

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 009 414**

51 Int. Cl.:

**C08H 7/00** (2011.01)

**C07G 1/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2019 E 23162730 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2025 EP 4215567**

54 Título: **Composición de aglutinante acuoso**

30 Prioridad:

**05.10.2018 EP 18198999**

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

**26.03.2025**

73 Titular/es:

**ROCKWOOL A/S (100.00%)  
Hovedgaden 584  
2640 Hedehusene, DK**

72 Inventor/es:

**BARTNIK JOHANSSON, DORTE;  
JOHANSEN, IB;  
KILSGAARD, BJØRN SJØGREN y  
NIKOLIC, MIROSLAV**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 3 009 414 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 aglutinante acuoso

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de aglutinante acuoso para fibras minerales.

10 **Antecedentes de la invención**

15 Los productos de fibra mineral comprenden generalmente fibras vítreas artificiales (FVA) 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 termoestable 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 después 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.

20 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, según se expone en las patentes EP-A-583086, EP-A-990727, EP-A-1741726, US-A-5.318.990 y US-A-2007/0173588.

25 Otro grupo de aglutinantes distintos de fenol-formaldehído son los productos de reacción de adición/eliminación de anhídridos alifáticos y/o aromáticos con alcanolaminas, p. ej., según se expone en las patentes 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. La patente WO 2008/023032 expone aglutinantes modificados con urea del tipo que proporcionan productos de lana mineral que tienen una absorción de humedad reducida.

30 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 de manera económica.

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

40 Un efecto adicional vinculado a las composiciones acuosas de aglutinante conocidas previamente para las fibras minerales es que implican 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.

45 Mientras tanto, se ha proporcionado un número de 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 también están exentos de formaldehído.

50 Sin embargo, muchos de estos aglutinantes siguen siendo comparativamente caros porque se basan en materiales básicos comparativamente caros.

55 **Resumen de la invención**

60 Por tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar una composición de aglutinante que sea particularmente adecuada para unir fibras minerales, use materiales renovables como materiales de partida, reduzca o elimine materiales corrosivos y/o nocivos y sea comparativamente económica de producir.

65 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.

5 Según la presente invención, se proporciona una composición de aglutinante acuoso, preferiblemente exenta de formaldehído, para fibras minerales como se define en la reivindicación 1.

Se describe un método para producir un producto de fibra mineral unida que comprende la etapa de poner en contacto las fibras minerales con la composición de aglutinante acuoso descrita anteriormente.

10 Se describe un producto de lana mineral que comprende fibras minerales en contacto con la composición de aglutinante curada de acuerdo con la presente invención.

15 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, no contenga o contenga únicamente en escasa medida, algún agente corrosivo y/o nocivo.

### Descripción de las realizaciones preferidas

20 La composición de aglutinante acuoso para fibras minerales de acuerdo con la presente invención comprende

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

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

30 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/m<sup>2</sup>/h de formaldehído procedente del producto de lana mineral, preferiblemente por debajo de 3 µg/m<sup>2</sup>/h. Preferiblemente, el ensayo se lleva a cabo según la norma ISO 16000 para someter a ensayo las emisiones de aldehído.

35 Componente (i)

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

40 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 las fibras de celulosa juntas. 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.

45 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.

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

60 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 fabricación 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 CO<sub>2</sub> 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.

5 El proceso kraft introduce grupos tiol, estilbano mientras que algo de carbohidrato permanece. 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 conduce 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).

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

15 La lignina de sosa se origina en procesos de fabricación de pasta 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<sub>g</sub>. 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.

20 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 generalmente 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 cualquier 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 lograran 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.

40 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.

45 El potencial de reticulación de los grupos hidroxilo es relativamente limitado. La lignina es, por supuesto, muy reactiva con isocianatos y puede formar poliuretanos. Sin embargo, los poliuretanos son de menor interés debido a la toxicidad de los isocianatos. De forma similar, los hidroxilos fenólicos pueden reaccionar en la abertura del anillo con epóxidos y participar en el curado estándar de epoxi/amina, pero, una vez más, los epóxidos son de menor interés debido a su toxicidad. Los hidroxilos fenólicos activan los anillos aromáticos para reaccionar en resinas fenólicas estándar, utilizando aldehídos como reticulantes, pero, de nuevo, esto es de menor interés debido a la toxicidad de los aldehídos. Por ejemplo, la reticulación de ligninas con aldehídos es bien conocida, véase la patente EP3299421 A1, que expone un aglutinante que comprende lignina, glutaraldehído, amoniaco, glucosa y lisina. También se conocen varios ejemplos de aglutinantes de lignina que comprenden formaldehído, tales como los de WO14080033 y US-3.227.667.

