

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 159**

51 Int. Cl.:

C08B 15/00 (2006.01)

C08B 15/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2021 PCT/EP2021/055657**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2021 WO21176087**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2021 E 21708707 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024 EP 4114867**

54 Título: **Composición de resina acuosa y uso como aglutinante en productos a base de fibra**

30 Prioridad:

05.03.2020 EP 20161303

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

24.07.2024

73 Titular/es:

METADYNEA AUSTRIA GMBH (100.0%)

Hafenstraße 77

3500 Krems, AT

72 Inventor/es:

VAN HERWIJNEN, HENDRIKUS W. G.;

KANTNER, WOLFGANG;

LUCIA, ARIANNA y

ROSENAU, THOMAS

74 Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

ES 2 976 159 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 de resina acuosa y uso como aglutinante en productos a base de fibra

5 **Antecedentes de la invención**

1. Campo de la invención

10 La invención se refiere a productos a base de fibra que comprenden fibras, en particular fibras inorgánicas, y un aglutinante de resina y para el uso de los productos a base de fibra. La invención también se refiere a una nueva composición de resina acuosa que comprende una resina en agua para su uso como aglutinante en productos a base de fibra y un procedimiento para la preparación de la nueva composición de resina acuosa.

15 **2. Descripción de la técnica relacionada**

WO2009081264 describe resinas aglutinantes diluibles en agua para unir fibras inorgánicas, tales como productos de lana mineral. La composición de resina acuosa comprende una resina diluible con agua que es un producto de reacción del compuesto de hidroxilo aromático y un material aldehído y proteínico.

20 Existe presión para mejorar las resinas de fenol-formaldehído (PF, por sus siglas en inglés) tradicionales utilizadas como aglutinantes para materiales de fibra inorgánica, tales como lana mineral debido a regulaciones ambientales más estrictas con respecto a las emisiones de fenol y formaldehído durante la producción y el uso de los materiales de fibra inorgánica. Además, las materias primas para producir una resina de PF se derivan de recursos fósiles, y es deseable introducir componentes derivados de recursos renovables para la sostenibilidad y por motivos económicos. En WO2009081264, las proteínas se han sugerido como dicho recurso renovable para reemplazar parte del fenol-formaldehído. Sin embargo, el aglutinante de la técnica anterior aún se basa en fenol formaldehído y tiene los inconvenientes relacionados como se describe, y comprende solo una cantidad relativamente baja de material renovable.

30 Por lo tanto, sigue existiendo un deseo de proporcionar una composición de resina acuosa que sea adecuada para su uso como aglutinante en productos a base de fibra y que no tenga uno o más de los inconvenientes mencionados, y que, por otro lado, tenga propiedades mecánicas y químicas aceptables cuando se aplique en un producto a base de fibra, en particular una buena resistencia en condiciones húmedas.

35 **Breve resumen de la invención**

La presente invención aborda al menos uno de estos problemas al proporcionar una composición de resina acuosa que comprende una resina en agua, cuya resina es un producto de reacción de un polisacárido oxidado y un agente de reticulación,

- 40 a) cuyo polisacárido oxidado es una celulosa oxidada que comprende entre 3 y 12,2, preferiblemente entre 7,4 y 11,1 mmol de grupos aldehído por gramo de celulosa,
- b) cuyo agente de reticulación comprende dos o más grupos reactivos con los grupos aldehído,
- 45 c) en donde los grupos aldehído en la resina en la composición de resina acuosa están en forma hidratada o no hidratada y se convierten al menos parcialmente en hemiacetales inter o intramoleculares,
- d) en donde la resina se dispersa y/o disuelve pero no se gelifica.

50 Sorprendentemente, se ha descubierto que una resina en la composición de resina acuosa que está formada en gran medida a partir de recursos renovables muestra una buena adhesión al vidrio y el metal y tiene una resistencia al agua sorprendentemente buena, lo que da como resultado productos a base de fibra con una alta resistencia en húmedo como se ilustra en los ejemplos descritos a continuación. El polisacárido incoloro también se denomina polisacárido-aldehído.

55 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de las composiciones de resina acuosas según la invención y a las composiciones de resina acuosas que pueden obtenerse mediante el procedimiento que comprende las etapas de

- 60 a) proporcionar celulosa oxidada,
- b) solubilizar la celulosa oxidada en agua a temperatura elevada,
- c) añadir el reticulante,
- 65 d) elevar la temperatura para permitir que la celulosa oxidada y el reticulante reaccionen y formen la resina,

e)enfriar,

f)opcionalmente, añadir aditivos adicionales,

5 g)opcionalmente, ajustar el intervalo de pH, si es necesario, hasta un pH final de 7 a 3.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso de las composiciones de resina acuosas según la invención como adhesivo o aglutinante para fibras, en donde las fibras son preferiblemente fibras inorgánicas y se seleccionan más preferiblemente del grupo de fibras de piedra, fibras de vidrio, fibras de roca, fibras de escoria y fibras minerales.

10 Además, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de productos a base de fibra que comprenden fibras y un aglutinante, que comprende las etapas de a) poner en contacto fibras con una composición de resina acuosa según la invención, b) formar las fibras a un producto de fibra antes o después de la etapa a) de poner en contacto, seguido de c) secar y curar la composición de resina acuosa para formar un aglutinante.

15 La invención también se refiere a los productos a base de fibra unida obtenibles por este procedimiento y su uso en materiales aislantes, medios de crecimiento hidropónico, filtros, filtros de aire, láminas o tejas de tejado.

20 En aun otro aspecto, la invención también se refiere al uso de las composiciones de resina acuosas como adhesivo para madera o como aglutinante en materiales a base de fibra de madera, preferiblemente MDF, tableros de fibra o en materiales laminados de madera, preferiblemente vigas laminadas o múltiplex.

25 US-3657066 describe un método para la preparación de un producto a base de fibra en donde las fibras de celulosa se oxidan con un peryodato de metal alcalino para formar grupos aldehído que después se oxidan adicionalmente con un clorito de metal alcalino para formar grupos carboxilo y posteriormente se hacen reaccionar en medio ácido con un precursor de resina de melamina-formaldehído para mejorar la unión entre las fibras.

30 US-3823233 describe un procedimiento para preparar polialdehídos puros mediante oxidación de polisacáridos, tales como almidón y celulosa que se utilizan para atrapar urea in vivo, amoníaco y algunas otras sustancias de la sangre en pacientes con insuficiencia renal o hepática.

35 US-3099573 describe soluciones acuosas o dispersiones de resinas de polisacárido-aminotriazina oxidadas. Se describe que los geles de las resinas de polisacárido-aminotriazina se pueden usar como adhesivo, pero en particular describe una solución de resina acuosa oxidada de almidón-melamina para su uso en el tratamiento del papel para impartir una resistencia en húmedo mejorada del papel.

40 Los aglutinantes de aldehído polisacáridos de la técnica anterior descritos son a base de almidón y se utilizan para la modificación superficial del papel para el que se requiere un perfil mecánico muy diferente. Los inventores han descubierto que los aglutinantes a base de almidón oxidado dan como resultado aglutinantes de bajo rendimiento que no son adecuados para materiales de alto rendimiento como lana mineral y tableros de madera.

45 EP2615128 no se refiere a una composición acuosa de aglutinante adhesivo, pero describe una película de sustrato transparente de fibras de celulosa oxidada y describe la adición de un compuesto que tiene un grupo funcional reactivo, tal como un grupo amino a un líquido de dispersión que contiene las fibras de celulosa para reaccionar con un grupo hidroxilo, grupo carboxilo o grupo aldehído para proporcionar un recubrimiento sobre las fibras de celulosa.

