), tal como más de 2 grupos, tal como más de 2,5 grupos;

- un componente (iia) en forma de uno o más modificadores seleccionados del grupo que consiste en aminas tales como monoetanolamina,

5 dietanolamina, trietanolamina, polietilenimina, polivinilamina, aminas grasas, carbodiimidias multifuncionales alifáticas.

En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención consiste esencialmente en

- 10 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;
- un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes;
- un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes;
- 15 - un componente (iv) en forma de uno o más agentes de acoplamiento, tales como silanos organofuncionales;
- opcionalmente un componente en forma de uno o más compuestos seleccionados del grupo de amoníaco, aminas o cualesquier sal de los mismos;
- 20 - opcionalmente, un componente en forma de urea;
- opcionalmente un componente en forma de siliconas más reactivas o no reactivas;
- opcionalmente, un aceite de hidrocarburo;
- 25 - opcionalmente, uno o más agentes tensioactivos;
- agua.

30 En una realización, la composición acuosa de aglutinante según la presente invención consiste esencialmente en

- un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;
- un componente (iia) en forma de uno o más modificadores seleccionados del grupo que consiste en aminas tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, polietilenimina, polivinilamina, aminas grasas, carbodiimidias multifuncionales alifáticas;
- 35 - un componente (iv) en forma de uno o más agentes de acoplamiento, tales como silanos organofuncionales;
- 40 - opcionalmente un componente en forma de uno o más compuestos seleccionados del grupo de amoníaco, aminas o cualesquier sal de los mismos;
- opcionalmente, un componente en forma de urea;
- 45 - opcionalmente un componente en forma de siliconas más reactivas o no reactivas;
- opcionalmente, un aceite de hidrocarburo;
- opcionalmente, uno o más agentes tensioactivos;
- 50 - agua.

Un método para producir un producto de fibra mineral

55 La presente invención también proporciona un método para producir un producto de fibra mineral uniendo fibras minerales con la composición aglutinante.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un método para producir un producto de fibra mineral que comprende las etapas de poner en contacto fibras minerales con una composición de aglutinante que comprende

- 60 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;
- un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes;
- 65 - un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes.

ES 2 970 538 T3

Curado

Se cura la banda mediante una reacción química y/o física de los componentes del aglutinante.

5 En una realización, el curado tiene lugar en un dispositivo de curado.

En una realización, el curado se lleva a cabo a temperaturas de 100 a 300 °C, tal como 170 a 270 °C, tal como 180 a 250 °C, tal como 190 a 230 °C.

10 En una realización, el curado tiene lugar en un horno de curado convencional para la producción de lana mineral que funciona a una temperatura de 150 a 300 °C, tal como 170 a 270 °C, tal como 180 a 250 °C, tal como 190 a 230 °C.

En una realización, el curado tiene lugar durante un tiempo de 30 segundos a 20 minutos, tal como de 1 a 15 minutos, tal como de 2 a 10 minutos.

15 En una realización típica, el curado tiene lugar a una temperatura de 150 a 250 °C durante un tiempo de 30 segundos a 20 minutos.

20 El proceso de curado puede comenzar inmediatamente después de la aplicación del aglutinante a las fibras. El curado se define como un proceso mediante el cual la composición aglutinante experimenta una reacción física y/o química que, en caso de una reacción química aumenta generalmente el peso molecular de los compuestos en la composición aglutinante y aumenta, de este modo, la viscosidad de la composición aglutinante, generalmente hasta que la composición aglutinante alcanza un estado sólido.

25 En una realización, el curado del aglutinante en contacto con las fibras minerales tiene lugar en una prensa térmica.

El curado de un aglutinante en contacto con las fibras minerales en una prensa térmica tiene la ventaja particular de que permite la producción de productos de alta densidad.

30 En una realización, el proceso de curado comprende el secado por presión. La presión puede aplicarse insuflando aire o gas a través/sobre la mezcla de fibras minerales y aglutinante.

Producto de fibra mineral según la presente invención

35 La presente invención también se refiere a un producto de fibra mineral que comprende fibras minerales en contacto con una composición de aglutinante curada tal como se describió anteriormente, es decir, en contacto con un aglutinante curado resultante del curado de la composición acuosa de aglutinante descrita anteriormente.

40 Las fibras minerales utilizadas pueden ser cualquier man-made vitreous fibres (fibra vítrea artificial - MMVF), fibras de vidrio, fibras cerámicas, fibras de basalto, fibras de escoria, fibras de roca, fibras de piedra y otras. Estas fibras pueden estar presentes como un producto de lana, por ejemplo, como un producto de lana de roca.

Composición de fibra/masa fundida

45 Las fibras vítreas artificiales (MMVF) pueden tener cualquier composición de óxido adecuada. Las fibras pueden ser fibras de vidrio, fibras cerámicas, fibras de basalto, fibras de escoria o fibras de roca o piedra. Las fibras son preferiblemente de los tipos generalmente conocidos como fibras de roca, piedra o escoria, con la máxima preferencia fibras de piedra.

50 Las fibras de piedra comúnmente comprenden los siguientes óxidos, en porcentaje en peso:

SiO₂: 30 a 51

CaO: 8 a 30

55 MgO: 2 a 25

FeO (que incluye Fe₂O₃): 2 a 15

60 Na₂O+K₂O: no más de 10

CaO+MgO: 10 a 30

En realizaciones preferidas, las MMVF tienen los siguientes niveles de elementos, calculados como óxidos en % en peso:

65 SiO₂: al menos 30, 32, 35 o 37; no más de 51, 48, 45 o 43

ES 2 970 538 T3

- Al₂O₃: al menos 12, 16 o 17; no más de 30, 27 o 25
- 5 CaO: al menos 8 o 10; no más de 30, 25 o 20
- MgO: al menos 2 o 5; no más de 25, 20 o 15
- FeO (que incluye Fe₂O₃): al menos 4 o 5; no más de 15, 12 o 10
- 10 FeO+MgO: al menos 10, 12 o 15; no más de 30, 25 o 20
- Na₂O+K₂O: cero o al menos 1; no más de 10
- 15 CaO+MgO: al menos 10 o 15; no más de 30 o 25
- TiO₂: cero o al menos 1; no más de 6, 4 o 2
- TiO₂+FeO: al menos 4 o 6; no más de 18 o 12
- 20 B₂O₃: cero o al menos 1; no más de 5 o 3
- P₂O₅: cero o al menos 1; no más de 8 o 5
- 25 Otros: cero o al menos 1; no más de 8 o 5
- Las MMVF fabricadas mediante el método de la invención tienen preferiblemente la composición en % en peso:
- | | | |
|----|--------------------------------|----------|
| | SiO ₂ | 35 a 50 |
| 30 | Al ₂ O ₃ | 12 a 30 |
| | TiO ₂ | hasta 2 |
| | Fe ₂ O ₃ | 3 a 12 |
| 35 | CaO | 5 a 30 |
| | MgO | hasta 15 |
| | Na ₂ O | 0 a 15 |
| | K ₂ O | 0 a 15 |
| 40 | P ₂ O ₅ | hasta 3 |
| | MnO | hasta 3 |
| | B ₂ O ₃ | hasta 3 |
- 45 Otra composición preferida para la MMVF es de la siguiente manera en % en peso:
- SiO₂ 39-55 % preferiblemente 39-52 %
- 50 Al₂O₃ 16-27 % preferiblemente 16-26 %
- CaO 6-20 % preferiblemente 8-18 %
- MgO 1-5 % preferiblemente 1-4,9 %
- 55 Na₂O 0-15 % preferiblemente 2-12 %
- K₂O 0-15 % preferiblemente 2-12 %
- 60 R₂O (Na₂O + K₂O) 10-14,7 % preferiblemente 10-13,5 %
- P₂O₅ 0-3 % preferiblemente 0-2 %
- Fe₂O₃ (hierro total) 3-15 % preferiblemente 3,2-8 %
- 65 B₂O₃ 0-2 % preferiblemente 0-1 %

ES 2 970 538 T3

TiO₂ 0-2 % preferiblemente 0,4-1 %

Otros 0-2,0 %

5 Las fibras de vidrio comprenden comúnmente los siguientes óxidos, en porcentaje en peso:

SiO₂: 50 a 70

10 Al₂O₃: 10 a 30

CaO: no más de 27

MgO: no más de 12

15 Las fibras de vidrio pueden contener también los siguientes óxidos, en porcentaje en peso: Na₂O+K₂O: 8 a 18, en particular Na₂O+K₂O mayor que CaO+MgO B₂O₃: 3 a 12

Algunas composiciones de fibra de vidrio pueden contener Al₂O₃: menos de 2 %.

20 Los métodos de formación de fibra adecuados, y las posteriores etapas de producción para fabricar el producto de fibra mineral son los convencionales en la técnica. En general, el aglutinante se pulveriza inmediatamente después de la fabricación de fibras de material fundido mineral sobre las fibras minerales transportadas por aire. La composición acuosa de aglutinante se aplica normalmente en una cantidad de 0,1 % a 18 %, preferiblemente de 0,2 % a 8 % en peso, del producto de fibra mineral unido sobre una base seca.

25 La banda de fibra mineral recubierta con la pulverización generalmente se cura en un horno de curado por medio de una corriente de aire caliente. La corriente de aire caliente se puede introducir en la banda de fibra mineral desde abajo, o desde arriba, o desde direcciones alternantes en zonas diferentes en la dirección de la longitud del horno de curado.

30 De forma típica, el horno de curado se hace funcionar a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C, tal como de 170 a 270 °C, tal como de 180 a 250 °C, tal como de 190 a 230 °C. En general, el tiempo de permanencia en el horno de curado es de 30 segundos a 20 minutos, tal como 1 a 15 minutos, tal como 2 a 10 minutos, dependiendo, por ejemplo, de la densidad del producto.

35 En una realización típica, el producto de fibra mineral según la presente invención se cura a una temperatura de 150 °C a 250 °C durante un tiempo de 30 segundos a 20 minutos.

40 Si se desea, la banda de lana mineral se puede someter a un proceso de conformación antes del curado. El producto de fibra mineral unida que sale del horno de curado se puede cortar al formato deseado, por ejemplo, en forma de una guata. Por tanto, los productos de fibra mineral producidos, por ejemplo, tienen la forma de materiales textiles tejidos y no tejidos, estereras, guatas, lanas, láminas, placas, tiras, rollos, granulados y otros artículos conformados que encuentran utilidad, por ejemplo, como materiales de aislamiento térmico o acústico, amortiguación de vibraciones, materiales de construcción, aislamiento de fachadas, materiales de refuerzo para aplicaciones para techos o suelos, como relleno de filtro y en otras aplicaciones.

45 Según la presente invención, es también posible producir materiales compuestos combinando el producto de fibra mineral unida con capas de material compuesto o capas estratificadas adecuadas tales como, por ejemplo, metal, estereras de superficie brillante y otros materiales tejidos o no tejidos.

50 Los productos de fibra mineral según la presente invención tienen por lo general una densidad dentro del intervalo de 6 a 250 kg/m³, preferiblemente de 20 a 200 kg/m³. Los productos de fibra mineral tienen generalmente una pérdida por calcinación (LOI) dentro del intervalo del 0,3 al 18,0 %, preferiblemente del 0,5 al 8,0 %.

55 Aunque la composición aglutinante acuosa según la presente invención es particularmente útil para unir fibras minerales, puede emplearse igualmente en otras aplicaciones típicas para aglutinantes y agentes de encolado, por ejemplo, como aglutinante para arena de fundición, tejido de fibra de vidrio, materiales compuestos, artículos moldeados, revestimientos, tales como adhesivos metálicos.