50 Los presentes inventores han descubierto de forma sorprendente que utilizando ligninas oxidadas, pueden prepararse composiciones aglutinantes para fibras minerales que permitan obtener excelentes propiedades del producto de fibra mineral producido con las mismas y que al mismo tiempo no requieren que se incluyan componentes nocivos y/o corrosivos en las composiciones aglutinantes.

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

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

5 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.

10 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.

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

15 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.

20 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).

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.

25 Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que el contenido de grupos ácido carboxílico de las ligninas oxidadas desempeña un papel importante en las sorprendentes ventajas de las composiciones acuosas de aglutinante para fibras minerales según la presente invención. En particular, los presentes inventores creen que el grupo 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.

30 Componente (ii)

El componente (ii) está en forma de uno o más reticulantes seleccionados de entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina.

35 Los reticulantes de  $\beta$ -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  $\beta$ -hidroxialquilamida curan mediante reacción de esterificación para formar múltiples enlaces éster. La funcionalidad hidroxilo de los reticulantes de  $\beta$ -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.

40 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 exposición para dicho proceso.

45 Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que las muy ventajosas propiedades de las composiciones acuosas de aglutinante 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. Es un efecto ventajoso adicional que los reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y reticulantes de oxazolina que se utilizan como reticulantes en la composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención no sean nocivos, en particular no sean tóxicos ni corrosivos. Estos reticulantes interactúan de forma muy eficaz con las ligninas oxidadas que contienen mayores cantidades de grupos ácido carboxílico, permitiendo de esta manera las propiedades mecánicas ventajosas de los productos de fibra mineral descritos.

50 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)

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

Se ha descubierto de forma sorprendente que la inclusión de plastificantes en las composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención mejora considerablemente las propiedades mecánicas de los productos de fibra mineral de acuerdo con la presente invención.

65

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  $T_g$ ) y más fácil de procesar.

El componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicoles.

Otro aspecto sorprendente particular de la presente invención es que el uso de plastificantes seleccionados de entre polietilenglicoles que tienen un punto de ebullición superior a 100 °C, en particular, de 140 a 250 °C, mejora considerablemente las propiedades mecánicas de los productos de fibra mineral de acuerdo con la presente invención aunque, considerando 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.

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

Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que la eficacia de estos plastificantes en la composición de aglutinante acuoso según la presente invención está asociada al efecto de aumentar la movilidad de las ligninas oxidadas durante el proceso de curado, por lo que se evaporan al mismo tiempo en el transcurso de este 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. Una ventaja adicional de este aspecto es que casi no hay plastificante en el producto de fibra mineral curada de modo que no existe ningún efecto secundario del mismo; por ejemplo, en el producto de fibra mineral curada se produce la absorción de agua o el cambio de propiedades mecánicas con el envejecimiento.

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

En una realización, el componente (iii) es en forma de 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 particular de 8000 a 12000 g/mol.

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.

El componente (iii) está presente en una cantidad del 0,5 al 50, preferiblemente del 2,5 al 25, más preferiblemente del 3 al 15 % en peso respecto al peso seco del componente (i).

Composición de aglutinante acuoso para fibras minerales que comprende los componentes (i) y (iia) que no es de acuerdo con la invención reivindicada

Una composición de aglutinante acuoso para fibras minerales se expone, comprendiendo:

- 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.

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.

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.

En una realización, el componente (iia) es un modificador en forma de uno o más oligómeros o polímeros flexibles, tal como un polímero basado en acrílico de baja  $T_g$ , tal como un polímero basado en vinilo de baja  $T_g$ , tal como un poliéter de baja  $T_g$ , 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.

Sin pretender imponer ninguna teoría 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 de aglutinante acuoso 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

5 En algunas realizaciones, la composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención comprende otros componentes.

10 En una realización preferida, la composición de aglutinante acuoso según la presente invención comprende un catalizador seleccionado de 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 de ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido nítrico, ácido bórico, ácido hipofosforoso y/o ácido fosfórico. La presencia de dicho catalizador puede mejorar las propiedades de curado de las composiciones de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención.

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

20 En una realización, la composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención comprende un catalizador seleccionado de entre cloruros metálicos, tales como  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$  y  $SnCl_2$ .