50 US-2758111 no se refiere a una composición acuosa de aglutinante adhesivo, sino que describe un nuevo producto de oxixelulosa sólido que contiene grupos aldehído en la posición 6 y un procedimiento de preparación que comprende poner en contacto la celulosa sólida con una solución de cromato de terc-butilo y ácido acético. Se ha descrito que los grupos aldehído pueden reaccionar, p. ej., con grupos amino para recubrimientos y acabados de superficies.

55 CN106928375 no se refiere a una composición acuosa de aglutinante adhesivo, sino que describe un método para preparar un hidrogel mediante nanocelulosa de dialdehído oxidante mediante peryodato en etilenglicol que reacciona con quitosano como reticulante en solución de ácido acético para convertirlo en un hidrogel que se utiliza en aplicaciones médicas, tales como para sistemas de suministro de fármacos.

60 WO 2009/080696 describe una composición de aglutinante adhesivo acuosa que comprende una mezcla de celulosa y un reticulante de celulosa y materiales compuestos de lana mineral utilizando estas composiciones como aglutinante de fibra. La hidroxipropilmetilcelulosa y la carboximetilcelulosa se denominan polisacáridos. La oxidación de polisacáridos en peróxido/álcali se describe para despolimerizar el polisacárido.

65

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 presenta una imagen fotográfica en microscopio electrónico de barrido o SEM (con un aumento de x3000) de una zona de unión de fibra a fibra en un filtro de fibra de vidrio que comprende un aglutinante de resina de celulosa-melamina oxidada curada.

5 Descripción detallada de la invención

La composición de resina acuosa según la invención comprende una resina en agua, cuya resina es un producto de reacción de un polisacárido oxidado y un agente de reticulación, cuyo polisacárido oxidado es una celulosa oxidada que comprende grupos aldehído, cuyo agente de reticulación comprende dos o más grupos reactivos con los grupos aldehído, en donde los grupos aldehído en la resina en la composición de resina acuosa están en forma hidratada o no hidratada y están al menos parcialmente convertidos a hemiacetales inter o intramoleculares y en donde la resina se dispersa y/o disuelve pero no se gelifica. Preferiblemente, la celulosa oxidada comprende aldehídos C2 y C3. Los grupos aldehído introducidos en la celulosa provocan la solubilidad del polímero en agua mediante la destrucción de la red de enlace de hidrógeno y las regiones cristalinas de la celulosa.

Es bien conocido por el experto en la técnica lo que se gelifica y lo que no se gelifica. Un gel comprende una red de resina reticulada que se extiende por todo el volumen del gel y como resultado un gel no puede fluir, mientras que una composición adhesiva no gelificada no tiene una red de resina reticulada a lo largo del volumen del gel y puede fluir sin romper la red reticulada. El punto de gelificación también puede definirse en términos de una prueba reométrica oscilatoria para determinar el módulo de almacenamiento G' (contribución elástica, es decir, la "parte sólida") y el módulo de pérdida G'' (contribución viscosa o la "parte fluida"), en donde en caso de que $G' > G''$ el estado del material sea "líquido" y en caso de que $G' < G''$ el estado del material sea un "gel", y $G' = G''$ es el "punto de gelificación", es decir, la transición entre los dos estados.

El agente de reticulación se elige preferiblemente del grupo del sorbitol, glicerol, ácido gálico, parametoxi fenol, clorhidrato de hidroxilamina, poliisocianatos o poliaminas. El sorbitol y el glicerol tienen la ventaja de que se derivan de fuentes renovables. En vista de la resistencia al agua y la no toxicidad, el agente de reticulación es preferiblemente una poliamina que comprende dos o más grupos amina primarios, más preferiblemente seleccionados del grupo de urea, melamina y dicianidamida. La dicianidamida es una poliamina porque existe en una forma tautomérica que comprende 2 grupos amina primarios. En vista de la reducción de un riesgo de gelificación, el agente de reticulación es preferiblemente una molécula relativamente pequeña, por lo que preferiblemente tiene un peso molecular por debajo de 1000, preferiblemente por debajo de 700 y más preferiblemente por debajo de 500 g/mol. A un peso molecular relativamente bajo del agente de reticulación, el peso molecular de la celulosa oxidada puede ser mayor y la concentración de la resina en la composición adhesiva puede ser mayor sin demasiado riesgo de gelificación y estabilidad de almacenamiento reducida.

Además, se prefiere seleccionar reticulantes que no reaccionen sustancialmente con los grupos aldehído a temperaturas preferiblemente por debajo de 50 °C o 40 °C para evitar la reticulación prematura y la formación de gel.

Aunque la reticulación en parte también se produce sin agente de reticulación por formación de hemiacetal inter o intramolecular, se encontró que la adición de un agente de reticulación era particularmente importante para obtener una alta resistencia en húmedo y una estabilidad térmica. Se encontró que la resistencia en húmedo del aglutinante de celulosa oxidado curado sin un agente de reticulación era solo de 0,11 MPa en comparación con 3,78 MPa del aglutinante de celulosa oxidado curado con un agente de reticulación (véanse Ejemplos). La estabilidad térmica se determinó mediante un escaneo de análisis termogravimétrico entre 50 °C y 400 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en crisoles de aluminio en atmósfera de nitrógeno. Comparando un aglutinante con celulosa oxidada con y sin reticulantes mostró un aumento significativo en la masa residual. La masa residual después de este calentamiento hasta 400 °C es al menos 50 % en peso, preferiblemente al menos 55 % en peso y más preferiblemente al menos 60 % en peso y cuando se calienta hasta 300 °C preferiblemente es de al menos 70 % en peso.

En vista de evitar la gelificación y la mala estabilidad de almacenamiento, en particular a bajas temperaturas de almacenamiento, la composición de resina acuosa tiene preferiblemente un contenido de sólidos de resina del 1 al 25 % en peso, definido como el peso de sólidos secos con respecto al peso total de los sólidos de resina secos y el agua, preferiblemente del 2 al 20 % en peso y más preferiblemente del 2 al 15 % en peso. Preferiblemente, el contenido es del 3 % en peso al 10 % en peso y preferiblemente del 4 al 6 % en peso, para conseguir una buena fluidez y humectación de las fibras en la fabricación de productos a base de fibra.

En vista del uso en la fabricación de productos a base de fibra, la composición de resina acuosa tiene una viscosidad de 4,5 a 10 mPa*s a un contenido de sólidos del 5 % en peso al 8 % en peso (medido a 20 °C en un reómetro Anton Paar en modo de rotación a 200 s⁻¹). En caso de que una composición de resina acuosa tenga un contenido de resina fuera del 5-8 % en peso de intervalo requerido para la medición de viscosidad, el contenido de agua en la composición de resina acuosa se ajusta mediante dilución o evaporación de agua hasta un contenido de sólidos en el intervalo del 5 % en peso al 8 % en peso del intervalo de contenido de sólidos requerido para la medición.

En la composición de resina acuosa, la cantidad de agente de reticulación se elige preferiblemente de tal manera que la relación molar entre grupos aldehído en la celulosa oxidada y los grupos de reticulación en el agente de reticulación varía de 10 a 0,1, preferiblemente entre 8 y 0,4, más preferiblemente entre 7 y 0,7, incluso más preferiblemente entre 5 y 1 o entre 4 y 1,2. En caso de que el reticulante sea melamina, la relación es preferiblemente superior a 1, más preferiblemente

superior a 1,2 o incluso superior a 1,5, en caso de que el reticulante sea urea, la relación es preferiblemente superior a 0,5, preferiblemente superior a 1, más preferiblemente superior a 1,2 y en caso de que el reticulante sea diciandiamida, la relación es preferiblemente superior a 0,5, más preferiblemente superior a 0,7 o incluso superior a 1,0.