60 Ligninas oxidadas que pueden utilizarse como componente (i) en la composición acuosa de aglutinante para fibras minerales según la presente invención y método para preparar dichas ligninas oxidadas

A continuación, los inventores describen ligninas oxidadas que pueden utilizarse como componente de la composición aglutinante, y su preparación.

65 Método I para preparar ligninas oxidadas

Las ligninas oxidadas, que pueden utilizarse como componente para los aglutinantes utilizados en la presente invención, pueden prepararse mediante un método que comprende poner en contacto

5 - un componente (a) que comprende una o más ligninas

- un componente (b) que comprende amoníaco, uno o más componentes de amina, y/o cualquier sal de los mismos.

10 - un componente (c) que comprende uno o más agentes de oxidación.

Componente (a)

El componente (a) comprende una o más ligninas.

15 En una realización del método según la presente invención, el componente (a) comprende una o más ligninas kraft, una o más ligninas de sosa, una o más ligninas lignosulfonato, una o más ligninas organosolv, una o más ligninas de procesos de biorrefinado de materias primas lignocelulósicas, o cualquier mezcla de las mismas.

20 En una realización, el componente (a) comprende una o más ligninas kraft.

Componente (b)

25 En una realización según la presente invención, el componente (b) comprende amoníaco, uno o más componentes amino, y/o cualquier sal de los mismos. Sin pretender ceñirse a ninguna teoría en particular, los presentes inventores creen que, en la sustitución de los hidróxidos alcalinos utilizados en los procesos de oxidación previamente conocidos de lignina por amoníaco, uno o más componentes amino, y/o cualesquiera sales del mismo o de los mismos, desempeña(n) un papel importante en las propiedades mejoradas de las ligninas oxidadas preparadas según el método de la presente invención.

30 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que las ligninas oxidadas por un agente de oxidación en presencia de amoníaco o aminas, contienen cantidades significativas de nitrógeno como parte de la estructura de las ligninas oxidadas. Sin pretender ceñirse a ninguna teoría en particular, los presentes inventores creen que las propiedades mejoradas de resistencia al fuego de las ligninas oxidadas cuando se utilizan en productos donde están comprendidas en una composición aglutinante, dichas ligninas oxidadas preparadas mediante el método según la presente invención se deben al menos en parte al contenido de nitrógeno de la estructura de las ligninas oxidadas.

35 En una realización, el componente (b) comprende amoníaco y/o cualquier sal del mismo.

40 Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que las propiedades de estabilidad mejoradas de las ligninas derivatizadas preparadas según la presente invención se deben al menos en parte al hecho de que el amoníaco es un compuesto volátil y, por lo tanto, se evapora del producto final o puede eliminarse y reutilizarse fácilmente. Por el contrario, ha resultado difícil eliminar las cantidades residuales de los hidróxidos alcalinos utilizados en el proceso de oxidación previamente conocido.

45 Sin embargo, puede ser ventajoso en el método según la presente invención que el componente (b), además del amoníaco, uno o más componentes amino y/o cualquier sal del mismo, también comprenda una cantidad comparativamente pequeña de un hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo, tal como hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio.

50 En las realizaciones en las que el componente (b) comprende hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio, como un componente además del amoníaco, uno o más componentes amino y/o cualquier sal del mismo, la cantidad de hidróxidos de metal alcalino y/o alcalinotérreo suele ser pequeña, tal como de 5 a 70 partes en peso, tal como de 10 a 20 partes en peso de hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo, basado en amoníaco.

55 Componente (c)

En el método según la presente invención, el componente (c) comprende uno o más agentes de oxidación.

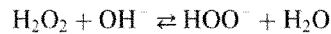
60 En una realización, el componente (c) comprende uno o más agentes de oxidación en forma de peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos o inorgánicos, oxígeno molecular, ozono, aire, agentes de oxidación que contienen halógeno, o cualquier mezcla de los mismos.

65 En las etapas iniciales de la oxidación, los radicales activos del oxidante extraerán, de forma típica, el protón del grupo fenólico, ya que ese enlace tiene la energía de disociación más baja en la lignina. Debido al potencial de lignina para estabilizar los radicales a través de mesomerismo, se abren múltiples vías para continuar (pero también terminar) la

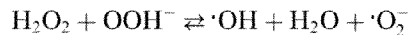
reacción, y se obtienen diversos productos intermedios y finales. El peso molecular promedio puede aumentar y disminuir debido a esta complejidad (y a las condiciones elegidas), y en sus experimentos los inventores han observado, de forma típica, un aumento moderado del peso molecular promedio de alrededor de un 30 %.

5 En una realización, el componente (c) comprende peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno es quizá el oxidante más comúnmente empleado debido a la combinación de bajo precio, buena eficiencia y un impacto medioambiental relativamente bajo. Cuando se utiliza peróxido de hidrógeno sin la presencia de catalizadores, las condiciones alcalinas y la temperatura son importantes debido a las siguientes reacciones que conducen a la formación de radicales:



15



20 Los presentes inventores han descubierto que las ligninas derivatizadas preparadas con el método según la presente invención contienen mayores cantidades de grupos ácido carboxílico como resultado del proceso de oxidación. Sin pretender ceñirse a ninguna teoría en particular, los presentes inventores creen que el contenido de grupos ácido carboxílico de las ligninas oxidadas preparadas en el proceso según la presente invención desempeña un importante papel en las propiedades de reactividad deseables de las ligninas derivatizadas preparadas mediante el método según la presente invención.

25

Otra ventaja del proceso de oxidación es que la lignina oxidada es más hidrófila. Una hidrofiliencia más alta puede mejorar la solubilidad en agua y facilitar la adhesión a sustratos polares tales como fibras minerales.

30 Componentes adicionales

En una realización, el método según la presente invención comprende componentes adicionales, en particular un componente (d) en forma de un catalizador de oxidación, tal como uno o más catalizadores de metales de transición, tal como sulfato de hierro, tal como catalizadores que contienen manganeso, paladio, selenio y tungsteno.

35 Dichos catalizadores de oxidación pueden aumentar la velocidad de reacción, mejorando de este modo las propiedades de las ligninas oxidadas preparadas mediante el método según la presente invención.

Relaciones de masa de los componentes

40 El experto en la técnica utilizará los componentes (a), (b) y (c) en cantidades relativas, de modo que se logre el grado deseado de oxidación de las ligninas.

En una realización,

45 - un componente (a) comprende una o más ligninas

- un componente (b) comprende amoníaco

50 - un componente (c) comprende uno o más agentes de oxidación en forma de peróxido de hidrógeno,

en donde las relaciones de masa de lignina, amoníaco y peróxido de hidrógeno, son tales que la cantidad de amoníaco es de 0,01 a 0,5 partes en peso, tal como de 0,1 a 0,3, tal como de 0,15 a 0,25 partes en peso de amoníaco, respecto al peso seco de lignina, y en donde la cantidad de peróxido de hidrógeno es de 0,025 a 1,0 partes en peso, tal como de 0,05 a 0,2 partes en peso, tal como de 0,075 a 0,125 partes en peso de peróxido de hidrógeno, respecto al peso seco de lignina.

55

Proceso

60 Hay más de una posibilidad de poner en contacto los componentes (a), (b) y (c) para conseguir la reacción de oxidación deseada.

En una realización, el método comprende las etapas de:

65 - una etapa de proporcionar el componente (a) en forma de una solución y/o dispersión acuosa de una o más ligninas, siendo el contenido de lignina de la solución acuosa de 1 a 50 % en peso, tal como 5 a 25 % en peso, tal como 15 a 22 % en peso, tal como 18 a 20 % en peso, respecto al peso total de la solución acuosa;

- una etapa de ajuste del pH añadiendo el componente (b) que comprende una solución acuosa de amoníaco, uno o más componentes de amina, y/o cualquier sal del mismo;

5 - una etapa de oxidación añadiendo el componente (c) que comprende un agente de oxidación.

En una realización, la etapa de ajuste del pH se lleva a cabo de forma que la solución y/o dispersión acuosa resultante tenga un pH ≥ 9 , tal como ≥ 10 , tal como $\geq 10,5$.

10 En una realización, la etapa de ajuste del pH se lleva a cabo de forma que la solución y/o dispersión acuosa resultante tenga un pH en el intervalo de 10,5 a 12.

En una realización, la etapa de ajuste del pH se lleva a cabo de forma que se permita que la temperatura se eleve hasta ≥ 25 °C, y a continuación se controle en el intervalo de 25-50 °C, tal como 30-45 C, tal como 35-40 °C.

15 En una realización, durante la etapa de oxidación, la temperatura se deja elevar ≥ 35 °C y a continuación se controla en el intervalo de 35-150 °C, tal como 40-90 °C, tal como 45-80 °C.

20 En una realización, la etapa de oxidación se lleva a cabo durante un tiempo de 1 segundo a 48 horas, tal como de 10 segundos a 36 horas, tal como de 1 minuto a 24 horas, tal como 2-5 horas.

Método II para preparar ligninas oxidadas

25 Las ligninas oxidadas, que pueden utilizarse como componente para los aglutinantes utilizados en la presente invención, pueden prepararse mediante un método que comprende poner en contacto

- un componente (a) que comprende una o más ligninas

30 - un componente (b) que comprende amoníaco y/o uno o más componentes de amina, y/o cualquier sal de los mismos y/o un hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo, tal como hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio

- un componente (c) que comprende uno o más agentes de oxidación

35 - un componente (d) en forma de uno o más plastificantes.

Componente (a)

El componente (a) comprende una o más ligninas.

40 En una realización del método según la presente invención, el componente (a) comprende una o más ligninas kraft, una o más ligninas de sosa, una o más ligninas lignosulfonato, una o más ligninas organosolv, una o más ligninas de procesos de biorrefinado de materias primas lignocelulósicas, o cualquier mezcla de las mismas.

45 En una realización, el componente (a) comprende una o más ligninas kraft.

Componente (b)

50 En una realización según la presente invención, el componente (b) comprende amoníaco, uno o más componentes amino, y/o cualesquiera sales de los mismos y/o un hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo, tal como hidróxido sódico y/o hidróxido potásico.

Por "ligninas oxidadas con amoníaco" se entiende una lignina que ha sido oxidada por un agente oxidante en presencia de amoníaco. La expresión "lignina oxidada con amoníaco", se abrevia como LOA.

55 En una realización, el componente (b) comprende amoníaco y/o cualquier sal del mismo.

60 Sin pretender ceñirse a ninguna teoría en particular, los presentes inventores creen que las propiedades de estabilidad mejoradas de las ligninas derivatizadas preparadas según la presente invención siendo el componente (b) amoníaco y/o cualquier sal del mismo se deben, al menos en parte, al hecho de que el amoníaco es un compuesto volátil y, por tanto, se evapora del producto final o puede retirarse y reutilizarse fácilmente.

65 Sin embargo, puede ser ventajoso en esta realización del método según la presente invención que el componente (b), además de amoníaco, uno o más componentes amino, y/o cualquier sal de los mismos, también comprenda una cantidad comparativamente pequeña de un hidróxido de metal alcalino y/o alcalino térreo, tal como hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio.

En las realizaciones en las que el componente (b) comprende hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio, como un componente además del amoníaco, uno o más componentes amino y/o cualquier sal del mismo, la cantidad de hidróxidos de metal alcalino y/o alcalinotérreo suele ser pequeña, tal como de 5 a 70 partes en peso, tal como de 10 a 20 partes en peso de hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo, basado en amoníaco.