25 En una realización, la composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención comprende un catalizador seleccionado de entre compuestos organometálicos, tales como catalizadores basados en titanato y catalizadores basados en estaño.

30 En una realización, la composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención comprende un catalizador seleccionado de entre agentes quelantes, tales como metales de transición, tales como iones de hierro, iones de cromo, iones de manganeso, iones de cobre.

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

40 En una realización, la composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención comprende un componente (iv) adicional en forma de uno o más agentes de acoplamiento, tales como silanos organofuncionales.

45 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.

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

55 Los presentes inventores han descubierto que la inclusión de amoniaco, 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 amoniaco.

60 En una realización, la composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención comprende además otro componente en forma de urea, en particular en una cantidad del 5 al 40 % en peso, tal como del 10 al 30 % en peso, del 15 al 25 % en peso, basado en el peso seco del componente (i).

65 En una realización, la composición de aglutinante acuoso 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, policarbohidratos 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.

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

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.

5 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 polioxietilen (4) lauril éter, tal como lecitina de soja, tal como dodecil sulfato de sodio.

10 En una realización, la composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención comprende

- un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas con amoniaco 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, basado en el peso seco del componente (i);

15 - un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados de entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina;

20 - un componente (iii) en forma de uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 150 a 50 000 g/mol, en particular de 150 a 4000 g/mol, más particular de 150 a 1000 g/mol, preferiblemente de 150 a 500 g/mol, más preferiblemente de 150 a 300 g/mol, o uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 4000 a 25 000 g/mol, en particular de 4000 a 15 000 g/mol, más particular de 8000 a 12 000 g/mol; en donde la composición de aglutinante acuoso comprende el componente (ii) en una cantidad del 1 al 40 % en peso, tal como del 4 al 20 % en peso, del 6 al 12 % en peso, basado en el peso seco del componente (i), y (iii) está presente en una cantidad de del 0,5 al 50, preferiblemente del 2,5 al 25, más preferiblemente del 3 al 15 % en peso, basado en el peso seco del componente (i).

En una realización que no es de acuerdo con la invención reivindicada, la composición de aglutinante acuoso comprende

30 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas con amoniaco 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, basado en el peso seco del componente (i);

35 - un componente (iia) en forma de uno o más modificadores seleccionados de entre aceites epoxidados basados en triglicéridos de ácidos grasos.

En una realización, la composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención comprende

40 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas con amoniaco 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 de entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina;

45 - un componente (iii) en forma de uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 150 a 50 000 g/mol, en particular 150 a

50 - 4000 g/mol, más en particular, de 150 a 1000 g/mol, preferiblemente de 150 a 500 g/mol, más preferiblemente de 150 a 300 g/mol, o uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 4000 a 25 000 g/mol, en particular de 4000 a 15 000 g/mol, más en particular de 8000 a 12 000 g/mol; en donde la composición de aglutinante acuoso comprende el componente (ii) en una cantidad del 1 al 40 % en peso, tal como del 4 al 20 % en peso, del 6 al 12 % en peso, basado en el peso seco del componente (i), y (iii) está presente en una cantidad de del 0,5 al 50, preferiblemente del 2,5 al 25, más preferiblemente del 3 al 15 % en peso, basado en el peso seco del componente (i).

55 En una realización que no es de acuerdo con la invención reivindicada, la composición de aglutinante acuoso comprende

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

60 - un componente (iia) en forma de uno o más modificadores seleccionados de entre aceites epoxidados basados en triglicéridos de ácidos grasos.

65 En una realización, la composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención como se define en la reivindicación 1 consiste esencialmente en

- un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;
- un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes;
- 5 - 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 amoniaco, aminas o cualquier sal de los mismos;
- 10 - opcionalmente, un componente en forma de urea;
- opcionalmente, un componente en forma de siliconas más reactivas o no reactivas;
- 15 - opcionalmente, un aceite hidrocarbonado;
- opcionalmente, uno o más agentes tensioactivos;
- 20 - agua.

En una realización que no es de acuerdo con la invención reivindicada, la composición de aglutinante acuoso consiste esencialmente en

- 25 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;
- un componente (iia) en forma de uno o más modificadores seleccionados de entre aceites epoxidados basados en triglicéridos de ácidos grasos;
- 30 - 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 amoniaco, aminas o cualquier sal de los mismos;
- 35 - opcionalmente, un componente en forma de urea;
- opcionalmente, un componente en forma de siliconas más reactivas o no reactivas;
- opcionalmente, un aceite hidrocarbonado;
- 40 - opcionalmente, uno o más agentes tensioactivos;
- agua.