5 Se observa aquí que el número de grupos aldehído y el número de grupos de reticulación se refieren al número original de grupos reactivos antes de la reacción. Por lo tanto, en la resina de agente de reticulación de celulosa oxidada, el número de grupos aldehído incluye, por lo tanto, aldehídos, aldehídos hidratados, aldehídos que se convierten por
10 reacción con grupos hidroxilo a grupos hemiacetal o hemiacetal (anillos de 7 miembros) y los aldehídos reaccionados con grupos reticulantes. Se prefiere un exceso de grupos aldehídos sobre los grupos de reticulación (relación superior a 1) en vista de evitar la gelificación y se cree que este exceso no es muy perjudicial para las propiedades porque la resina en la composición de resina y durante el curado también forma enlaces hemiacetales intra e intermoleculares.

15 Se prefiere que la composición de resina acuosa tenga un pH final de 7 a 3, preferiblemente de 5 a 3, más preferiblemente de 4,5 a 3, en la etapa cuando se utiliza, cuando se aplica y se cura. Se cree que esto cataliza la reacción de reticulación y la formación de enlaces hemiacetal intra e intermoleculares. La celulosa de dialdehído es estable a pH ácido. A pH demasiado bajo, ciertamente cuando es inferior a 2, se producirá la hidrólisis y se producirá entre 2 y 3 la gelatinización. A pH básico y ciertamente a valores por encima de 8 o 9, la celulosa de dialdehído se hidrolizará y degradará (escisión de las cadenas y degradación en el compuesto con enlaces C=C) y la resina tendrá menos enlaces hemiacetal en la estructura.

20 La composición de resina acuosa puede comprender además uno o más de los componentes seleccionados del grupo de compuestos de organosilano, agentes hidrófobos, agentes antimicrobianos, retardantes de la llama. Con la máxima preferencia, en vista de lograr una buena adhesión a las fibras inorgánicas, la composición de resina acuosa comprende al menos un compuesto de organosilano, preferiblemente un compuesto amino-alcoxilano, que se
25 adhiere bien a las fibras inorgánicas y al aglutinante a medida que el grupo amino puede reaccionar con los grupos aldehído de la resina aglutinante. Los agentes hidrófobos funcionan para hacer que el producto de fibra final sea repelente al agua y menos sensible al agua. Los aditivos adecuados para este propósito son emulsiones de cera. Los retardantes de la llama son deseables, por ejemplo, en aplicaciones de aislamiento térmico de productos a base de fibra.

30 La composición de resina acuosa según la invención se caracteriza por una resistencia a la tracción en húmedo de al menos 1 MPa, preferiblemente al menos 2, 3, o incluso al menos 3,5 MPa en un ensayo de aglutinante de fibra de vidrio. En este ensayo, la resistencia en húmedo se determina mediante ensayo de resistencia a la tracción una muestra individual en una máquina Zwick Roell Z20 directamente después de haberla sumergido en agua caliente a 80 °C durante 3 minutos, cuya muestra individual es una muestra en forma de hueso de perro de 8x1 cm cortada de un filtro de fibra de vidrio (filtros MN
35 85/70 BF, Macherey-Nagel, Alemania) que se ha empapado con la composición acuosa durante 5 minutos y, después de filtrar al vacío el exceso de composición acuosa, se ha curado en un horno entre 170 °C y 200 °C hasta el curado completo.

40 La composición de resina acuosa según la invención se caracteriza además por tener una alta estabilidad de almacenamiento, definida como estabilidad de la viscosidad caracterizada por tener una viscosidad entre 4,5 y 10 mPa*s y sustancialmente ninguna sedimentación durante un período de preferiblemente más de 1, preferiblemente más de 2 o incluso más de 4 semanas (a una temperatura entre 4 y 21 °C).

45 La composición de resina acuosa según la invención se caracteriza además porque no tiene sustancialmente emisiones de volátiles peligrosos antes, durante o después del curado, especialmente sustancialmente sin formaldehído o emisión de fenol como en las resinas de PF del estado de la técnica. Las emisiones durante el curado (compuestos volátiles) se estudiaron con cromatografía de gas/espectroscopía de masas y no hubo formación/emisión de formaldehído incluso durante el curado a temperaturas muy altas entre 170 °C y 200 °C. El hecho de que la resina aglutinante se basa en recursos renovables es especialmente importante y ventajoso para el uso en el crecimiento hidropónico de vegetales.

50 La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de la composición de resina acuosa según la invención que comprende las etapas a) que proporcionan celulosa oxidada, b) solubilizar la celulosa oxidada en agua a temperatura elevada, c) añadir el reticulante, d) elevar la temperatura para permitir que la celulosa oxidada y el reticulante reaccionen y formen la resina, e) enfriamiento, f) opcionalmente añadiendo aditivos adicionales, g) opcionalmente, ajustando el intervalo de pH, si es necesario, a un pH final de 7 a 3.
55

La primera etapa a) en el procedimiento es proporcionar celulosa oxidada. La celulosa oxidada está disponible comercialmente pero puede prepararse adecuadamente mediante un procedimiento que comprende las etapas de 1) proporcionar celulosa, 2) poner en contacto la celulosa con una solución de peryodato para oxidar la celulosa, preferiblemente a una temperatura de 20 a 45 °C, preferiblemente a un pH entre 3 y 7, preferiblemente durante un tiempo
60 de al menos 20 horas, preferiblemente en la oscuridad y 3) lavado con agua. La oxidación de la celulosa introduce el grupo aldehído y la propiedad de la solubilidad de la celulosa en agua caliente. Se ha descubierto que un aglutinante reticulado a base de celulosa oxidada tiene una buena resistencia al agua y resistencia en comparación con el aglutinante reticulado a base de almidón oxidado.

65 Preferiblemente, la celulosa oxidada comprende aldehídos C2 y C3, más preferiblemente los grupos aldehído en la celulosa oxidada son sustancialmente solo grupos aldehído C3 y C4, en donde sustancialmente significa que

preferiblemente 70, 80 o incluso 90 % en moles de los grupos aldehído son grupos aldehído C3 o C4. La ventaja del método de oxidación de peryodato mencionado anteriormente es que resulta en una introducción regioselectiva de celulosa oxidada de aldehído C2 y C3. El peso molecular de la celulosa solo se reduce ligeramente, pero esto se debe a reacciones secundarias y ni es previsto ni significativa. Esto es una ventaja sobre, por ejemplo, el tratamiento con H₂O₂ que introducirá todos los tipos de grupos oxidados que incluyen grupos ceto, aldehídos C2 y C3 y grupos carboxilo en C6, de manera completamente aleatoria, y en un grado relativamente bajo. Mediante el tratamiento con H₂O₂ en álcali, el polisacárido se despolimeriza mediante eliminación beta-alcoxi-alfa, lo que no es preferido.

Preferiblemente, la celulosa oxidada proporcionada en la etapa a) comprende entre 3 y 12,2 mmol de grupos aldehído por gramo de celulosa. Sin embargo, el límite superior puede ser inferior al número máximo de 12,2 grupos aldehído porque la oxidación demasiado fuerte o excesiva también puede disminuir el peso molecular. Se prefiere que al menos el 80 % en peso de la celulosa oxidada tenga un peso molecular Mw entre 1000 y 100.000 g/mol. Por lo tanto, más típicamente la celulosa oxidada proporcionada en la etapa a) comprende entre 7,4 y 11,1 mmol de grupos aldehído por gramo de celulosa. Los grupos aldehído (incluidos los presentes en otras formas) pueden cuantificarse por medio de titulación, por ejemplo, como se ha publicado en Cellulose (2017), 24: 2753-2766. Se prefiere un alto grado de oxidación, en otras palabras, un gran número de grupos aldehído por gramo de celulosa, en vista de la solubilización más fácil y la reticulación más densa.