Componente (c)

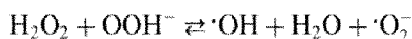
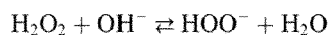
En el método según la presente invención, el componente (c) comprende uno o más agentes de oxidación.

En una realización, el componente (c) comprende uno o más agentes de oxidación en forma de peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos o inorgánicos, oxígeno molecular, ozono, aire, agentes de oxidación que contienen halógeno, o cualquier mezcla de los mismos.

En las etapas iniciales de la oxidación, los radicales activos del oxidante extraerán, de forma típica, el protón del grupo fenólico, ya que ese enlace tiene la energía de disociación más baja en la lignina. Debido al potencial de lignina para estabilizar los radicales a través de mesomerismo, se abren múltiples vías para continuar (pero también terminar) la reacción, y se obtienen diversos productos intermedios y finales. El peso molecular promedio puede aumentar y disminuir debido a esta complejidad (y a las condiciones elegidas), y en sus experimentos los inventores han observado, de forma típica, un aumento moderado del peso molecular promedio de alrededor de un 30 %.

En una realización, el componente (c) comprende peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno es quizá el oxidante más comúnmente empleado debido a la combinación de bajo precio, buena eficiencia y un impacto medioambiental relativamente bajo. Cuando se utiliza peróxido de hidrógeno sin la presencia de catalizadores, las condiciones alcalinas y la temperatura son importantes debido a las siguientes reacciones que conducen a la formación de radicales:



Los presentes inventores han descubierto que las ligninas derivatizadas preparadas con el método según la presente invención contienen mayores cantidades de grupos ácido carboxílico como resultado del proceso de oxidación. Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que el contenido de grupos ácido carboxílico de las ligninas oxidadas preparadas en el proceso según la presente invención desempeña un papel importante en las propiedades de reactividad deseables de las ligninas derivatizadas preparadas por el método según la presente invención.

Otra ventaja del proceso de oxidación es que la lignina oxidada es más hidrófila. Una hidrofiliidad más alta puede mejorar la solubilidad en agua y facilitar la adhesión a sustratos polares tales como fibras minerales.

Componente (d)

El componente (d) comprende uno o más plastificantes.

En una realización según la presente invención, el componente (d) comprende uno o más plastificantes en forma de polioles, tales como carbohidratos, azúcares hidrogenados, tales como sorbitol, eritriol, glicerol, monoetilenglicol, polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol, poliéteres, ftalatos y/o ácidos, tales como ácido adípico, ácido vanílico, ácido láctico y/o ácido ferúlico, polímeros acrílicos, alcohol polivinílico, dispersiones de poliuretano, carbonato de etileno, carbonato de propileno, lactonas, lactamas, lactidas, polímeros basados en acrílico con grupos carboxilo libres y/o dispersiones de poliuretano con grupos carboxilo libres, poliamidas, amidas tales como carbamida/urea, o cualquier mezcla de los mismos.

Los presentes inventores han descubierto que la inclusión del componente (d) en forma de uno o más plastificantes proporciona una disminución de la viscosidad de la mezcla de reacción que permite un método muy eficiente para producir ligninas oxidadas.

En una realización según la presente invención, el componente (d) comprende uno o más plastificantes en forma de polioles, tales como carbohidratos, azúcares hidrogenados, tales como sorbitol, eritriol, glicerol, monoetilenglicol, polietilenglicoles, alcohol polivinílico, polímeros basados en acrílico con grupos carboxilo libres y/o dispersiones de poliuretano con grupos carboxilo libres, poliamidas, amidas tales como carbamida/urea, o cualquier mezcla de los mismos.

En una realización según la presente invención, el componente (d) comprende uno o más plastificantes seleccionados del grupo de polietilenglicoles, alcohol polivinílico, urea o cualquier mezcla de los mismos.

Componentes adicionales

5 En una realización, el método según la presente invención comprende componentes adicionales, en particular un componente (v) en forma de un catalizador de oxidación, tal como uno o más catalizadores de metales de transición, tal como sulfato de hierro, tal como catalizadores que contienen manganeso, paladio, selenio y tungsteno.

10 Dichos catalizadores de oxidación pueden aumentar la velocidad de reacción, mejorando de este modo las propiedades de las ligninas oxidadas preparadas mediante el método.

Relaciones de masa de los componentes

15 El experto en la técnica utilizará los componentes (a), (b), (c) y (d) en cantidades relativas, de modo que se logre el grado deseado de oxidación de las ligninas.

En una realización, el método según la presente invención se lleva a cabo de manera que el método comprende

- 20 - un componente (a) comprende una o más ligninas
- un componente (b) comprende amoníaco
- un componente (c) comprende uno o más agentes de oxidación en forma de peróxido de hidrógeno,
25 - un componente (d) comprende uno o más plastificantes seleccionados del grupo de polietilenglicol,

30 en donde las relaciones másicas de la lignina, amoníaco, peróxido de hidrógeno y polietilenglicol son tales que la cantidad de amoníaco es de 0,01 a 0,5 partes en peso, tal como de 0,1 a 0,3, tal como de 0,15 a 0,25 partes en peso de amoníaco (25 % en peso de solución en agua), respecto al peso seco de la lignina, y en donde la cantidad de peróxido de hidrógeno (30 % en peso de solución en agua) es de 0,025 a 1,0 partes en peso, tal como 0,07 a 0,50 partes en peso, tal como 0,15 a 0,30 partes en peso de peróxido de hidrógeno, respecto al peso seco de la lignina, y en donde la cantidad de polietilenglicol es 0,03 a 0,60 partes en peso, tal como 0,07 a 0,50 partes en peso, tal como 0,10 a 0,40 partes en peso de polietilenglicol, respecto al peso seco de la lignina.

35 Para el propósito de la presente invención, el "peso seco de lignina" se define preferiblemente como el peso de la lignina en la forma suministrada.

Proceso

40 Hay más de una posibilidad de poner en contacto los componentes (a), (b), (c) y (d) para conseguir la reacción de oxidación deseada.

En una realización, el método comprende las etapas de:

- 45 - una etapa de proporcionar el componente (a) en forma de una solución y/o dispersión acuosa de una o más ligninas, siendo el contenido de lignina de la solución acuosa de 5 a 90 % en peso, tal como 10 a 85 % en peso, tal como 15 a 70 % en peso, respecto al peso total de la solución acuosa;
50 - una etapa de ajuste del pH añadiendo el componente (b);
- una etapa de adición de componente (d);
- una etapa de oxidación añadiendo el componente (c) que comprende un agente de oxidación.

55 En una realización, la etapa de ajuste del pH se lleva a cabo de forma que la solución y/o dispersión acuosa resultante tenga un pH ≥ 9 , tal como ≥ 10 , tal como $\geq 10,5$.

60 En una realización, la etapa de ajuste del pH se lleva a cabo de forma que la solución y/o dispersión acuosa resultante tenga un pH en el intervalo de 9,5 a 12.

En una realización, la etapa de ajuste del pH se lleva a cabo de forma que se permita que la temperatura se eleve hasta ≥ 25 °C, y a continuación se controle en el intervalo de 25-50 °C, tal como 30-45 °C, tal como 35-40 °C.

65 En una realización, durante la etapa de oxidación, la temperatura se deja elevar ≥ 35 °C y a continuación se controla en el intervalo de 35 - 150 °C, tal como 40 - 90 °C, tal como 45 - 80 °C.

En una realización, la etapa de oxidación se lleva a cabo durante un tiempo de 1 segundo a 24 horas, tal como 1 minuto a 12 horas, tal como 10 minutos a 8 horas, tal como 5 minutos a 1 hora.

5 Los presentes inventores han descubierto que el proceso según la presente invención permite producir un alto contenido de materia seca de la mezcla de reacción y, por lo tanto, es posible un alto rendimiento en el proceso según la presente invención que permite que el producto de reacción en forma de las ligninas oxidadas se use como componente en productos industriales de producción en masa tales como productos de fibra mineral.

10 En una realización, el método según la presente invención se lleva a cabo de tal manera que el contenido de materia seca de la mezcla de reacción es de 20 a 80 % en peso, tal como de 40 a 70 % en peso.

En una realización, el método según la presente invención se lleva a cabo de manera que la viscosidad de la lignina oxidada tiene un valor de 100 cP a 100.000 cP, tal como un valor de 500 cP a 50.000 cP, tal como un valor de 1.000 cP a 25.000 cP.

15 Para el propósito de la presente invención, la viscosidad es la viscosidad dinámica y se define como la resistencia del líquido/pasta a un cambio en la forma, o el movimiento de las porciones vecinas entre sí. La viscosidad se mide en centipoise (cP), que es el equivalente de 1 mPa s (milipascales segundo). La viscosidad se mide a 20 °C usando un viscosímetro. Para el propósito de la presente invención, la viscosidad dinámica puede medirse a 20 °C mediante un viscosímetro Brookfield Cone Plate Wells.

En una realización, el método según la presente invención se lleva a cabo de tal manera que el método comprende un dispositivo rotador-estator.

25 En una realización, el método según la presente invención se lleva a cabo de tal manera que el método se realiza como un proceso continuo o semicontinuo.

Aparato para realizar el método

30 La presente invención se dirige también a un aparato para realizar el método descrito anteriormente.

En una realización, el aparato para realizar el método comprende:

- 35 - un dispositivo rotor-estator,
- un dispositivo de premezcla para el componente (a), (b), (d)
- una o más entradas para agua, componentes (a), (b), (c) y (d),
40 - una o más salidas para una lignina oxidada.

En una realización, el aparato se construye de tal manera que las entradas para la premezcla de los componentes (a), (b) y (d) son al dispositivo rotor-estator y el aparato comprende además una cámara,

45 teniendo dicha cámara una entrada para el componente (c) y

teniendo dicha cámara una salida para una lignina oxidada.

50 Un dispositivo rotador-estator es un dispositivo para procesar materiales que comprende un estator configurado como un cono interno provisto de anillos de engranajes. El estator coopera con un rotor que tiene brazos que se proyectan desde un cubo. Cada uno de estos brazos soporta dientes que engranan con los dientes de los anillos de engranajes del estator. Con cada vuelta del rotor, el material a procesar se transporta más hacia fuera por una etapa, mientras se somete a un efecto de cizallamiento intenso, mezcla y redistribución. El brazo del rotor y la cámara del recipiente subyacente del dispositivo vertical permiten una reorganización permanente del material desde el interior hacia el exterior y proporcionar un procesamiento múltiple de materia seca y/o altamente viscosa para que el dispositivo sea de excelente utilidad para la mezcla intensiva, amasado, fibrilación, disgregación y procesos similares importantes en la producción industrial. La disposición vertical de la carcasa facilita que el material se caiga de la periferia hacia el centro del dispositivo.

60 En una realización, el dispositivo rotador-estator usado en el método según la presente invención comprende un estator con anillos de engranajes y un rotor con dientes que engranan con los dientes del estator. En esta realización, el dispositivo rotador-estator tiene las siguientes características: Entre los brazos del rotor sobresale un embudo de guía que concentra el flujo de material que entra desde arriba al área central del recipiente. La superficie exterior del embudo de guía define un espacio anular que regula el flujo de material. En el rotor, se proporciona un husillo de

65

alimentación que se alimenta hacia la región de trabajo del dispositivo. El embudo de guía retiene el producto en la región activa del dispositivo y el husillo de alimentación genera una presión de material aumentada en el centro.

5 Para más detalles del dispositivo rotador-estator a usar en una realización del método, se hace referencia al documento US 2003/0042344 A1, que se incorpora como referencia.

10 En una realización, el método se lleva a cabo de tal manera que el método utiliza un dispositivo rotador-estator. En esta realización, la mezcla de los componentes y la reacción de los componentes se llevan a cabo en el mismo dispositivo rotador-estator.