45 Un método para producir un producto de fibra mineral

Se describe un método para producir un producto de fibra mineral aglutinando fibras minerales con la composición de aglutinante.

50 El método sirve para producir un producto de fibra mineral que comprende las etapas de poner en contacto fibras minerales con una composición de aglutinante que comprende

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

60 Curado

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

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

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

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

5 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.

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.

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

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

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

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.

25 Producto de fibra mineral

Se describe un producto de fibra mineral que comprende fibras minerales en contacto con una composición de aglutinante curada como se ha descrito anteriormente, es decir, en contacto con un aglutinante curado resultante del curado de la composición de aglutinante acuoso descrita anteriormente.

30 Las fibras minerales utilizadas pueden ser cualesquiera fibras vítreas artificiales (FVA), 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, p. ej., como un producto de lana de piedra.

35 Los métodos de formación de fibras adecuados y las etapas de producción posteriores para fabricar el producto de fibra mineral son los convencionales en la técnica. Generalmente, el aglutinante se pulveriza inmediatamente después de la fibrilación del mineral fundido sobre las fibras minerales suspendidas en el aire. La composición de aglutinante acuoso se aplica normalmente en una cantidad del 0,1 al 18 %, preferiblemente del 0,2 al 8 % en peso, del producto de fibra mineral unida con respecto a la sustancia seca.

40 La banda de fibras minerales revestidas por pulverizado se cura generalmente en un horno de curado mediante una corriente de aire caliente. La corriente de aire caliente se puede introducir a la banda de fibras minerales con aglutinante desde abajo, o desde arriba, o desde direcciones alternantes en zonas diferentes en la dirección de la longitud del horno de curado.

45 Típicamente, el horno de curado funciona a una temperatura de desde 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. Generalmente, el tiempo de permanencia del horno de curado es de 30 segundos a 20 minutos, tal como de 1 a 15 minutos, tal como de 2 a 10 minutos, dependiendo, por ejemplo, de la densidad del producto.

50 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.

55 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 saliente del horno de curado se puede cortar al formato deseado, p. ej., en forma de una guata. Por lo tanto, los productos de fibra mineral producidos, por ejemplo, tienen la forma de telas tejidas y no tejidas, esteras, guatas, lanas, láminas, placas, tiras, rodillos, granulados y otros artículos conformados que son de utilidad, por ejemplo, como materiales de aislamiento térmico o acústico, amortiguación de vibraciones, materiales de construcción, aislamiento de fachadas, materiales de refuerzo o aplicaciones para techos o suelos, como bolsa de filtro y en otras aplicaciones.

60 También es posible producir materiales compuestos combinando el producto de fibra mineral unida con capas de material compuesto o capas estratificadas adecuadas tales como, p. ej., metal, esteras de superficie brillante y otros materiales tejidos o no tejidos.

65 Los productos de fibra mineral generalmente tienen una densidad dentro del intervalo de desde 6 hasta 250 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 20 a 200 kg/m<sup>3</sup>. Los productos de fibra mineral tienen generalmente una pérdida por calcinación (LOI) en el intervalo del 0,3 % al 18,0 %, preferiblemente del 0,5 % al 8,0 %.

5 Aunque la composición de aglutinante acuoso según la presente invención es especialmente útil para unir fibras minerales, puede emplearse igualmente en otras aplicaciones típicas para aglutinantes y agentes de encolado, p. ej., tal como aglutinante para arena de fundición, conglomerado, tejido de fibra de vidrio, materiales compuestos, artículos moldeados, recubrimientos, tales como adhesivos metálicos.

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

10 A continuación, se describen ligninas oxidadas que pueden utilizarse como componente (i), y su preparación.

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

- 15 - un componente (a) que comprende una o más ligninas  
- un componente (b) que comprende amoniaco, uno o más componentes de amina, y/o cualquier sal de los mismos.  
20 - un componente (c) que comprende uno o más agentes de oxidación.

Componente (a)

El componente (a) comprende una o más ligninas.

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

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

Componente (b)

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

40 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que las ligninas oxidadas por un agente de oxidación en presencia de amoniaco o aminas, contienen cantidades significativas de nitrógeno como parte de la estructura de las ligninas oxidadas. Sin pretender imponer ninguna teoría 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 por el método según la presente invención se deben al menos en parte al contenido de nitrógeno de la estructura de las ligninas oxidadas.