Además, la celulosa oxidada proporcionada en la etapa a) del procedimiento para la preparación de la composición de resina acuosa, preferiblemente muestra 2 picos en una medición de GPC en donde un primer pico corresponde a una primera parte que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 10⁷-10⁶ Da y un segundo pico corresponde a una segunda parte que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 10⁴-10³ Da, en donde la primera parte es aproximadamente el 1-20, preferiblemente el 1-15, más preferiblemente el 1-8 % en peso del total de la primera y segunda parte. El análisis de peso molecular se realiza con una cromatografía de permeación en gel (GPC) acoplada con analizadores de dispersión de luz (LS) e índice de refracción (RI). Los dos picos de GPC se obtienen con la dispersión de luz, midiendo la intensidad de dispersión del radio de giro de la molécula. En cambio, la concentración se calcula con el analizador del índice de refracción, que permite determinar la concentración de las partículas detectadas. El porcentaje de la primera y segunda parte se basa en el área de pico de la curva GPC/RI.

En una siguiente etapa b) la celulosa oxidada se solubiliza en agua a temperatura elevada, preferiblemente en una cantidad entre 5 y 30, más preferiblemente 10-25 e incluso más preferiblemente aproximadamente 15 ml de agua por gramo de celulosa oxidada seca, y preferiblemente a una temperatura entre 80 y 105 °C, más preferiblemente entre 90 y 103 °C, incluso más preferiblemente entre 95 y 103 °C. La cantidad se elige lo suficientemente alta para conseguir una solución concentrada sin necesidad de aumentar la concentración posteriormente, o en menor medida, y, por otro lado, lo suficientemente baja para disolver más fácilmente la celulosa oxidada. La temperatura se elige lo suficientemente alta para disolver más fácilmente la celulosa oxidada, pero no demasiado alta para evitar la hidrólisis. Para evitar la hidrólisis, la etapa de solubilización b) se realiza preferiblemente a pH neutro y preferiblemente no se añade ningún ácido o base por encima del pH neutro. Se requiere que en la composición de resina acuosa, la resina esté dispersa y/o disuelta pero no gelificada. Preferiblemente, la celulosa está disuelta, pero también puede estar dispersa hasta cierto punto. En cualquier caso no debe gelificarse.

La solubilidad de la celulosa oxidada aumenta con el grado de oxidación. Por lo tanto, especialmente en caso de menor nivel de oxidación de celulosa, se utilizan concentraciones de celulosa oxidada más bajas en vista de la facilidad de solubilización. Sin embargo, en vista de una concentración de resina deseada para una aplicación prevista, puede añadirse agua para diluir o eliminar después de la solubilización para ajustar la concentración de celulosa oxidada al intervalo deseado. En vista del uso como aglutinante para fibras, en particular aplicación de lana de fibra mineral, se prefiere que la cantidad de celulosa oxidada se elija de tal manera que la cantidad resultante de celulosa oxidada en la composición acuosa esté entre el 1 y el 10, preferiblemente entre el 3 y el 8 % en peso (peso de celulosa oxidado en seco con respecto al peso de la composición acuosa) como se describe en mayor detalle a continuación.

En la etapa c) el agente de reticulación se añade a la celulosa oxidada solubilizada, preferiblemente en una cantidad que da como resultado una relación molar entre grupos aldehído en la celulosa oxidada y los grupos de reticulación en el agente de reticulación entre 10 y 0,1, preferiblemente entre 7 y 0,7 y más preferiblemente entre 5 y 1. Puede ser necesario realizar etapas separadas para solubilizar el agente de reticulación en la solución de celulosa oxidada o por separado antes de añadirlo a la composición. Por ejemplo, cuando se utiliza melamina como agente de reticulación, es preferible aumentar primero el pH hasta el intervalo alcalino, normalmente 7 - 8,5, para disolver la melamina antes de aumentar la temperatura para que reaccionen los componentes. La adición del agente de reticulación se realiza preferiblemente a una temperatura suficientemente baja para evitar la reticulación prematura durante la adición del reticulante. Por lo tanto, si la temperatura en la etapa b) es demasiado alta, el procedimiento comprende una etapa de enfriamiento antes de la etapa c), preferiblemente para enfriar a una temperatura por debajo de 50, 40 o incluso de 30 °C.

En la etapa d) la celulosa oxidada y el reticulante se dejan reaccionar y forman la resina, preferiblemente a una temperatura de 40 °C a 90 °C, preferiblemente de 50 °C a 80 °C. Esto requiere típicamente una etapa de calentamiento para elevar la temperatura de la solución acuosa obtenida de la etapa c). Se prefiere que el pH esté entre 2 y 5, preferiblemente entre 3 y 4,5 y más preferiblemente entre 3,5 y 4 porque se encontró que un pH bajo por debajo de 5, preferiblemente 4,5 promueve la formación de hemiacetal, pero el pH no debería ser demasiado bajo para evitar la gelificación.

Después de alcanzar la conversión deseada, la composición se enfría (etapa e) y la reacción se detiene. Preferiblemente, en el procedimiento el agente de reticulación es una poliamina y etapa de reacción d) de la celulosa oxidada y el reticulante de poliamina se lleva a cabo hasta que sustancialmente todos los grupos amino primarios han reaccionado, según lo determinado por el análisis de espectroscopía FT-IR, y después la composición se enfría. El análisis de espectroscopía FT-IR también puede utilizarse de forma similar en caso de que se utilicen otros agentes reticulantes para determinar el punto donde se ha alcanzado la conversión deseada en la etapa de reacción d). Alternativamente, en el procedimiento la etapa de reacción d) de la celulosa oxidada y el agente de reticulación se llevan a cabo hasta que la viscosidad alcanza un valor establecido, preferiblemente entre 4,5 y 10 mPa*s y después la composición se enfría.

En la etapa de reacción anterior d) debe evitarse la gelificación, ya que una composición de resina acuosa gelificada no puede utilizarse en la fabricación de materiales a base de fibra, ya que no humedece las fibras, obstruye las aberturas entre las fibras, lo que da lugar a una unión deficiente, una resistencia deficiente y una permeabilidad reducida del producto de fibra. Una composición gelificada puede ser resolubilizada mediante la adición de agua, pero eso no es deseable. Por lo tanto, la reacción se detiene antes de que se produzca la gelificación.

Opcionalmente, se pueden añadir aditivos adicionales y mezclar en la composición acuosa como se ha descrito anteriormente en cualquier etapa del procedimiento, pero preferiblemente después de la etapa de reacción d) y más preferiblemente directamente después de la etapa d) y antes de la etapa de enfriamiento e). Preferiblemente, si es necesario, por lo que el pH de la composición acuosa obtenida en la etapa d) está por encima de pH = 7, el pH se ajusta a un intervalo ácido hasta un pH final de 7 a 3, preferiblemente de 5 a 4 porque el curado de la composición acuosa favorece el pH ácido.

Preferiblemente, el contenido de agua se ajusta (si es necesario) para evitar la gelificación durante el almacenamiento a una concentración de resina entre el 1 y el 25, preferiblemente entre el 2 y el 20, más preferiblemente entre el 3 y el 15 e incluso más preferiblemente entre el 3 y el 10 % en peso (sólidos de resina secos al peso total de la composición acuosa). En caso de que se desee una baja concentración de resina para la aplicación prevista, es ventajoso en vista del coste de transporte elegir una alta concentración, pero aún preferiblemente en el intervalo anterior, y diluir con agua poco antes de su uso a la concentración deseada para su uso.