En una realización, el método se lleva a cabo de tal manera que el método utiliza dos o más dispositivos rotadores-estatores, en donde al menos un dispositivo rotador-estator se usa para la mezcla de los componentes y al menos un dispositivo rotador-estator se usa para hacer reaccionar los componentes.

15 Este proceso se puede dividir en dos etapas:

1. Preparación de la masa de lignina (a)+(b)+(d)
2. Oxidación de la masa de lignina

20 Típicamente, se utilizan dos tipos diferentes de máquinas de rotor/estator:

1. Una máquina abierta de rotor/estator adecuada para mezclar el polvo de lignina en agua en una concentración muy alta (30 a 50 % en peso). Mezclado menos intenso pero auxiliares especiales (embudo de entrada, husillo, etc.) para manejar materiales altamente viscosos. Velocidad perimetral inferior (hasta 15 m/s). La máquina puede usarse como sistema discontinuo o continuo.

2. Máquina de rotor/estator en línea que tiene fuerzas de cizallamiento mucho más altas-velocidades circunferenciales de hasta 55 m/s)-y crea condiciones beneficiosas para una reacción química muy rápida. La máquina debe usarse de forma continua.

En el sistema abierto de rotor/estator, se prepara la masa altamente concentrada (45 a 50 % en peso) de Lignina/agua. El polvo de lignina se añade lentamente al agua caliente (30 a 60 °C) en el que se ha añadido la cantidad correcta de amoníaco acuoso y/o base alcalina. Esto puede realizarse en modo discontinuo, o los materiales se añaden intermitentemente/creando continuamente un flujo continuo de masa en la siguiente etapa.

La masa creada debe mantenerse a una temperatura de aproximadamente 60 grados para mantener la viscosidad lo más baja posible y, por lo tanto, el material bombeable. La masa caliente de lignina/agua a un pH de 9 a 12 se transfiere luego usando una bomba adecuada, por ejemplo, bomba cavitatoria progresiva u otra bomba volumétrica, a la etapa de oxidación.

En una realización, la oxidación se realiza en un sistema de rotor/estator cerrado en una reacción en línea continua. Una solución acuosa de amoníaco y/o base alcalina se dosifica con una bomba dosificadora en la cámara del rotor/estator en el punto de mayor turbulencia/cizallamiento. Esto asegura una reacción de oxidación rápida. El material oxidado (LOA) sale del reactor en línea y se recoge en tanques adecuados.

Producto de reacción

Los presentes inventores han descubierto de forma sorprendente que las ligninas oxidadas preparadas tienen propiedades de reactividad muy deseables y, al mismo tiempo, muestran propiedades mejoradas de resistencia al fuego cuando se utilizan en productos donde estén comprendidas en una composición aglutinante y una estabilidad a largo plazo mejorada respecto a ligninas oxidadas previamente conocidas.

La lignina oxidada también muestra una hidrofiliidad mejorada.

55 Un parámetro importante para la reactividad de las ligninas oxidadas preparadas es el contenido de grupos ácido carboxílico de las ligninas oxidadas.

En una realización, la lignina oxidada preparada tiene un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,05 a 10 mmol/g, tal como 0,1 a 5 mmol/g, tal como 0,20 a 2,0 mmol/g, tal como 0,40 a 1,5 mmol/g, tal como 0,45 a 1,0 mmol/g, respecto al peso seco del componente (a).

Otra forma de describir el contenido de grupos ácido carboxílico, es mediante el uso del contenido promedio de grupos ácido carboxílico por macromolécula de lignina según la siguiente fórmula:

$$65 \quad \text{Funcionalidad COOH promedio} = \frac{\text{total moles COOH}}{\text{total moles lignin}}$$

En una realización, la lignina oxidada preparada tiene un contenido promedio de grupos ácido carboxílico superior a 1,5 grupos por macromolécula del componente (a), tal como superior a 2 grupos, tal como superior a 2,5 grupos.

5 Método III para preparar ligninas oxidadas

Las ligninas oxidadas, que pueden utilizarse como componente para el aglutinante utilizado en la presente invención, pueden prepararse mediante un método que comprende poner en contacto

- 10 - un componente (a) que comprende una o más ligninas,
- un componente (b) que comprende amoníaco y/o uno o más componentes de amina, y/o cualquier sal de los mismos y/o un hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo, tal como hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio,
- 15 - un componente (c) que comprende uno o más agentes de oxidación,
- opcionalmente, un componente (d) en forma de uno o más plastificantes,

20 y permitir una etapa de mezclado/oxidación, en la que se produce una mezcla oxidada, seguida de una etapa de oxidación, en donde se permite que la mezcla oxidada continúe reaccionando durante un tiempo de permanencia de 1 segundo a 10 horas, tal como de 10 segundos a 6 horas, tal como de 30 segundos a 2 horas.

Los componentes (a), (b), (c) y (d) son como se han definido anteriormente en el **Método II para preparar ligninas oxidadas**.

25 En una realización de la invención, el proceso comprende una etapa de premezcla en la que los componentes se ponen en contacto entre sí.

En la etapa de premezcla, los siguientes componentes pueden ponerse en contacto entre sí:

- 30 - componente (a) y componente (b), o
- componente (a) y componente (b) y componente (c), o
- 35 - componente (a) y componente (b) y componente (d), o
- componente (a) y componente (b) y componente (c) y componente (d).

40 En una realización de la invención, es posible que la etapa de premezcla se lleve a cabo como una etapa separada y la etapa de mezcla/oxidación se lleva a cabo posteriormente a la etapa de premezcla. En dicha realización de la invención, es particularmente ventajoso poner el componente (a) y el componente (b) y opcionalmente el componente (d) en contacto entre sí en una etapa de premezcla. En una etapa posterior de mezcla/oxidación, el componente (c) se añade a continuación a la premezcla producida en la etapa de premezcla.

45 En otro ejemplo de la invención, es posible que la etapa de premezcla corresponda a la etapa de mezcla/oxidación. En esta realización de la invención, los componentes, por ejemplo componente (a), componente (b) y componente (c) se mezclan y se inicia un proceso de oxidación al mismo tiempo. Es posible que el tiempo de permanencia posterior se realice en el mismo dispositivo que el utilizado para realizar la etapa de mezcla/oxidación. Dicha implementación de la invención es particularmente ventajosa si el componente (c) es aire.

50 Los presentes inventores han descubierto que al permitir una etapa de mezcla/oxidación seguida de una etapa de oxidación, en la que preferiblemente no se continúa mezclando la mezcla de reacción, la velocidad de oxidación puede controlarse de una manera muy eficiente. Al mismo tiempo, los costes para realizar el método se reducen porque la etapa de oxidación posterior a la etapa de mezcla/oxidación requiere un equipo menos complejo.

55 Otra ventaja es que la lignina oxidada, que se produce es particularmente estable. Otra ventaja sorprendente es que la lignina oxidada producida se ajusta muy bien en términos de viscosidad. Otra ventaja sorprendente es que la concentración de la lignina oxidada puede ser muy alta.

60 En una realización, el tiempo de permanencia se elige de manera que la reacción de oxidación se lleve al grado de finalización deseado, preferiblemente hasta completar la finalización.

Sistema I para llevar a cabo el método III

65 En una realización, el sistema para realizar el método comprende:

- al menos un dispositivo rotor-estator,
 - una o más entradas de agua y componentes (a) y (b),
- 5 - una o más salidas del dispositivo rotor-estator,
- al menos un dispositivo de reacción, en particular al menos un tubo de reacción, que se dispone corriente abajo en la dirección del flujo del proceso hacia al menos una o más de las salidas.
- 10 En una realización, el sistema comprende una o más entradas para el componente (c) y/o el componente (d).
- En una realización, el sistema comprende un dispositivo de premezcla.
- El dispositivo de premezcla puede comprender una o más entradas de agua y/o componente (a) y/o componente (b) y/o componente (c) y/o componente (d).
- 15 En una realización de la invención, el dispositivo de premezcla comprende entradas de agua y componente (a) y componente (b).
- 20 Es posible que, en una etapa de premezcla, el componente (c) también se mezcle con los tres ingredientes mencionados (agua, componente (a) y componente (b)). Entonces es posible que el dispositivo de premezcla tenga una entrada adicional para el componente (c). Si el componente (c) es aire, es posible que el dispositivo de premezcla esté formado por un recipiente de mezclado abierto, de modo que en este caso el componente (c) ya se ponga en contacto con los otros componentes (agua, componente (a) y componente (b)) a través de la abertura del recipiente.
- 25 También en esta realización de la invención, es posible que el dispositivo de premezcla comprenda opcionalmente una entrada para el componente (d).
- En una realización, el sistema se construye de tal manera que las entradas de los componentes (a), (b) y (d) son entradas de un dispositivo de premezcla, en particular de un dispositivo de rotor-estator abierto, por lo que el sistema comprende además un dispositivo de rotor-estator adicional, teniendo dicho dispositivo de rotor-estator adicional una entrada para el componente (c) y teniendo dicho dispositivo de rotor-estator adicional una salida para una lignina oxidada.
- 30 Es posible que la etapa de premezcla y la etapa de mezcla/oxidación se lleven a cabo simultáneamente. En este caso, el dispositivo de premezcla y el dispositivo de mezcla/oxidación son un único dispositivo, es decir, un dispositivo de rotor-estator.
- 35 En una realización, un dispositivo rotador-estator utilizado en el método según la presente invención comprende un estator con anillos de engranajes y un rotor con dientes que engranan con los dientes del estator. En esta realización, el dispositivo rotador-estator tiene las siguientes características: Entre los brazos del rotor sobresale un embudo de guía que concentra el flujo de material que entra desde arriba al área central del recipiente. La superficie exterior del embudo de guía define un espacio anular que regula el flujo de material. En el rotor, se proporciona un husillo de alimentación que se alimenta hacia la región de trabajo del dispositivo. El embudo de guía retiene el producto en la región activa del dispositivo y el husillo de alimentación genera una presión de material aumentada en el centro.
- 40 Sistema II para llevar a cabo el método III
- En una realización, el sistema para realizar el método comprende:
- una o más entradas de agua, componentes (a) y (b),
 - al menos un aparato de mezcla y oxidación con una o más salidas, y
 - al menos un mezclador/intercambiador de calor, que esté dispuesto corriente abajo en la dirección de flujo del proceso hacia la al menos una o más de las salidas, por lo que el mezclador/intercambiador de calor comprende un dispositivo de control de temperatura.
- 50
- 55 En una realización, el sistema comprende una o más entradas adicionales para el componente (c) y/o el componente (d).
- En una realización, el sistema comprende un dispositivo de premezcla.
- 60 El dispositivo de premezcla puede comprender una o más entradas de agua y/o componente (a) y/o componente (b) y/o componente (c) y/o componente (d).
- En una realización, el dispositivo de premezcla comprende entradas para agua y componente (a) y componente (b).
- 65

5 Es posible que, en una etapa de premezcla, el componente (c) también se mezcle con los tres ingredientes mencionados (agua, componente (a) y componente (b)). Entonces es posible que el dispositivo de premezcla tenga una entrada adicional para el componente (c). Si el componente (c) es aire, es posible que el dispositivo de premezcla esté formado por un recipiente de mezclado abierto, de modo que en este caso el componente (c) se ponga ya en contacto con los otros componentes (agua, componente (a) y componente (b)) a través de la abertura del recipiente. También en esta realización de la invención, es posible que el dispositivo de premezcla comprenda opcionalmente una entrada para el componente (d).