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

50 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 amoniaco 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.

55 Sin embargo, puede ser ventajoso en el método según la presente invención que el componente (b), además del amoniaco, 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.

60 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, tal como un componente además del amoniaco, 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, respecto al amoniaco.

65 Componente (c)

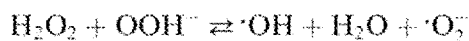
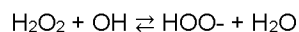
En el método según la presente invención, el componente (c) comprende uno o más agentes de oxidación.

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, 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 hidrofiliencia más alta puede mejorar la solubilidad en agua y facilitar la adhesión a sustratos polares tales como fibras minerales.

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.

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

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,

- 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,

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.

Proceso

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:

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

- 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  $\geq 9$ , tal como  $\geq 10$ , tal como  $\geq 10,5$ .

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  $\geq 25$  °C, y a continuación se controle en el intervalo de 25-50 °C, tal como 30-45 C, tal como 35-40 °C.

En una realización, durante la etapa de oxidación, la temperatura se deja elevar  $\geq 35$  °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 48 horas, tal como de 10 segundos a 36 horas, tal como de 1 minuto a 24 horas, tal como 2-5 horas.

Producto de reacción

La presente invención también se refiere a ligninas oxidadas preparadas mediante el método según la presente invención.

Los presentes inventores han descubierto de forma sorprendente que las ligninas oxidadas preparadas según el método de la presente invención tienen propiedades de reactividad muy deseables y, al mismo tiempo, muestran propiedades mejoradas de resistencia al fuego cuando se utilizan en productos donde están 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.

Un parámetro importante para la reactividad de las ligninas oxidadas preparadas por el método según la presente invención es el contenido de grupos ácido carboxílico de las ligninas oxidadas.

En una realización, la lignina oxidada preparada según la presente invención 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 (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:

$$\text{Funcionalidad promedio COOH} = \frac{\text{moles totales de COOH}}{\text{moles totales de lignina}}$$

En una realización, la lignina oxidada preparada según la presente invención 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.

Los siguientes ejemplos están previstos para ilustrar de forma adicional la invención, sin limitar su alcance.

### Ejemplos

En los ejemplos siguientes, se prepararon varios aglutinantes que están comprendidos en la definición de la presente invención y se compararon con aglutinantes según la técnica anterior.

Se determinaron las siguientes propiedades para los aglutinantes según la presente invención y los aglutinantes según el estado de la técnica, respectivamente:

Contenido en sólidos de componente de aglutinante

El contenido de cada uno de los componentes en una disolución de aglutinante dada antes del curado se basa en la masa anhidra de los componentes.

Pérdida por reacción - definición

5 La pérdida por reacción se define como la diferencia entre los sólidos del componente de aglutinante y los sólidos de aglutinante.

Por tanto, la pérdida de reacción se calcula mediante la fórmula:

10 
$$\text{Pérdida de reacción} = \frac{(\text{sólidos de componente de aglutinante} - \text{sólidos aglutinantes})}{(\text{sólidos de componente de aglutinante})}$$

15 La lignina kraft fue suministrada por UPM como LignoBoost™, UPM BioPiva 100 en forma de polvo, la lignina Kraft oxidada basada en UPM BioPiva 100 (LOA) fue suministrada por la Universidad de Aarhus como una dispersión en amoníaco y agua de 18,3 % en peso de materia seca y un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,80 mmol/g, peso molecular promedio en número Mn de 2503 g/mol y peso molecular promedio en peso Pm de 34503 g/mol, Primid XL552 fue suministrado por EMS-CHEMIE AG, 100 % de materia seca, Epocros WS700 fue suministrado por Nippon Shokubai, 25 % de materia seca, Picassian XL702 fue suministrado por Stahl Polymer, 40 % de materia seca, la lignina de sosa fue suministrada como Protobind 1000 de Green Value Suiza en forma de polvo, la lignina de sosa oxidada (LOA) fue suministrada por la Universidad de Aarhus en 22 % de materia seca basada en la oxidación de Protobind 1000 de Green Value, la lignina derivada del proceso LignoForce se suministró de West Fraser, Alberta, EE. UU. como polvo seco, la lignina oxidada derivada de LignoForce de West Fraser, Alberta, EE. UU. (LOA) fue suministrada por la Universidad de Aarhus en 22 % de materia seca, el Silano (Momentive VS-142 40 % de actividad, Momentive A1871 100 % de actividad, Momentive A187 100 % de actividad y Momentive DP200 100 % de actividad) fue suministrado por Momentive y se calculó como el 100 % por simplicidad, PEG (200-400), Poli(etilenglicol) dimetil éter 250 y 1-fenoxi-2-propanol fueron suministrados por Sigma-Aldrich y se supusieron anhidro por simplicidad.