La invención también se refiere a una composición de resina acuosa obtenible mediante el procedimiento descrito en la presente memoria. La invención también se refiere al uso de la composición de resina acuosa como aglutinante para fibras y a un procedimiento para la fabricación de productos a base de fibra que comprenden fibras y un aglutinante que comprende las etapas de

a) poner en contacto fibras con una composición de resina acuosa de la invención, por ejemplo, mediante remojo o pulverización

b) formar las fibras a un producto de fibra antes o después de la etapa a) de poner en contacto, por ejemplo, una capa de fibra tejida, no tejida, de punto o alineada en paralelo, preferiblemente a una capa de lana de fibra no tejida que tiene, de forma típica, una densidad inferior a 500, 400 o incluso 300 kg/m³, a continuación

c) secar y curar la composición de resina acuosa para formar el aglutinante, preferiblemente a temperaturas superiores a 50, pero más preferiblemente superiores a 70, 100, 150 o incluso superiores a 170 °C y de forma típica hasta aproximadamente 200 °C.

En el procedimiento anterior, se prefiere que el contenido de resina en la composición acuosa en contacto con la etapa a) sea del 1 al 10 % en peso, preferiblemente del 3 al 8 % en peso y típicamente del 4 al 6 % en peso de sólidos de resina secos en la composición acuosa y la viscosidad es preferiblemente entre 4,5 y 10 mPa*s. Se ha descubierto que esto da como resultado (1) una pulverización extremadamente fina con gotículas que dan una buena distribución adhesiva, (2) precisa e incluso dosificación del contenido adhesivo (concentración) sobre las fibras minerales, (3) posibilidad de enfriar eficazmente fibras minerales, p. ej., directamente después del procedimiento de hilado por fusión de las fibras y (4) buen flujo a las uniones transversales, dando como resultado una buena unión a pequeñas cantidades de aglutinante; es decir, una alta eficiencia de unión.

La invención también se refiere a un producto a base de fibra que puede obtenerse mediante un procedimiento según la invención que comprende fibras y resina curada según la invención como aglutinante, en donde las fibras son preferiblemente fibras inorgánicas y se seleccionan más preferiblemente del grupo de fibras de piedra, fibras de vidrio, fibras de roca, fibras de escoria y fibras minerales. La cantidad de resina aglutinante curada en el producto a base de fibra puede variar entre intervalos amplios dependiendo del uso final particular del producto, pero normalmente está entre el 1 y el 20 % en peso, preferiblemente entre el 2 y el 15 % en peso, más preferiblemente entre el 3 y el 10 % en peso, y con la máxima preferencia entre el 4 y el 6 % en peso (% en peso de resina sólida seca con respecto al total de las fibras y la resina).

Un producto preferido a base de fibra según la invención es una capa de lana de fibra no tejida con una densidad inferior a 500, 400 o incluso 300 kg/m³ que se estabiliza con entre un 3 y un 10 % en peso de la resina curada

según la invención (% en peso de resina sólida seca en relación con el total de las fibras y la resina). La baja densidad de la capa de lana de fibra no tejida proporciona propiedades de aislamiento muy buenas, pero, por otro lado, implica una baja resistencia y estabilidad de la forma. La resina de la invención proporciona una resistencia y estabilidad de forma mejoradas, al tiempo que conserva buenas propiedades de aislamiento.

Se ha descubierto que la composición de resina acuosa de la invención proporciona resistencia a los productos a base de fibra de una manera muy eficiente, es decir, a bajas cantidades de resina aglutinante, porque la composición de resina acuosa y la propia resina tienen buenas propiedades humectantes sobre las fibras inorgánicas y la composición de resina acuosa se adhieren principalmente en puntos de unión donde las fibras se tocan entre sí y después de curar la resina reticulada une estas fibras juntas, lo que proporciona el refuerzo mecánico del material. Además, la resistencia química, física y térmica de la composición aglutinante mejora la resistencia del producto global.

Una realización preferida es un producto a base de fibra basado en una capa de fibra no tejida, preferiblemente una lana, tal como lana mineral, lana de roca o lana de escoria, etc. Las fibras de la presente memoria tienen típicamente un diámetro de sección transversal promedio inferior a 100 micrómetros y estos productos a base de fibra, después del curado, contienen preferiblemente entre 1 y 20 % en peso, preferiblemente entre 2 y 15 % en peso, más preferiblemente entre 3 y 10 % en peso y con la máxima preferencia entre 4 y 6 % en peso de aglutinante curado. Estos productos a base de fibra tienen preferiblemente una densidad inferior a 500, preferiblemente inferior a 400, más preferiblemente inferior a 300 kg/m³. El aglutinante proporciona resiliencia y resistencia al producto de lana mineral y mantiene la baja densidad durante más tiempo durante el uso.

La invención también se refiere al uso de los productos a base de fibra de la invención en materiales aislantes, medios de crecimiento hidropónico, filtros, filtros de aire, láminas o tejas de tejado.

En una alternativa, la invención se refiere al uso de la composición de resina acuosa de la invención como adhesivo para madera o como aglutinante en materiales a base de fibra de madera, preferiblemente MDF, tableros de fibra o en materiales laminados de madera, preferiblemente vigas laminados o múltiplex.

Con referencia a la Figura 1, se muestra una imagen en SEM (a un aumento de X3000) de una fibra a un área de unión de fibra en un filtro de fibra de vidrio fabricado con un aglutinante curado que comprende celulosa oxidada y reticulante de poliamina, como se mencionó en el Ejemplo 4. La figura muestra las fibras del filtro de fibra de vidrio como varillas de color blanco y el aglutinante/adhesivo curado como materia opaca verdoso. El aglutinante/adhesivo curado está presente en la unión de las fibras, se adhiere así a las fibras, que dan resistencia al producto.

Por lo tanto, la invención se ha descrito haciendo referencia a ciertas realizaciones analizadas anteriormente. Se reconocerá que estas realizaciones son susceptibles de diversas modificaciones y formas alternativas bien conocidas por los expertos en la técnica.

Ejemplos

Ejemplo 1: Celulosa oxidada – resina de urea

La celulosa se oxidó a través de iones peryodato: Se suspendieron 20 g de celulosa en 1 litro de agua y, a continuación, se añadió una solución de metaperyodato de sodio a la suspensión, en una relación de 1,25 en moles entre el metaperyodato de sodio y la unidad de hidroglicosa (AGU) de celulosa. La temperatura se estableció ligeramente por encima de la temperatura ambiente, entre 28 °C y 35 °C, y la reacción se llevó a cabo en la oscuridad durante un tiempo mínimo de 20 horas, en consecuencia a la cantidad del grado de oxidación solicitado. Al final de la reacción, el producto se lava con varios litros de agua y el oxidante sin reaccionar se retiró por lavado. El grado de oxidación puede variar, en estas condiciones, entre 7 y 11 mmol/g, especialmente entre el 57 % y el 89 %. El producto se recogió y se almacenó a 4 °C sin secado.

Se disolvieron 70 g de celulosa oxidada húmeda con un contenido de sólidos de 16 % en peso en 200 ml de agua durante al menos 1 hora a alta temperatura (100 °C) hasta la disolución completa y se concentró hasta el contenido de sólidos deseado: el grado de oxidación en este ejemplo fue una cantidad de aldehído de 8,7 mmol de aldehído/g de celulosa oxidada, T fue 100 °C, tiempo de 1,5 h, el contenido de sólidos fue 5 % en peso de la composición total.