10 En una realización, el sistema se construye de tal manera que las entradas para los componentes (a), (b) y (d) son entradas de un dispositivo de rotor-estator abierto, por lo que el sistema comprende además un mezclador/intercambiador de calor, que tiene una entrada para el componente (c) y una salida para una lignina oxidada.

15 Es posible que la etapa de premezcla y la etapa de mezcla/oxidación se lleven a cabo simultáneamente. En este caso, el dispositivo de premezcla y el dispositivo de mezcla/oxidación son un único dispositivo.

20 En una realización, un dispositivo rotador-estator utilizado en el método según la presente invención comprende un estator con anillos de engranajes y un rotor con dientes que engranan con los dientes del estator. En esta realización, el dispositivo rotador-estator tiene las siguientes características: Entre los brazos del rotor sobresale un embudo de guía que concentra el flujo de material que entra desde arriba al área central del recipiente. La superficie exterior del embudo de guía define un espacio anular que regula el flujo de material. En el rotor, se proporciona un husillo de alimentación que se alimenta hacia la región de trabajo del dispositivo. El embudo de guía retiene el producto en la región activa del dispositivo y el husillo de alimentación genera una presión de material aumentada en el centro.

25 Por supuesto, también se pueden usar otros dispositivos como dispositivos de premezcla. Además, es posible que la etapa de premezcla se lleve a cabo en el aparato de mezcla y oxidación.

30 En una realización, el aparato de mezcla y oxidación es un mezclador estático. Un mezclador estático es un dispositivo para la mezcla continua de materiales fluidos, sin componentes móviles. Un diseño de mezclador estático es el mezclador de tipo placa y otro tipo de dispositivo común consiste en elementos del mezclador contenidos en una carcasa cilíndrica (tubo) o cuadrada.

35 En una realización, el mezclador/intercambiador de calor se construye como intercambiador de calor multitubo con elementos de mezcla. Los elementos de mezcla son preferiblemente instalaciones fijas a través de las cuales la mezcla tiene que fluir, por lo que la mezcla se lleva a cabo como resultado del flujo continuo. El mezclador/intercambiador de calor puede construirse como un reactor de flujo pistón.

Ejemplos I

40 Ejemplo IA - oxidación de lignina en solución acuosa de amoníaco mediante peróxido de hidrógeno:

En la Tabla IA 1.1 e IA 1.2 se proporcionan las cantidades de ingredientes utilizados según el Ejemplo IA.

45 Aunque la lignina kraft es soluble en agua a un pH relativamente elevado, se sabe que a un determinado porcentaje en peso la viscosidad de la solución aumentará considerablemente. Se cree, de forma típica, que la razón para el aumento de la viscosidad se encuentra en una combinación de enlaces de hidrógeno fuertes e interacciones de n electrones de numerosos anillos aromáticos presentes en la lignina. Para la lignina kraft, se observó un aumento brusco de viscosidad de alrededor del 21-22 % en peso en agua, y se usó un 19 % en peso de lignina kraft en el ejemplo presentado.

50 La solución acuosa de amoníaco se usó como base en la etapa de ajuste del pH. La cantidad se fijó en el 4 % en peso respecto al peso total de la reacción. El pH después de la etapa de ajuste del pH y al comienzo de la oxidación, fue de 10,7.

55 La Tabla IA2 muestra los resultados del análisis elemental de CHNS, antes y después de la oxidación de la lignina kraft. Antes del análisis, las muestras se trataron térmicamente a 160 °C para eliminar el amoníaco adsorbido. El análisis mostró que una determinada cantidad de nitrógeno se convirtió en una parte de la estructura de la lignina oxidada durante el proceso de oxidación.

60 Durante las pruebas en experimentos por lotes, se determinó que es beneficioso para la oxidación añadir toda la cantidad de peróxido de hidrógeno durante un pequeño intervalo de tiempo, al contrario que añadir el peróxido en pequeñas partes durante un período de tiempo prolongado. En el presente ejemplo, se utilizó un 2,0 % en peso de H₂O₂ respecto al peso total de la reacción.

65 La oxidación es una reacción exotérmica, y se observa un aumento de la temperatura tras la adición de peróxido. En este ejemplo, la temperatura se mantuvo a 60 °C durante tres horas de reacción.

Tras la oxidación, la cantidad de grupos funcionales de lignina por gramo de muestra aumentó según se determinó por RMN ³¹P y valoración acuosa. La preparación de la muestra para la RMN ³¹P se hizo utilizando 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano (TMDP) como reactivo de fosfitilación, y colesterol como patrón interno. Los espectros de RMN de la lignina kraft, se hicieron antes y después de la oxidación, y los resultados, se resumen en la Tabla IA3.

Se determinó el cambio en los grupos COOH mediante valoración acuosa y utilización de la siguiente fórmula:

$$C_{(COOH,mmol/g)} = \frac{(V_{2s,ml} - V_{1s,ml}) - (V_{2b,ml} - V_{1b,ml}) * C_{ácido, mol/l}}{m_{s,g}}$$

Donde V_{2s} y V_{1s} son volúmenes finales de una muestra, mientras que V_{2b} y V_{1b} son el volumen de la muestra en blanco. $C_{ácido}$ es HCl 0,1 M, en este caso, y m_s es el peso de la muestra. Los valores obtenidos de la valoración acuosa, antes y después de la oxidación, se muestran en la Tabla IA4.

La funcionalidad COOH promedio también puede cuantificarse mediante un valor de saponificación, que representa la cantidad de mg de KOH requerida para saponificar 1 g de lignina. Dicho método puede encontrarse en el Método oficial de AOCS Cd 3-25.

El peso molecular promedio también se determinó antes y después de la oxidación, con una columna PolarSil de PSS [eluyente de dimetilsulfóxido/agua9:1 (v/v) con LiBr 0,05 M] y detector de UV a 280 nm. La combinación de concentración de COOH y peso molecular promedio, permitió también calcular el contenido promedio de grupos ácido carboxílico por macromolécula de lignina, y en la Tabla IA5 se muestran estos resultados.

Ejemplo IB - aumento de la escala de la oxidación de lignina en amoníaco mediante peróxido de hidrógeno a escala piloto

La oxidación de lignina con peróxido de hidrógeno es un proceso exotérmico, e incluso a escala de laboratorio se observaron aumentos de temperatura significativos tras la adición de peróxido. Esto es una preocupación natural cuando se aumenta la escala los procesos químicos, ya que la cantidad de calor producido está relacionada con las dimensiones al cubo (volumen), mientras que el enfriamiento, normalmente solo aumenta con la dimensión al cuadrado (área). Además, debido a la alta viscosidad de los adhesivos intermedios, el equipo de proceso debe seleccionarse o diseñarse cuidadosamente. Por lo tanto, el aumento de escala se diseñó cuidadosamente, y se realizó en varias etapas.

La primera etapa de aumento de escala se realizó a partir de 1 l (escala de laboratorio) a 9 l, utilizando un mezclador profesional de acero inoxidable, con una mezcla mecánica muy eficiente. El aumento de escala dio lugar únicamente a una temperatura final ligeramente más alta que la obtenida en escala de laboratorio, que se atribuyó a un enfriamiento por aire eficiente del reactor y a la adición lenta de peróxido de hidrógeno

La siguiente etapa del aumento de escala se llevó a cabo en un reactor cerrado de 200 l con camisa de agua eficiente y un agitador de hélice eficiente. La escala fue esta vez de 180 l, y se añadió peróxido de hidrógeno en dos etapas con aprox. 30 minutos de separación. Este aumento de escala fue relativamente bien, aunque la formación de una gran cantidad espuma era un problema debido al alto grado de llenado del reactor. Para controlar la formación de espuma se roció una pequeña cantidad de antiespumante de calidad alimentaria sobre la espuma. Lo más importante es que se obtuvieron una temperatura controlable y una temperatura final por debajo de 70 °C, utilizando enfriamiento con agua externo.

Las reacciones a escala piloto se llevaron a cabo en un reactor de 800 l con camisa de enfriamiento con agua, y una agitación de hélice de doble pala. Se desmenuzaron 158 kg de lignina (UPM LignoBoost TM BioPiva 100) con un contenido de materia seca de 67 % en peso, y se suspendieron en 224 kg de agua, y se agitó para formar una suspensión homogénea. Con agitación continua, se bombearon 103 kg de amoníaco al 25 % en agua al reactor, y se agitó durante otras 2 horas, para formar una solución viscosa oscura de lignina.

A la solución de lignina agitada se añadieron 140 kg de peróxido de hidrógeno al 7,5 % en peso a 20-25 °C durante 15 minutos. Se monitorizó cuidadosamente la temperatura y el nivel de espuma, durante y después de añadir peróxido de hidrógeno y agua de enfriamiento a la camisa de enfriamiento, para mantener un nivel de espuma aceptable, y un aumento de temperatura inferior a 4 °C por minuto, así como una temperatura final por debajo de 70 °C. Una vez que se detuvo el aumento de temperatura, se apagó la refrigeración, y se agitó la mezcla del producto durante otras 2 horas, antes de transferirla al recipiente de transporte.

Basándose en las series de escalado, podría concluirse que, aunque las reacciones son exotérmicas, una gran parte del calor de reacción se equilibra realmente por la capacidad calorífica del agua, que va de temperatura ambiente a aproximadamente 60 °C, y solo la última parte debe eliminarse mediante enfriamiento. Cabe señalar que, debido a esto y debido al corto tiempo de reacción, este proceso sería ideal para un aumento e intensificación del proceso

utilizando reactores continuos, tales como mezcladores en línea, reactores tubulares o reactores de tipo CSTR. Esto garantizaría un buen control de la temperatura y un proceso de reacción mejor definido.

5 Las pruebas de los lotes de aumento de escala indicaron que la lignina oxidada producida tenía propiedades conformes con los lotes producidos en el laboratorio.

Tabla IA 1.1

10 Las cantidades de materiales utilizados en su forma suministrada:

Material	% en peso
UPM BioPiva 100, lignina Kraft	28
H ₂ O ₂ , 30 % en peso de solución en agua	6,6
15 NH ₃ , 25 % en peso, solución acuosa	16
agua	49,4

Tabla IA 1.2

20 Las cantidades de material activo utilizado:

Material	% en peso
lignina Kraft	19
25 H ₂ O ₂	2
NH ₃	4
agua	75

30 Tabla IA 2

Análisis de elementos de la lignina kraft, antes y después de la oxidación:

Muestra	N (% en peso)	C (% en peso)	H (% en peso)	S (% en peso)
lignina Kraft	0,1	64,9	5,8	1,7
lignina kraft oxidada con amoníaco	1,6	65,5	5,7	1,6

40 Tabla IA 3

Distribución de grupos funcionales de lignina kraft, antes y después de la oxidación obtenida por ³¹P-RMN:

Muestra	Concentración (mmol/g)		
	OH alifático	OH fenólico	OH ácido
lignina Kraft	1,60	3,20	0,46
lignina kraft oxidada con amoníaco	2,11	3,60	0,80

50 Tabla IA 4

Contenido de grupos COOH en mmol/g determinado por valoración acuosa:

Muestra	Grupos COOH (mmol/g)
lignina Kraft	0,5
lignina kraft oxidada con amoníaco	0,9

60 Tabla IA 5

Tabla IA 5. Masas molares promedio en número (Mn) y peso (Pm), determinadas mediante cromatografía de exclusión por tamaño, expresadas en g/mol, junto con el contenido promedio de grupos ácido carboxílico por macromolécula de lignina, antes y después de la oxidación

Muestra	Mn, g/mol	Pm, g/mol	funcionalidad COOH promedio
lignina Kraft	1968	21105	0,9

Tabla IA 5. Masas molares promedio en número (Mn) y peso (Pm), determinadas mediante cromatografía de exclusión por tamaño, expresadas en g/mol, junto con el contenido promedio de grupos ácido carboxílico por macromolécula de lignina, antes y después de la oxidación

Muestra	Mn, g/mol	Pm, g/mol	funcionalidad COOH promedio
lignina kraft oxidada con amoníaco	2503	34503	2,0

Ejemplos II

En los siguientes ejemplos, se prepararon varias ligninas oxidadas.