Sólidos aglutinantes

30 El contenido de aglutinante tras el curado se denomina “sólidos de aglutinante”.

35 Muestras de lana de piedra en forma de disco (diámetro: 5 cm; altura 1 cm) se recortaron de lana de roca 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 de aglutinante (aproximadamente 2 g) sobre un disco de lana de piedra tratado con calor 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 enfriar y almacenar a temperatura ambiente durante 10 minutos, se pesaron las muestras y se calcularon los sólidos de aglutinante como promedio de los dos resultados.

40 Entonces, pudo producirse un aglutinante con los sólidos de aglutinante deseados mediante dilución con la cantidad requerida de agua y silano ac. al 10 % (Momentive VS-142).

45 Estudios de resistencia mecánica

Pruebas de pastilla:

50 Se analizó la resistencia mecánica de los aglutinantes en un ensayo de pastilla. Para cada aglutinante, se fabricaron seis pastillas a partir de una mezcla del aglutinante y residuos sólidos (“shots”) de lana de piedra procedentes de la producción por hilatura de lana de piedra. Los residuos sólidos son partículas que tienen la misma composición de masa fundida que las fibras de lana de piedra, y los residuos sólidos se consideran normalmente un producto de desecho del proceso de hilatura. Los residuos sólidos usados para la composición de pastilla tienen un tamaño de 0,25-0,50 mm.

55 Una muestra de una solución de aglutinante que tiene 15 % de materia sólida seca (4,0 g) se mezcló bien con residuos sólidos (20,0 g). Entonces se transfirió la mezcla resultante a un recipiente de lámina de aluminio redondo (fondo con Ø = 4,5 cm, parte superior con Ø = 7,5 cm, altura = 1,5 cm). Luego se prensó la mezcla fuertemente con un vaso de precipitados de plástico o de vidrio de fondo plano dimensionado adecuadamente para generar una superficie uniforme de la pastilla. Se produjeron seis pastillas de cada aglutinante de esta manera. Las pastillas resultantes se curaron a continuación a 200 °C, 225 °C o 250 °C durante 1 h (aglutinante de referencia A: 200 °C durante 1 h). Después de enfriar a temperatura ambiente, las pastillas se sacaron cuidadosamente de los recipientes. Se envejecieron tres de las pastillas en un baño de agua a 80°C durante 3 h.

60 Después de secado durante 1-2 días, se rompieron todas las pastillas en un ensayo de flexión de 3 puntos (velocidad de ensayo: 10,0 mm/min; nivel de ruptura: 50 %; resistencia mecánica nominal: 30 N/mm<sup>2</sup>; distancia de soporte: 40 mm; deflexión máx. 20 mm; módulo de elasticidad nominal 10000 N/mm<sup>2</sup>) en una máquina Bent Tram

65

para investigar sus resistencias mecánicas. Se colocaron las pastillas con la “cara inferior” hacia arriba (es decir, la cara con  $\varnothing = 4,5$  cm) en la máquina.

Pruebas de barra

5 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.

10 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. Las barras resultantes se curaron a continuación de forma típica a 200 °C pero también se utilizaron otras temperaturas como se indica en la Tabla 1-4 y en la Tabla 1-5. 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.

20 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/mm<sup>2</sup>; distancia de soporte: 40 mm; deflexión máx. 20 mm; módulo de elasticidad nominal 10000 N/mm<sup>2</sup>) 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.

25 Prueba de barra de fibras

La resistencia mecánica de los aglutinantes se analizó en una prueba en barra de fibra. Para cada aglutinante, se fabricaron dieciséis barras a partir de una mezcla del aglutinante y fibras de lana mineral (Rockforce® MS600-Roxul®1000 de Lapinus™). El objetivo de esta prueba es determinar la fuerza aglutinante de un aglutinante, cuando se utiliza en un material compuesto de lana mineral, antes y después del envejecimiento. La resistencia se determina a partir de la flexión en tres puntos de la que se obtiene la resistencia a la flexión.