La solución se enfrió a 50 °C bajo mezcla y se añadieron 5 g de urea, para lograr una relación molar de grupos aldehído con respecto a urea de 1,17. La relación en moles entre grupos aldehído en la celulosa oxidada y los grupos de reticulación en el agente de reticulación es de 0,59. El pH se llevó al intervalo ácido a un pH entre 4 y 3,5 con ácido acético y la temperatura se elevó hasta al menos 70 °C. El pH se mantuvo ácido con ácido acético durante la reacción. Al final de la reacción, la solución se enfrió y el pH se ajustó al valor deseado entre pH 4,5-3,5. El tiempo de reacción fue de 7 h. El resultado es una solución viscosa amarillenta.

Ejemplo 2: Celulosa oxidada – resina de melamina

La celulosa se oxidó mediante un ion peryodato como se describe en el Ejemplo 1. El análisis mostró que la celulosa se oxidó a un grado de oxidación de 9,4 mmol/g y el peso molecular del GPC de la fracción principal de material

oxidado fue de aproximadamente 10 kDa. Se disolvieron 42,5 g de celulosa oxidada húmeda con un contenido de sólidos de 16 % en 100 ml de agua durante 1,5 horas a 100 °C hasta la disolución completa y se concentró hasta el contenido de sólidos deseado de 5 % en peso.

- 5 La solución se enfrió a 50 °C en mezcla y el pH se llevó al intervalo básico con una solución de hidróxido de sodio a pH = 8-8,5. Se añadieron 1,5 g de melamina en una cantidad para llevar la relación molar entre los grupos aldehído y la melamina a 5,3 y la solución se mezcló durante 1 hora en total en el pH básico para disolver completamente la melamina. La relación en moles entre grupos aldehído en la celulosa oxidada y los grupos de reticulación en el agente de reticulación es de 1,79. Después, el pH se llevó de nuevo en un intervalo ácido a pH = 4,5. A continuación, la temperatura se elevó hasta al menos 60 °C. Al final de la reacción, después de un tiempo de reacción de 3 horas, la solución se enfrió y el pH se ajustó al valor final deseado de pH = 5. El resultado es una solución viscosa blanca.

Ejemplo 2a: Celulosa oxidada - resina de melamina y promotor de la adhesión

- 15 A la solución del ejemplo 2, se añadió un promotor de adhesión de organosilano (3-aminopropil)-tri-etoxi silano (OS) en una cantidad de 0,25 % en peso basado en el peso sólido de resina usando una solución de 15 % (p/v) de OS en agua.

Ejemplo 3: Celulosa oxidada - resina de diciandiamida

- 20 La celulosa se oxidó mediante un ion peryodato como se describe en el Ejemplo 1. El análisis muestra que más del 50 % de la celulosa se oxidó y se produjo la formación de la estructura hemiacetal después de la oxidación. Se disolvieron 37,5 g de celulosa oxidada húmeda con un contenido de sólidos de 16 % en 100 ml de agua durante 1,5 h a 100 °C hasta la disolución completa y se concentró hasta el contenido de sólidos deseado. En este punto, el grado de oxidación fue de 8,7 mmol/g y el contenido de sólidos fue de 4,5 % en peso. La solución se calentó hasta al menos 40-50 °C bajo mezclado.

- 25 Se añadieron 2 g de diciandiamida para lograr una relación molar de grupos aldehídos: diciandiamida de 2,2 y el pH se llevó al intervalo ácido (pH = 3,5). La relación en moles entre grupos aldehído en la celulosa oxidada y los grupos de reticulación en el agente de reticulación es de 1,1. La temperatura se elevó a 60 °C y después de 30 minutos a 70 °C. El tiempo de reacción fue de 2 h. Al final de la reacción, la solución se enfrió a temperatura ambiente y el pH se ajustó al valor deseado de pH 4. El resultado es una solución viscosa blanquecina.

Ejemplo comparativo A y B:

- 35 En el Ejemplo comparativo A, no se utilizó ningún aglutinante. En el Ejemplo comparativo B, se repitió el Ejemplo 2, salvo que no se añadió ningún agente de reticulación, por lo que el aglutinante era únicamente celulosa oxidada hidratada y/o parcialmente convertida en enlaces hemiacetales inter e intramoleculares.

Ejemplo comparativo 1: almidón oxidado – resina de urea

- 40 El almidón se oxidó a través de ion peryodato. El almidón se suspendió en agua y después se añadió una solución de metaperyodato de sodio a la suspensión, en una relación de 1:1 en moles entre el metaperyodato de sodio y la AGU de almidón. La temperatura se estableció ligeramente por encima de la temperatura ambiente, entre 28 °C y 35 °C y la reacción se llevó a cabo en la oscuridad durante 24 horas para lograr el grado establecido de oxidación. Al final de la reacción, el producto se lava con varios litros de agua y se lava el oxidante sin reaccionar. El producto se recogió y se almacenó a 4 °C sin secado. Se disolvieron 15,7 g de almidón oxidado húmedo con un contenido de sólidos de 28,6 % en peso en 30 ml de agua durante al menos 30 min a T = 60 °C hasta la disolución completa. El grado de oxidación fue de 8,6 mmol de aldehído/g.

- 50 Se añadió una solución de 1,16 g de urea en 30 ml con una concentración de 0,65 mol/litro y se llevó el pH al intervalo ácido con ácido acético desde pH = 7 hasta un pH de 4. La temperatura se elevó hasta al menos 70 °C. El pH se mantuvo ácido durante la reacción. Al final de la reacción, después del tiempo de reacción de 2 horas, la solución se enfrió y el pH se ajustó al valor final deseado pH = 4,5. El resultado es una solución viscosa blanquecina.

Ejemplo comparativo 2: Almidón oxidado - resina de melamina

- 55 El almidón se oxidó a través de un ion peryodato como se describe en el Ejemplo comparativo 1. El análisis muestra que más del 50 % del almidón se oxidó. Se disolvieron 15,7 g de almidón oxidado húmedo con un contenido de sólidos de 28,6 % en peso en 60 ml de agua durante al menos 30 min a T = 60 °C hasta la disolución completa. Se añadió una cantidad de 1 g de melamina y el pH se llevó al intervalo básico a pH = 8. La temperatura se elevó hasta al menos 70 °C. Después, el pH se redujo al intervalo ácido a pH = 5. Al final de la reacción, después del tiempo de reacción de 2 horas, la solución se enfrió y el pH se ajustó al valor deseado de pH = 4,7. El resultado es una solución viscosa blanca.

Ejemplo comparativo 3: resina de fenol-formaldehído

- 65 Se utilizó resina de fenol-formaldehído (resina de PF, tipo 72J230_10, de MetaDynea) como aglutinante de las fibras de vidrio. Se diluyó una solución de resina de PF hasta un contenido de sólidos de 5 % en peso, después se añadió sulfato de amonio como endurecedor (5 % en peso basado en un contenido de sólidos de resina).