Se determinaron las siguientes propiedades para las ligninas oxidadas:

Contenido en sólidos del componente:

El contenido de cada uno de los componentes en una solución de lignina oxidada dada se basa en la masa anhidra de los componentes o como se indica a continuación.

La lignina Kraft fue suministrada por UPM como BioPiva100™ como polvo seco. El NH₄OH al 25 % fue suministrado por Sigma-Aldrich y utilizado en la forma suministrada. El H₂O₂ al 30 % (n.º Cas 7722-84-1) fue suministrado por Sigma-Aldrich y se usó en la forma suministrada o mediante dilución con agua. El PEG 200 fue suministrado por Sigma-Aldrich y se supuso anhidro para simplificar y se utilizó como tal. Los PVA (Mw 89.000-98.000, Mw 85.000-124.000, Mw 130.000, Mw 146.000-186.000) (N.º Cas 9002-89-5) fueron suministrados por Sigma-Aldrich y se consideraron anhidros por simplicidad y se usaron tal y como fueron recibidos. La Urea (n.º Cas 57-13-6) fue suministrada por Sigma-Aldrich y se utilizó en la forma suministrada o diluida con agua. El glicerol (n.º Cas 56-81-5) fue suministrado por Sigma-Aldrich y se supuso anhidro para simplificar y se utilizó como tal.

Sólidos de lignina oxidada

El contenido de lignina oxidada tras el calentamiento a 200 °C durante 1 h se denomina “materia sólida seca” y se indica como un porcentaje del peso restante tras el calentamiento. Muestras de lana de piedra en forma de disco (diámetro: 5 cm; altura 1 cm) se recortaron de lana mineral y se trataron térmicamente a 580 °C durante al menos 30 minutos para eliminar todos los compuestos orgánicos. Se midieron los sólidos de la mezcla de aglutinante distribuyendo una muestra de la mezcla del aglutinante (aproximadamente 2 g) sobre un disco de lana de piedra tratado térmicamente en un recipiente de lámina de estaño. El peso del recipiente de lámina de estaño que contiene el disco de lana de piedra se pesó antes y directamente después de la adición de la mezcla de aglutinante. Se produjeron dos discos de lana de piedra cargados con mezcla de aglutinante de este tipo en recipientes de lámina de estaño y después se calentaron a 200 °C durante 1 hora. Tras enfriarse y almacenarse a temperatura ambiente durante 10 minutos, las muestras se pesaron y se calcularon los sólidos de materia seca como un promedio de los dos resultados.

Contenido de grupos COOH

El cambio en el contenido de grupos COOH también se determinó mediante valoración acuosa, y utilizando la siguiente fórmula:

$$C_{(COOH,mmol/g)} = \frac{(V_{2s,ml} - V_{1s,ml}) - (V_{2b,ml} - V_{1b,ml}) * C_{ácido, mol/l}}{m_{s,g}}$$

Donde V_{2s} y V_{1s} son volúmenes finales de una muestra, mientras que V_{2b} y V_{1b} son el volumen de la muestra del blanco. $C_{ácido}$ es HCl 0,1 M, en este caso, y $m_{s,g}$ es el peso de la muestra.

Método para producir una lignina oxidada:

- 1) Se mezcló agua y lignina en un matraz de fondo de vidrio de 3 bocas en un baño de agua a temperatura ambiente (20-25 °C) conectado durante la agitación con un condensador y un dispositivo de registro de temperatura. Se agitó durante 1 h.
- 2) Se añadió amoníaco durante la agitación en 1 porción.
- 3) La temperatura aumentó a 35 °C mediante calentamiento, si la reacción era ligeramente exotérmica con amoníaco no aumenta la temperatura.
- 4) Se midió el pH.

5) Se añadió plastificante PEG-200 y se agitó 10 min.

6) Después de que la lignina se disolviera por completo tras aproximadamente 1 hora, se añadió lentamente H₂O₂ al 30 % en una porción.

7) La reacción exotérmica mediante la adición de H₂O₂ aumentó la temperatura en el matraz de fondo de vidrio - si la temperatura de reacción fue inferior a 60 °C, la temperatura se aumentó a 60 °C y la muestra se dejó a 60 °C durante 1 hora.

8) Se retiró el matraz de fondo redondo del baño de agua y se enfrió a temperatura ambiente.

9) Se tomaron muestras para determinar la materia sólida seca, el contenido de COOH, la viscosidad, la densidad y el pH.

Composiciones de lignina oxidada

En lo sucesivo, los números de entrada de la lignina oxidada de ejemplo corresponden a los números de entrada utilizados en la Tabla II.

Ejemplo IIA

Se disolvieron 71,0 g de lignina UPM Biopiva 100 en 149,0 g de agua a 20 °C y se añadieron 13,3 g de NH₄OH al 25 % y se agitaron durante 1 h mediante agitador magnético, donde después se añadieron lentamente 16,8 g de H₂O₂ al 30 % durante la agitación. Se aumentó la temperatura a 60 °C en el baño de agua. Tras 1 h de oxidación, se enfrió el baño de agua y, por lo tanto, se detuvo la reacción. El material resultante se analizó para determinar el contenido de COOH, la materia sólida seca, el pH, la viscosidad y la densidad.

Ejemplo IIE

Se disolvieron 71,0 g de lignina UPM Biopiva 100 en 88,8 g de agua a 20 °C y se añadieron 13,3 g de NH₄OH al 25 % y se agitaron durante 1 h mediante agitador magnético. Se añadió PEG 200, 22,8 g y se agitó durante 10 min, donde después se añadieron lentamente 16,7 g de H₂O₂ al 30 % durante la agitación. Se aumentó la temperatura a 60 °C en el baño de agua. Tras 1 h de oxidación, se enfrió el baño de agua y, por lo tanto, se detuvo la reacción. El material resultante se analizó para determinar el contenido de COOH, la materia sólida seca, el pH, la viscosidad y la densidad.

Ejemplo IIC

Se disolvieron 71,0 g de lignina UPM Biopiva 100 en 57,1 g de agua a 20 °C y se añadieron 13,3 g de NH₄OH al 25 % y se agitaron durante 1 h mediante agitador mecánico, donde después se añadieron lentamente 16,6 g de H₂O₂ al 30 % durante la agitación. Se aumentó la temperatura a 60 °C en el baño de agua. Tras 1 h de oxidación, se enfrió el baño de agua y, por lo tanto, se detuvo la reacción. El material resultante se analizó para determinar el contenido de COOH, la materia sólida seca, el pH, la viscosidad y la densidad.

Ejemplo IIF

Se disolvieron 71,0 g de lignina UPM Biopiva 100 en 57,1 g de agua a 20 °C y se añadieron 13,3 g de NH₄OH al 25 % y se agitaron durante 1 h mediante agitador mecánico. Se añadió PEG 200, 19,0 g y se agitó durante 10 min, donde después se añadieron lentamente 16,6 g de H₂O₂ al 30 % durante la agitación. Se aumentó la temperatura a 60 °C en el baño de agua. Tras 1 h de oxidación, se enfrió el baño de agua y, por lo tanto, se detuvo la reacción. Se analizó el material resultante para determinar el contenido de COOH, la materia sólida seca, el pH, la viscosidad y la densidad.

Tabla IIA

Ejemplo	Ej. IIA	Ej. IIB	Ej. IIC	Ej. IID	Ej. IIE	Ej. IIF	Ej. IIG	Ej. IIH	Ej. III	Ej. III	Ej. IIK	Ej. IIL	Ej. IIIM	Ej. IIIN	Ej. IIO	Ej. IIP	Ej. IIQ	Ej. IIR	Ej. IIS
Materiales, peso en gramos:																			
Lignina	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	93,5	112,3	149,5
Agua	149,0	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	88,8	57,1	17,7	117	90,3	37,3
NH ₄ OH (solución al 25 % en	13,3	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	13,3	13,3	13,4	17,5	21	28,3

ES 2 970 538 T3

	peso en agua)																			
5	H ₂ O ₂ (solución al 30 % en peso en agua)	16,8	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	16,7	16,6	17,2	22	26,3	36,3
	PEG200	0,0	0,0	0,0	0,0	22,8	19,0	14,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	PVA	0	0	0	0	0	0	0	5	10	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	Urea (solución al 25 % en peso en agua)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,2	3,8	5,0	0	0	0	0	0	0
	Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16,0	21,0	30,0	0	0	0
15	Sorbitol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16,0	21,0	30,0
20	Materia sólida seca en %, 200 °C, 1 h	18,2	27,1	30,5	40,1	26,5	33	40,3	28,2	34,4	46,3	25,1	30,2	40,2	25,3	29,3	40,3	25,3	30,5	38,8
	pH	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
25	Viscosidad, 20 °C cP	450,5	25000	por encima de 100000	por encima de 100000	15000	25000	50000	15000	25000	50000	15000	25000	50000	15000	25000	50000	15000	25000	50000
	Apariencia	*	***	*	*	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
	COOH, mmol/g	1,1	0,9	0,9	0,8	0,8	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	Concentración inicial de lignina Fracción en peso de sol. ac.	0,32	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80	0,44	0,55	0,80
35	[*] solución espesa de color negro no homogénea; [**] solución de color negro; [***] solución espesa de color negro homogénea.																			

Ejemplo III:

Se mezclaron 8,5 l de agua caliente (50 °C) y 1,9 l de NH₄OH (24,7 %), donde después se añadieron lentamente 9,0 kg de lignina (UPM biopiva 100) durante 10 minutos con agitación alta (660 rpm, 44 Hz).

La temperatura aumentó debido a las fuerzas de alto cizallamiento. Tras 30 minutos, se añadieron 4 l de agua caliente y se agitó el material durante otros 15 minutos antes de añadir la parte restante de agua caliente (5 l). Se tomaron las muestras para los análisis de la lignina sin disolver mediante el uso de una escala de Hegman y mediciones de pH.

Esta premezcla se transfirió a un dispositivo rotor-estator y un dispositivo de reacción donde la oxidación se hizo mediante el uso de H₂O₂ (17,5 % en volumen). El dispositivo de reacción utilizado en este caso tiene al menos parcialmente un tubo de reacción y un recipiente de reacción. La dosificación de la premezcla fue de 150 l/h y el H₂O₂ se dosificó a 18 l/h.

En el presente caso, se utilizó un dispositivo rotor-estator Cavitron CD1000 para llevar a cabo la etapa de mezcla/oxidación. El dispositivo rotor-estator funcionó a 250 Hz (55 m/s de velocidad perimetral) con una contrapresión a 2 bar. El tiempo de permanencia en el tubo de reacción fue de 3,2 minutos y en el recipiente de reacción 2 horas.

La temperatura de la premezcla fue de 62 °C, y la etapa de oxidación aumentó la temperatura a 70 °C.

Se analizó el producto final para determinar el contenido de grupos COOH, materia sólida seca, pH, viscosidad y H₂O₂ restantes.