35 Se obtuvo una solución de aglutinante con 20 % de sólidos aglutinantes que contiene 0,5 % de silano (variantes Momentive) de sólidos aglutinantes, tal como se ha descrito anteriormente. Se mezcló una muestra de la solución de aglutinante (470 g) con fibras MS600 (1350 g) durante 4 minutos a 3000 rpm. La mezcla resultante se transfirió a continuación a un molde diseñado especial (250 x 50 x 80 mm (L x Al x At), 110,0 g en cada uno. El molde se presiona utilizando una prensa neumática con una presión de consolidación a 1,1 MPa. La presión se mantiene durante 75 s para obtener una barra con un espesor de 7-10 mm y una densidad de 0,85-0,95 g/cm<sup>3</sup>. A continuación, el cuerpo verde se transfiere a una rejilla de horno y se cura a 200 °C, 225 °C o 250 °C durante 2 h (aglutinante de referencia A: 200 °C durante 2 h), cuando se hayan producido 16 barras.

45 8 de las barras se envejecieron a 120 °C y una sobrepresión de 1 bar durante 15 min en un autoclave. Las muestras envejecidas pueden dejarse dentro del autoclave durante la noche o apilarse en una bandeja de aluminio y ponerse en una sala en condiciones ambientales. Independientemente del modo de almacenamiento, las muestras están listas para ser sometidas a prueba el día siguiente o más tarde.

Las propiedades mecánicas de las barras no envejecidas (8 piezas) y las barras envejecidas (no envejecidas) se cuantificaron por flexión de tres puntos siguiendo la norma EN310 (velocidad de ensayo: 5 mm/min, nivel de ruptura: 10 %, módulo E nominal: 1000 N/mm<sup>2</sup>, resistencia nominal: 5 N/mm<sup>2</sup>, distancia de soporte: 140 mm, desviación máx.: 20 mm.

La resistencia a la flexión se calcula como:

55 
$$\sigma_{fs} = \frac{Mc}{I}$$

60 Donde M es el momento de flexión máximo,  $M = \frac{F_f s}{4}$ , siendo  $F_f$  la carga aplicada en el punto de fallo [N] y s es la

distancia de la barra de soporte [mm]. c es la distancia desde el centro de una muestra a las fibras exteriores,  $c = \frac{t}{2}$ , siendo t el espesor de la muestra [mm]. E I es el momento de inercia en la sección transversal que, para una

65 geometría rectangular, es  $I = \frac{wt^3}{12}$ , siendo w y t la anchura y el espesor de la muestra, respectivamente [mm].

La combinación da:

5

$$\sigma_{fs} = \frac{3F_f s}{2wt^2} \left[ \frac{N}{mm^2} \right] [MPa]$$

Prueba de resistencia a cizalladura en la unión adhesiva solapada:

10

Las propiedades mecánicas de los aglutinantes basados en lignina se cuantificaron utilizando una única prueba de cizalla superpuesta, que es un método de ensayo bien conocido para comparar la resistencia a la cizalladura de los adhesivos, y existen normas ASTM, tales como la norma ASTM D1002 para diversos sustratos que se unen. La preparación de muestras incluye la aplicación de una muestra de aglutinante a un sustrato, solapándolo con otra pieza del área de solapamiento designada, aplicando presión sobre el área de solapamiento y curando el adhesivo en las condiciones especificadas.

15

Se pusieron 10 ml de aglutinante basado en lignina (que tiene un contenido sólido seco de 20 %) en un vaso de precipitados abierto y se dejó en una campana extractora de gases a temperatura ambiente durante 2 h con agitación suave con varilla de vidrio cada 20-30 min. Se aplicaron 5 mg de aglutinante (20 % de materia sólida seca) al primer portabjetos de vidrio (75 x 25 x 1 mm), se solapó dentro de un área de 25 x 20 mm con otro portaobjetos de vidrio y se presionó con 350 g de peso. La muestra se cura a 200 °C durante 10 min. Se realizan 12 muestras para cada formulación. Cada extremo de muestra de la muestra se cargó en mordazas de tracción (ADMET eXpert 2611) con una celda de carga de 500 N. Se aplicó una fuerza a una velocidad controlada (0,3 mm/min) a la muestra hasta que se rompe y registra la fuerza máxima que se utiliza para la comparación entre muestras.

20

25

En la Figura 5 se muestra una representación esquemática de la prueba de resistencia a cizalladura de la unión adhesiva del solapado.