Ejemplo 4 – Ensayo de resistencia en seco y en húmedo de filtros de fibra de vidrio con aglutinante

Las composiciones de resina acuosas de los ejemplos y ejemplos comparativos se utilizaron como aglutinante para fibras de vidrio y se prepararon. Los productos de fibra de vidrio unidos se prepararon de la siguiente manera: Los filtros de fibra de vidrio sin ningún aglutinante (filtros MN 85/70 BF, Macherey-Nagel, Alemania) se empaparon en las composiciones de resina acuosa de los ejemplos (comparativos) o 5 minutos, después se filtró al vacío el exceso de solución y los filtros de fibra de vidrio impregnados se curaron en el horno entre 170 °C y 200 °C durante 10 minutos. También se ejecutó una prueba en blanco (Ejemplo comparativo 0) con un filtro de fibra sin ningún aglutinante. Los filtros se cortaron en forma de hueso de perro que tenía la dimensión de 8 x 1 cm y se sometieron a ensayos de resistencia a la tracción (máquina Zwick Roell Z20) en condición seca y condición húmeda. Para la condición húmeda, las muestras individuales se empaparon en agua caliente a 80 °C durante 3 minutos y después se analizaron inmediatamente. La cantidad de aglutinante después del curado se determinó pesando antes y después. La cantidad de aglutinante y las resistencias en seco y en húmedo medidas se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1: Ensayo de resistencia a la tracción en seco y húmedo de las composiciones de resina acuosas

Aglutinante	Cantidad de aglutinante (% en peso)	Resistencia a la tracción en seco (MPa)	Resistencia a la tracción en húmedo (MPa)
Ejemplo 1: Celulosa oxidada - urea,	19	8,86	3,04
Ejemplo 2: Celulosa oxidada - melamina,	17	6,46	3,78
Ejemplo 2a: Celulosa oxidada – melamina - OS	14,85	10,3	5,4
Ejemplo 3: Celulosa oxidada - diciandiamida,	19	5,56	3,95
Ejemplo comparativo A: Sin aglutinante	0	0,49	-
Ejemplo comparativo B: Celulosa oxidada/sin agente de reticulación	20	6,87	0,11
Ejemplo comparativo 1: Almidón oxidado - urea	13	5,86	0,91
Ejemplo comparativo 2: Almidón oxidado - melamina	16	0,43	0,1
Ejemplo comparativo 3: Resina de PF	11,7	9,8	6,3

Los resultados demuestran que el uso del aglutinante acuoso que comprende celulosa oxidada y un reticulante en fibras de vidrio mejora significativamente la resistencia de un filtro de fibra de vidrio y proporcionó una resistencia significativa para el uso en condiciones húmedas.

En la Figura 1 puede verse una imagen en SEM del Ejemplo 4. Muestra que el adhesivo está presente en la unión de las fibras y, por lo tanto, se adhiere eficazmente a las fibras con un bajo contenido de aglutinante para proporcionar una buena resistencia y mantener la porosidad del filtro.

Los resultados también demuestran que la resistencia en húmedo de la composición de resina acuosa de la invención es mucho mejor que la resina de almidón-urea o resina de melamina comparables y la composición de resina acuosa de la invención proporciona muchas ventajas sobre las resinas de PF del estado de la técnica en esta solicitud sin una diferencia inaceptable en la resistencia.

Ejemplo 5 – Aplicación en productos de madera

La solución del Ejemplo 2 se utilizó como aglutinante para madera y se probó con un Sistema de evaluación de unión automatizado (ABES, por sus siglas en inglés). La solución tenía una concentración de 20 % en peso (contenido de sólidos de resina) y se aplicaron 20 mg de solución en un área de 5 mm x 2 cm en el borde de una tira de madera (haya, *Fagus Sylvatica* L.), después se solapó otra tira con la misma área en la solución aplicada. La muestra se presionó a 150 °C durante 1 minuto y se probó inmediatamente en modo de cizallamiento. La carga máxima es 175 N con una desviación estándar de +/- 3. Esto muestra que el aglutinante puede utilizarse como adhesivo para madera.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina acuosa que comprende una resina en agua, cuya resina es un producto de reacción de un polisacárido oxidado y un agente de reticulación,
 - a) cuyo polisacárido oxidado es una celulosa oxidada que comprende entre 3 y 12,2, preferiblemente entre 7,4 y 11,1 mmol de grupos aldehído por gramo de celulosa,
 - b) cuyo agente de reticulación comprende dos o más grupos reactivos con los grupos aldehído,
 - c) en donde los grupos aldehído en la resina en la composición de resina acuosa están en forma hidratada o no hidratada y se convierten al menos parcialmente en hemiacetales inter o intramoleculares,
 - d) en donde la resina se dispersa y/o disuelve pero no se gelifica.
2. Composición de resina acuosa según la reivindicación 1, en donde el agente de reticulación se elige del grupo de sorbitol, glicerol, ácido gálico, parametoxifenol, clorhidrato de hidroxilamina, poliisocianatos o poliaminas, preferiblemente una poliamina que comprende dos o más grupos amina primarios, más preferiblemente seleccionada del grupo de urea, melamina y dicianidamida y, preferiblemente, el agente de reticulación tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 1000 g/mol como máximo, preferiblemente de 700 como máximo, más preferiblemente de 500 g/mol como máximo.
3. Composición de resina acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que tiene un contenido de sólidos de resina del 1-25 % en peso definido como el peso de sólidos secos con respecto al peso total de los sólidos de resina secos y agua, preferiblemente del 2-20 % en peso, más preferiblemente del 3 % en peso al 10 % en peso y más preferiblemente del 4-6 % en peso.
4. Composición de resina acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que tiene una viscosidad de 4,5 a 10 mPa*s a un contenido de sólidos del 5 % en peso al 8 % en peso (medido a 20 °C en un reómetro Anton Paar en modo de rotación a 200 s⁻¹).
5. Composición de resina acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que tiene una relación en moles entre grupos aldehído en la celulosa oxidada y grupos de reticulación en el agente de reticulación de 10 a 0,1, preferiblemente entre 7 y 0,7, más preferiblemente entre 5 y 1.
6. Composición de resina acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende además uno o más de los componentes seleccionados del grupo de
 - a) compuestos de organosilano,
 - b) agentes hidrófobos,
 - c) agentes antimicrobianos,
 - d) retardantes de la llama,
 que comprende preferiblemente al menos un compuesto de organosilano, preferiblemente un compuesto de aminoalcoxilano.
7. Composición de resina acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que tiene un pH final de 7 a 3, preferiblemente de 5 a 3.
8. Composición de resina acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizada por** una resistencia a la tracción en húmedo de al menos 1 Mpa, preferiblemente de al menos 2, 3 o incluso de al menos 3,5 Mpa en un ensayo de aglutinante de fibra de vidrio descrito en la solicitud y/o que tiene preferiblemente una estabilidad de almacenamiento definida como estabilidad de la viscosidad **caracterizada por** una viscosidad entre 4,5 y 10 mPa*s y sustancialmente ninguna sedimentación durante un período de más de 1, preferiblemente más de 2 e incluso más de 4 semanas (a una temperatura entre 4 y 21 °C).
9. Procedimiento para la preparación de la composición de resina acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende las etapas de
 - a) proporcionar celulosa oxidada, que comprende preferiblemente aldehídos C2 y C3,
 - b) solubilizar la celulosa oxidada en agua a temperatura elevada