Tabla III:

Ejemplo	Materia sólida seca, 200 C, 1 h, %	COOH, mmol/g de sólidos	pH	viscosidad
III	22,3	1,13	9,6	medio

Ejemplo IV:

Se mezclaron 484 l de agua caliente (70 °C) y 47,0 l de NH₄OH (24,7 %), donde después se añadieron lentamente 20,8 kg de lignina (UPM biopiva 100) durante 15 minutos con agitación alta. Se tomaron las muestras para los análisis de la lignina sin disolver mediante el uso de una escala de Hegman y mediciones de pH.

A continuación, se transfirió esta premezcla a un mezclador estático y un mezclador/intercambiador de calor, donde se llevó a cabo la oxidación mediante el uso de H₂O₂ (35 % en volumen). La dosificación de la premezcla fue de 600 l/h y se dosificó el H₂O₂ a 17,2 l/h. El tiempo de permanencia en el mezclador/intercambiador de calor fue de 20 minutos.

La temperatura de la mezcla aumentó durante la etapa de oxidación hasta 95 °C.

Se analizó el producto final para determinar el contenido de grupos COOH, la materia sólida seca, el pH, la viscosidad y el H₂O₂ restantes.

Se preparó un aglutinante basado en esta LOA: se mezclaron 49,3 g de LOA (19,0 % de sólidos), 0,8 g de primid XL552 (100 % de sólidos) y 2,4 g de PEG200 (100 % de sólidos) con 0,8 g de agua para producir 19 % de sólidos; y a continuación se utilizaron para probar las propiedades mecánicas en ensayos de barras.

Ensayos de barras

La resistencia mecánica de los aglutinantes se analizó en una prueba en barra. Para cada aglutinante, se fabricaron 16 barras a partir de una mezcla del aglutinante y trozos de lana de piedra procedentes de la producción de lana de piedra por hilado.

Se mezcló bien una muestra de esta solución de aglutinante que tiene un 15 % de materia sólida seca (16,0 g) con residuos sólidos (80,0 g). La mezcla resultante se introdujo a continuación en cuatro ranuras en una forma de silicona resistente al calor para hacer pequeñas barras (4 x 5 ranuras por forma; dimensión superior de la ranura: longitud = 5,6 cm, ancho = 2,5 cm; dimensión del fondo de la ranura: longitud = 5,3 cm, ancho = 2,2 cm; altura de ranura = 1,1 cm). Las mezclas puestas en las ranuras se presionaron a continuación con fuerza con una barra de metal plana de tamaño adecuado para generar superficies de barra uniformes. Se prepararon 16 barras de cada aglutinante de esta manera. A continuación, las barras resultantes se curaron a 200 °C. El tiempo de curado fue de 1 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, las barras se sacaron cuidadosamente de los recipientes. Cinco de las barras se envejecieron en un baño de agua a 80 °C durante 3 h.

Después del secado durante 1-2 días, las barras envejecidas, así como cinco barras no envejecidas se rompieron en una prueba de flexión de 3 puntos (velocidad de la prueba: 10,0 mm/min; nivel de ruptura: 50 %; resistencia mecánica nominal: 30 N/mm²; distancia de soporte: 40 mm; deflexión máx. 20 mm; módulo e nominal 10000 N/mm²) en una máquina Bent Tram para investigar sus resistencias mecánicas. Las barras se colocaron con la “cara superior” hacia arriba (es decir, la cara con las dimensiones de longitud = 5,6 cm, ancho = 2,5 cm) en la máquina.

Nombre de la muestra	LOA característica			Ensayos de barras	
	Sólidos, 200 C, 1 h, %	COOH (mmol/g de sólidos)	Viscosidad	Resistencia inicial (kN)	Resistencia al envejecimiento (kN)
Ej. IV	17,7	1,69	baja	0,28	0,11

Componente de lignina oxidada (LOA)

Se mezclaron 8,5 l de agua caliente (50 °C) y 1,9 l de NH₄OH (24,7 %), donde después se añadieron lentamente 9,0 kg de lignina (UPM biopiva 100) durante 10 minutos con agitación alta (660 rpm, 44 Hz).

La temperatura aumentó debido a las fuerzas de alto cizallamiento. Tras 30 minutos, se añadieron 4 l de agua caliente y se agitó el material durante otros 15 minutos antes de añadir la parte restante de agua caliente (5 l).

Esta premezcla se transfirió a un dispositivo rotor-estator y un dispositivo de reacción donde la oxidación se hizo mediante el uso de H₂O₂ (17,5 % en volumen). El dispositivo de reacción utilizado en este caso tiene al menos parcialmente un tubo de reacción y un recipiente de reacción. La dosificación de la premezcla fue de 150 l/h y el H₂O₂ se dosificó a 18 l/h.

En el presente caso, se utilizó un dispositivo rotor-estator Cavitron CD1000 para llevar a cabo la etapa de mezcla/oxidación. El dispositivo rotor-estator funcionó a 250 Hz (55 m/s de velocidad perimetral) con una contrapresión a 2 bar. El tiempo de permanencia en el tubo de reacción fue de 3,2 minutos y en el recipiente de reacción 2 horas.

La temperatura de la premezcla fue de 62 °C, y la etapa de oxidación aumentó la temperatura a 70 °C.

Ejemplo de aglutinante 1

A una mezcla de una solución ac. al 18,3 % de LOA preparada como anteriormente (100 g, así eficazmente 18,3 g de LOA) agitada a temperatura ambiente, se añaden 5,0 g de polietilenglicol 300 y 2,5 g de carbodiimida alifática.

5 Los sólidos de aglutinante son 21,2 %.

10 Para los ensayos mecánicos (15 % de sólidos aglutinantes, 0,5 % de silano de sólidos aglutinantes), la mezcla se diluye con agua (0,402 g/g de mezcla aglutinante) y una solución ac. al 10 % de silano (0,011 g/g de mezcla de aglutinante, Momentive A1871, prehidrolizada en condiciones de acético con ácido acético al 10 %, diluido con agua). La mezcla final de aglutinante para los ensayos mecánicos tiene un pH = 10,2.

Ensayos de barras

15 Se analiza la resistencia mecánica de los aglutinantes en un ensayo de barras. Para cada aglutinante, se fabrican 16 barras a partir de una mezcla del aglutinante y residuos de lana de piedra procedentes de la producción de lana de piedra por hilado.

20 Se mezcla bien una muestra de esta solución de aglutinante que tiene un 15 % de materia sólida seca (16,0 g) con residuos sólidos (80,0 g). La mezcla resultante se introduce a continuación en cuatro ranuras en una forma de silicona resistente al calor para hacer pequeñas barras (4 x 5 ranuras por forma; dimensión superior de la ranura: longitud = 5,6 cm, ancho = 2,5 cm; dimensión del fondo de la ranura: longitud = 5,3 cm, ancho = 2,2 cm; altura de ranura = 1,1 cm). A continuación, las mezclas colocadas en las ranuras se prensan con una barra metálica plana del tamaño adecuado para generar superficies de barra uniformes. Se preparan de esta manera 16 barras de cada aglutinante. A continuación, las barras resultantes se curan típicamente a 200 °C.

25 El tiempo de curado es de 1 h. Tras enfriar a temperatura ambiente, las barras se sacan cuidadosamente de los recipientes. Cinco de las barras se envejecen en un baño de agua a 80 °C durante 3 h.

30 Tras el secado durante 1-2 días, las barras envejecidas, así como cinco barras no envejecidas se rompen en una prueba de flexión de 3 puntos (velocidad de la prueba: 10,0 mm/min; nivel de ruptura: 50 %; resistencia mecánica nominal: 30 N/mm²; distancia de soporte: 40 mm; deflexión máx. 20 mm; módulo e nominal 10000 N/mm²) en una máquina Bent Tram para investigar sus resistencias mecánicas. Las barras se colocan con la "cara superior" hacia arriba (es decir, la cara con las dimensiones de longitud = 5,6 cm, ancho = 2,5 cm) en la máquina.

35 El aglutinante del Ejemplo 1 muestra excelentes propiedades de unión en los ensayos de barras.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de aglutinante para fibras minerales que comprende:

- 5 -un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;
 -un componente (ii) en forma de
- uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, polietilenimina, polivinilamina, aminas grasas; y/o
 - 10 ◦uno o más reticulantes en forma de amidas grasas; y/o
 - uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en aldehídos, tales como formaldehído, glioxal, glutaraldehído, dimetoxietanal, furfural, glicolaldehído, ácido glioxálico, hidroximetilfurfural; y/o
 - 15 ◦uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en isocianatos, poliacrilatos; y/o
 - uno o más reticulantes seleccionados entre moléculas con un peso molecular inferior a 1500 g/mol que tienen menos de 3 grupos epoxi; y/o
 - uno o más reticulantes seleccionados entre poliesterpolioles, tales como policaprolactona; y/o
 - 20 ◦uno o más reticulantes en forma de aziridinas, tales como CX100, NeoAdd-Pax 521/523; y/o
 - uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en almidón, almidón modificado, CMC; y/o
 - uno o más reticulantes en forma de carbodiimidas multifuncionales alifáticas; y/o
 - 25 ◦uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes basados en melamina, tales como reticulantes basados en hexaquis(metilmetoxi)melamina (HMMM);

-un componente (iii) en forma de

- 30 ◦uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en alcoholes grasos, monohidroxicoholes, tales como pentanol, alcohol estearílico; y/o
- uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en alcoxilatos tales como etoxilatos, tales como etoxilatos de butanol, tales como butoxitriglicol; y/o
- 35 ◦uno o más plastificantes en forma de propilenglicoles; y/o
- uno o más plastificantes en forma de ésteres de glicol; y/o
- uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en adipatos, acetatos, benzoatos, ciclobenzoatos, citratos, estearatos, sorbatos, sebacatos, azelatos, butiratos, valeratos; y/o
- 40 ◦uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en derivados de fenol, tales como fenoles sustituidos con alquilo o arilo; y/o
- uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en silanoles, siloxanos; y/o
- uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en sulfatos tales como alquil sulfatos, sulfonatos tales como alquil aril sulfonatos tales como alquil sulfonatos, fosfatos tales como tripolifosfatos; y/o
- 45 ◦uno o más plastificantes en forma de hidroxiaácidos; y/o
- uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en amidas monoméricas, tales como acetamidas, benzamida, amidas de ácidos grasos tales como amidas de aceite de sebo; y/o
- 50 ◦uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en compuestos de amonio cuaternario tales como trimetilglicina, cloruro de diestearildimetilamonio; y/o
- uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en aceites vegetales tales como aceite de ricino, aceite de palma, aceite de linaza, aceite de soja; y/o
- aceite de sebo, y/o
- 55 ◦uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en aceites hidrogenados, aceites acetilados; y/o
- uno o más plastificantes seleccionados entre ésteres metílicos ácidos; y/o
- uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en alquil poliglucósidos, gluconamidas, aminoglucosamidas, ésteres de sacarosa, ésteres de sorbitán; y/o
- 60 ◦uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol.

2. Una composición acuosa de aglutinante según la reivindicación 1, en donde el componente (i) está en forma de una o más ligninas oxidadas, seleccionándose dicha lignina del grupo de ligninas kraft, ligninas sódicas, ligninas de lignosulfonato, ligninas organosolventes, ligninas procedentes de procesos de biorrefinería de materias primas lignocelulósicas, o cualquier mezcla de las mismas.