ES 2 976 159 T3

- 5 a) preferiblemente en una cantidad entre 5 y 30, más preferiblemente 10-25 e incluso más preferiblemente aproximadamente 15 ml de agua por gramo de celulosa oxidada seca,
- b) preferiblemente entre 80 y 105 °C, más preferiblemente entre 90 y 103 °C, incluso más preferiblemente entre 95 y 103 °C,
- c) preferiblemente a pH neutro
- 10 opcionalmente seguido de la eliminación de agua o de la dilución con agua para llevar la cantidad resultante de celulosa oxidada a entre el 1 y el 10, preferiblemente entre el 3 y el 8 % en peso de celulosa oxidada seca con respecto al peso de la composición acuosa,
- c) añadir el reticulante,
- 15 a) preferiblemente en una cantidad que da como resultado una relación molar entre grupos aldehído en la celulosa oxidada y los grupos de reticulación en el agente de reticulación entre 10 y 0,1, preferiblemente entre 7 y 0,7 y más preferiblemente entre 5 y 1,
- 20 d) elevar la temperatura para permitir que la celulosa oxidada y el reticulante reaccionen y formen la resina,
- a) preferiblemente a una temperatura de 40 °C a 90 °C, preferiblemente de 50 °C a 80 °C
- b) preferiblemente a un pH entre 2 y 5, preferiblemente entre 3 y 4,5, más preferiblemente entre 3,5 y 4,
- 25 e) enfriar,
- f) opcionalmente ajustar el contenido de agua a una concentración de resina entre el 1 y el 25, preferiblemente entre el 2 y el 20, más preferiblemente entre el 3 y el 15 e incluso más preferiblemente entre el 3 y el 10 % en peso (peso de resina sólida seca con respecto al peso de la composición acuosa total),
- 30 g) opcionalmente añadir aditivos adicionales,
- h) opcionalmente ajustar el intervalo de pH si es necesario hasta un pH final de 7 a 3, preferiblemente de 5 a 4,
- 35 en donde preferiblemente la celulosa oxidada proporcionada en la etapa a) comprende entre 3 y 12,2, preferiblemente entre 7,4 y 11,1 mmol de grupos aldehído por gramo de celulosa y en donde preferiblemente la celulosa oxidada proporcionada en la etapa a) muestra 2 picos en una medición de GPC en donde un primer pico corresponde a una primera parte que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 10^7 - 10^8 Da y un segundo pico corresponde a una segunda parte que tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 10^4 - 10^3 Da, en donde la primera parte es aproximadamente el 1-20, preferiblemente el 1-15, más preferiblemente el 1-8 % en peso del total de la primera y segunda parte y
- 40 en donde la etapa de reacción d) de la celulosa oxidada y el agente de reticulación se lleva a cabo preferiblemente hasta que la viscosidad alcanza un valor establecido, preferiblemente entre 4,5 y 10 mPa*s y después la composición se enfría y/o
- 45 en donde el reticulante es preferiblemente una poliamina y la etapa de reacción d) de la celulosa oxidada y el reticulante de poliamina se lleva a cabo hasta que sustancialmente todos los grupos amino primarios han reaccionado, según lo determinado por el análisis de espectroscopía FT-IR.
- 50
10. Composición de resina acuosa obtenible por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9.
- 55 11. Uso de la composición de resina acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o 10 como aglutinante para fibras, en donde dichas fibras son preferiblemente fibras inorgánicas y más preferiblemente se seleccionan del grupo de fibras de piedra, fibras de vidrio, fibras de roca, fibras de escoria y fibras minerales.
- 60 12. Procedimiento para la fabricación de productos a base de fibra que comprenden fibras y un aglutinante que comprende las etapas de
- a) poner en contacto fibras con una composición de resina acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o 10, por ejemplo, mediante remojo o pulverización,
- 65

ES 2 976 159 T3

- b) formar las fibras a un producto de fibra antes o después de la etapa a) de poner en contacto, por ejemplo, una capa de fibra tejida, no tejida, de punto o alineada en paralelo, preferiblemente a una capa de lana de fibra no tejida que tiene una densidad inferior a 500, 400 o incluso 300 kg/m³,
- 5 c) secar y curar la composición de resina acuosa para formar el aglutinante,
- a) preferiblemente a temperaturas superiores a 50 °C, preferiblemente superiores a 70 °C, más preferiblemente superiores a 100 °C y con la máxima preferencia superiores a 150 °C
- 10 en donde las fibras son preferiblemente fibras inorgánicas y se seleccionan más preferiblemente del grupo de fibras de piedra, fibras de vidrio, fibras de roca, fibras de escoria y fibras minerales y en donde las fibras tienen preferiblemente un diámetro de sección transversal promedio inferior a 100 micrómetros y
- 15 en donde los productos a base de fibra después del curado contienen preferiblemente entre el 1 y el 20 % en peso, preferiblemente entre el 2 y el 15 % en peso, más preferiblemente entre el 3 y el 10 % en peso y con la máxima preferencia el 4-6 % en peso de aglutinante curado.
13. Producto a base de fibra obtenible mediante un procedimiento según la reivindicación 12.
- 20 14. Uso de los productos a base de fibra según la reivindicación 13 en materiales aislantes, medios de crecimiento hidropónico, filtros, filtros de aire, láminas o tejas de tejado.
15. Uso de la composición de resina acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o 10 como adhesivo para madera o como aglutinante en materiales a base de fibra de madera, preferiblemente MDF, tableros de fibra o en materiales laminados de madera, preferiblemente vigas laminadas o múltiplex.
- 25

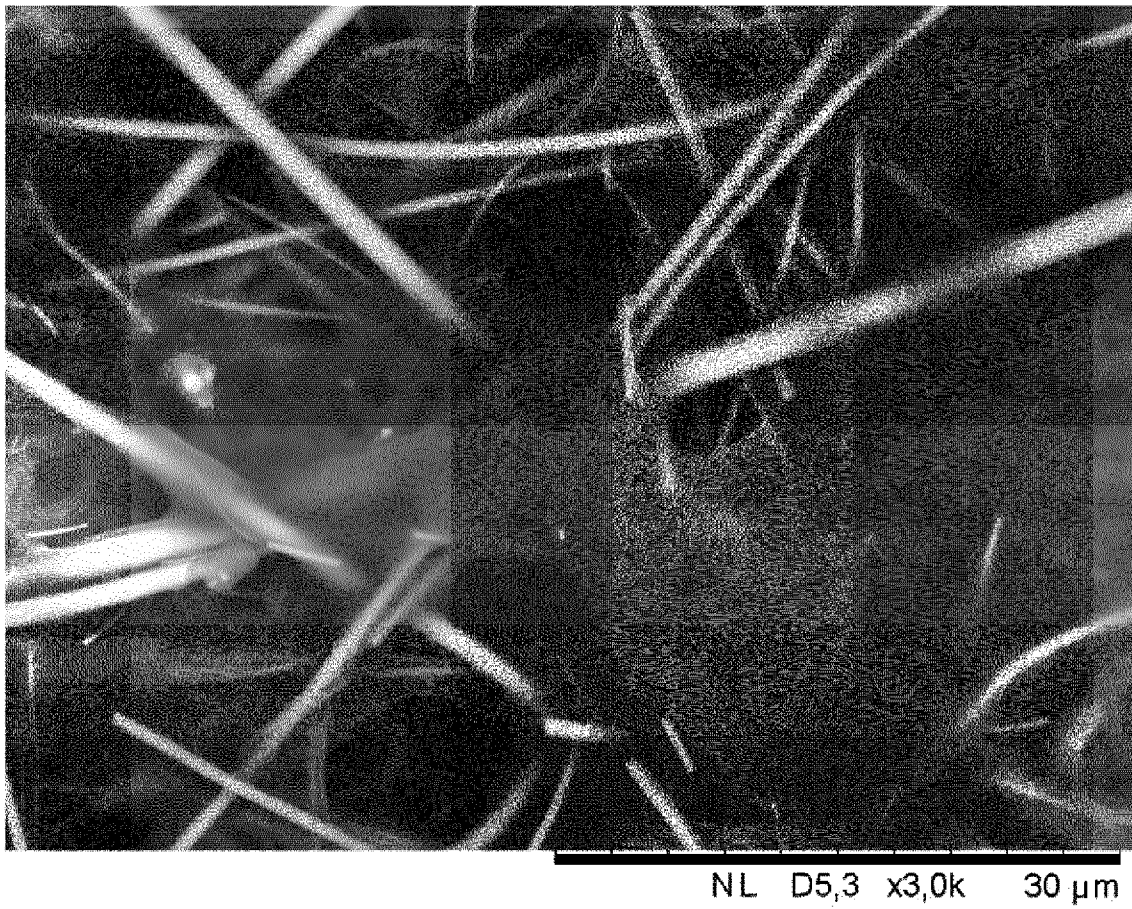


Figura 1