3. Una composición acuosa de aglutinante según la reivindicación 1 o 2, en donde el componente (i) está en forma de una o más ligninas kraft oxidadas y/o en donde el componente (i) está en forma de una o más ligninas sódicas oxidadas.
- 5 4. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (i) está en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco (LOA).
5. Una composición acuosa de aglutinante según la reivindicación 4, en donde la lignina oxidada con amoníaco comprende uno o más de los compuestos seleccionados del grupo de amoníaco, aminas, o cualesquiera sales de los mismos.
- 10 6. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (i) tiene un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,05 a 10 mmol/g, tal como de 0,1 a 5 mmol/g, tal como de 0,20 a 1,5 mmol/g, tal como de 0,40 a 1,2 mmol/g, tal como de 0,45 a 1,0 mmol/g, respecto al peso seco del componente (i).
- 15 7. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (i) tiene un contenido promedio de grupos ácido carboxílico superior a 1,5 grupos por macromolécula del componente (i), tal como más de 2 grupos, tal como más de 2,5 grupos.
- 20 8. Una composición acuosa de aglutinante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (ii) comprende
- 25 -uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en polietilenimina, polivinilamina, aminas grasas; y/o
 -uno más reticulantes en forma de amidas grasas; y/o
 -uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en dimetoxietanal, glicolaldehído, ácido glioxálico; y/o
- 30 -uno o más reticulantes seleccionados entre poliesterpolioles, tales como policaprolactona; y/o
 -uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en almidón, almidón modificado, CMC; y/o
 -uno o más reticulantes en forma de carbodiimidias multifuncionales alifáticas; y/o
 -uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes basados en melamina, tales como reticulantes basados en hexaquis(metilmetoxi)melamina (HMMM); y/o
- 35 -reticulantes de oxazolina; y/o
 -uno o más reticulantes seleccionados del grupo que consiste en aminas orgánicas multifuncionales, tales como una alcanolamina, diaminas, tales como hexametildiamina, triaminas.
- 40 9. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (ii) comprende uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de β -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina.
- 45 10. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende el componente (ii) en una cantidad de 1 a 40 % en peso, tal como de 4 a 20 % en peso, tal como de 6 a 12 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).
- 50 11. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (iii) está en forma de propilenglicoles, derivados de fenol, silanos, siloxanos, hidroxiacidos, aceites vegetales, polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol o cualquier mezcla de los mismos.
- 55 12. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (iii) comprende uno o más plastificantes que tienen un punto de ebullición de 100 a 280 °C, más preferido de 120 a 260 °C, más preferido de 140 a 250 °C.
- 60 13. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (iii) comprende uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 150 a 50000 g/mol, en particular de 150 a 4000 g/mol, más en particular de 150 a 1000 g/mol, preferiblemente de 150 a 500 g/mol, más preferiblemente de 200 a 400 g/mol.
- 60 14. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (iii) está presente en una cantidad de 0,5 a 50, preferiblemente de 2,5 a 25, más preferiblemente de 3 a 15 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).
- 65 15. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un componente adicional (iv) en forma de uno o más agentes de acoplamiento, tales como silanos organofuncionales.

- 5
16. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un componente adicional en forma de urea, en particular en una cantidad de 5 a 40 % en peso, tal como de 10 a 30 % en peso, tal como de 15 a 25 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).
- 10
17. Una composición acuosa de aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que consiste esencialmente en
- un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;
 - un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes;
 - un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes;
 - un componente (iv) en forma de uno o más agentes de acoplamiento, tales como silanos organofuncionales;
 - opcionalmente, un componente en forma de uno o más compuestos seleccionados del grupo de amoníaco, aminas, o cualquier sal de los mismos;
 - opcionalmente, un componente en forma de urea;
 - opcionalmente, un componente en forma de siliconas más reactivas o no reactivas;
 - opcionalmente, un aceite de hidrocarburo;
 - opcionalmente, uno o más agentes tensioactivos;
 - agua.
- 15
18. Un método para producir un producto de fibra mineral unida que comprende la etapa de poner en contacto las fibras minerales con la composición aglutinante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-17, y curar la composición aglutinante.
- 20
- 25
19. Producto de fibra mineral que comprende fibras minerales en contacto con un aglutinante que resultan del curado de la composición aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones 1-17.
- 30

Figura 1

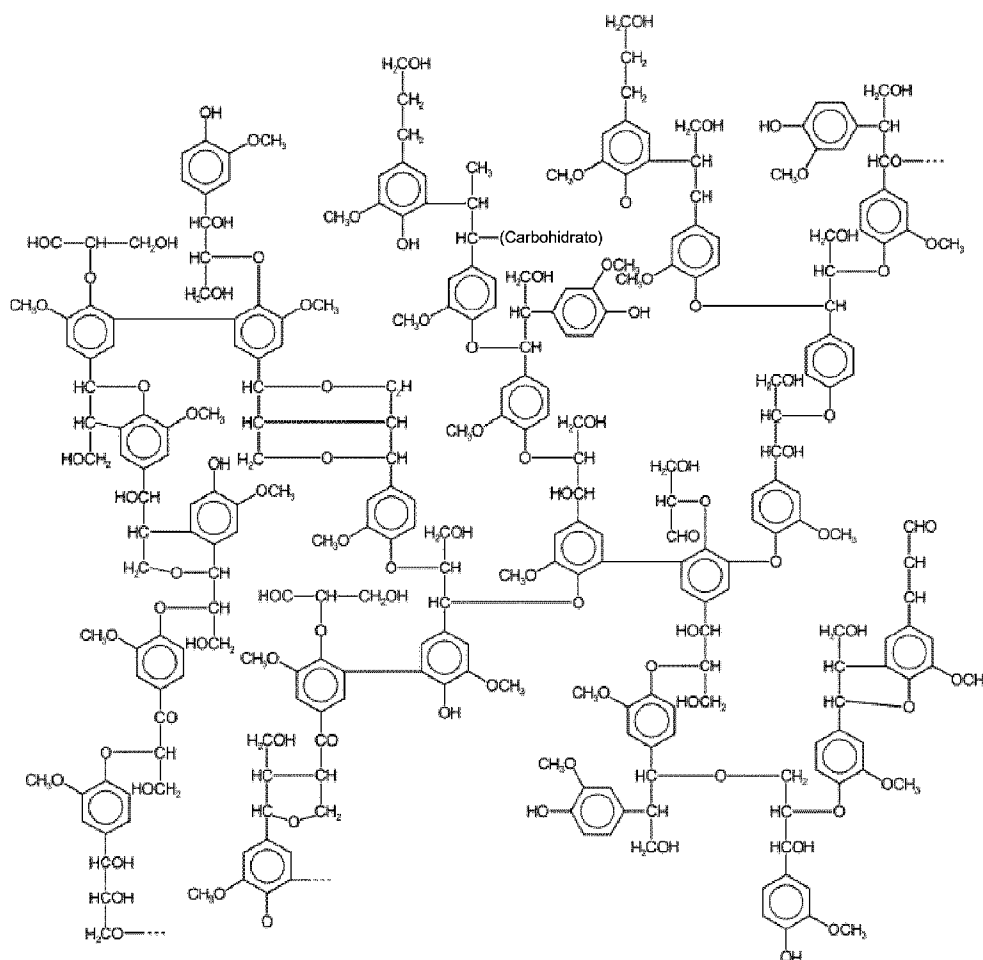


Figura 2

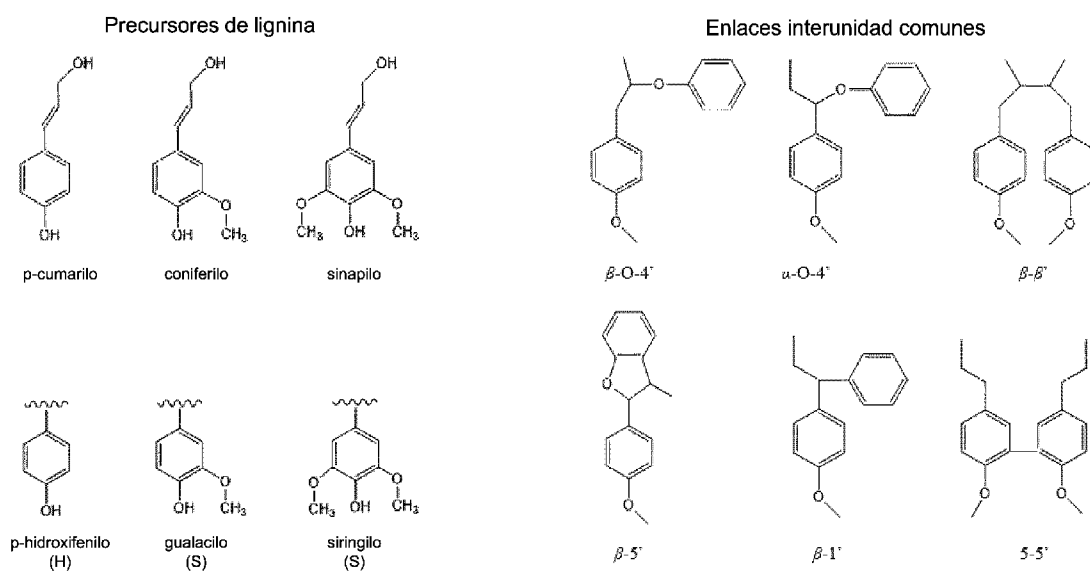


Figura 3

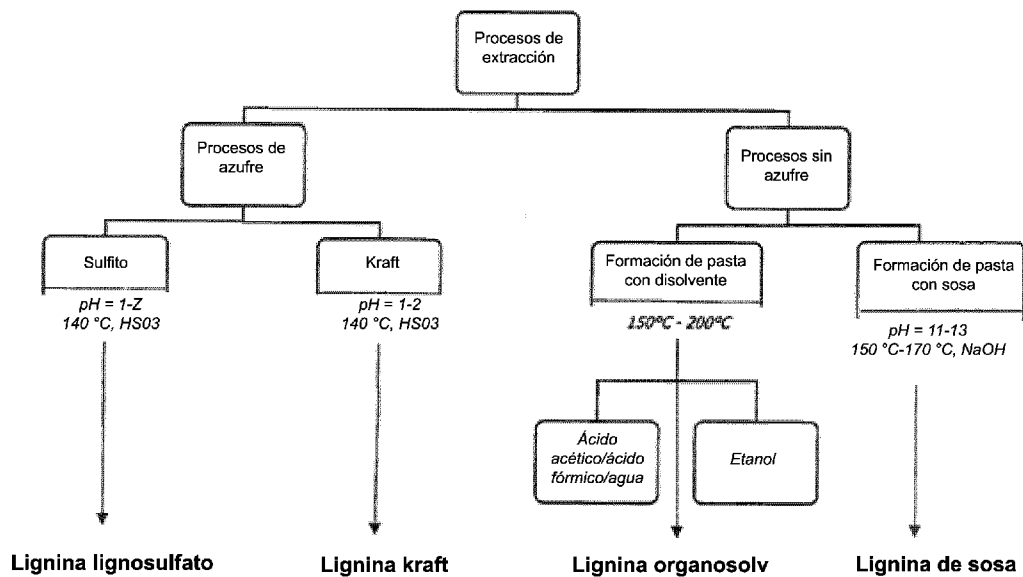


Figura 4

Propiedades de las ligninas técnicas

Tipo de lignina	Ligninas de azufre		Ligninas libres de	
	Kraft	Lignosulfato	Sosa	Organosolv
Materias primas	Madera dura blanda	Madera dura blanda	Plantas anuales	Plantas anuales de madera dura blanda
Solubilidad	Disolventes orgánicos alcalinos	Agua	Alcalino	Amplio intervalo de disolventes orgánicos
Masa molar promedio en número (M_n - g mol^{-1})	1000-3000	15.000-50.000	800-3000	500-5000
Polidispersidad	2,5-3,5	6-8	2,5-3,5	1,5-2,5
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	140-150	130	140	90-110

Figura 5