Ejemplo de aglutinante, aglutinante de referencia A (resina de fenol-formaldehído modificada con urea, PUF-resol)

30

Este aglutinante de referencia es una resina de fenol-formaldehído modificada con urea, una PUF-resol.

35

Se prepara una resina de fenol-formaldehído haciendo reaccionar formaldehído ac. al 37 % (606 g) y fenol (189 g) en presencia de hidróxido de potasio ac. al 46 % (25,5 g) a una temperatura de reacción de 84 °C precedida por una velocidad de calentamiento de aproximadamente 1 °C por minuto. Se continúa con la reacción a 84 °C hasta que la tolerancia a la acidez de la resina sea de 4, y se haya convertido la mayoría del fenol. Luego se añade urea (241 g) y se enfría la mezcla.

40

La tolerancia al ácido (TA) expresa el número de veces que puede diluirse un volumen dado de un aglutinante con ácido sin que la mezcla se enturbie (se precipite el aglutinante). Se usa ácido sulfúrico para determinar el criterio de parada en una producción de aglutinante, y una tolerancia a la acidez menor de 4 indica el final de la reacción aglutinante.

45

Para medir la TA, se prepara un valorante diluyendo 2,5 ml de ácido sulfúrico conc. (>99 %) con 1 l de agua de intercambio iónico. Se valoran después 5 ml del aglutinante que va a investigarse a temperatura ambiente con este valorante manteniendo el aglutinante en movimiento con agitación manual del mismo; si se prefiere, se usa un agitador magnético y una varilla magnética. Se continúa con la valoración hasta que aparece una ligera turbidez en el aglutinante, que no desaparece cuando se agita el aglutinante.

50

La tolerancia al ácido (TA) se calcula dividiendo la cantidad de ácido usada en la valoración volumétrica (ml) entre la cantidad de muestra (ml):

$$AT = \left( \text{Valoración volumétrica utilizada (ml)} \right) / \left( \text{Volumen de la muestra (ml)} \right)$$

55

Usando la resina de fenol-formaldehído modificada con urea obtenida, se prepara un aglutinante mediante la adición de amoniaco ac. al 25 % (90 ml) y sulfato de amonio (13,2 g) seguido por agua (1,30 kg).

60

A continuación se midieron los sólidos de aglutinante tal como se ha descrito anteriormente, y se diluyó la mezcla con la cantidad requerida de agua y silano para mediciones mecánicas (solución al 15 % de sólidos de aglutinante, silano al 0,5 % de sólidos de aglutinante).

65

Ejemplo de aglutinante, aglutinante de referencia B

Una mezcla de jarabe de glucosa ac. al 75,1 % (19,98 g; por lo tanto eficientemente, 15,0 g de jarabe de glucosa), ácido hipofosforoso ac. al 50 % (0,60 g; por lo tanto eficientemente, 0,30 g, 4,55 mmol de ácido hipofosforoso) y ácido sulfámico (0,45 g, 4,63 mmol) en agua (30,0 g) se agitó a temperatura ambiente hasta obtener una solución transparente.

Amoniaco ac. al 28 % (0,80 g; por lo tanto eficientemente, 0,22 g, 13,15 mmol de amoniaco) se añadió después gota a gota hasta un pH = 7,9. Después se midieron los sólidos de aglutinante (21,2 %).

## ES 3 009 414 T3

Para los estudios de resistencia mecánica (solución con 15 % de sólidos de aglutinante, 0,5 % de silano de sólidos de aglutinante), se diluyó la mezcla de aglutinante con agua (0,403 g/g de mezcla de aglutinante) y silano ac. al 10 % (0,011 g/g de mezcla de aglutinante, Momentive VS-142). La mezcla de aglutinante final para los estudios de resistencia mecánica tenía un pH = 7,9.

5

Ejemplo de aglutinante, entrada 2:

A una mezcla de lignina kraft ac. al 18,2 %, no oxidada (100 g, por lo tanto eficientemente, 18,2 g de lignina) agitada a temperatura ambiente, se añadieron 5,0 g de polietilenglicol 300 y 1,4 g de Primid XL552. Después se midieron los sólidos de aglutinante (21,2 %).

10

Para las pruebas mecánicas (15 % de sólidos aglutinantes, 0,5 % de silano de sólidos aglutinantes), la mezcla se diluyó con agua (0,402 g/g de mezcla aglutinante) y una solución ac. de silano al 10 % (0,011 g/g de mezcla de aglutinante, Momentive A1871, prehidrolizada en condiciones acéticas con ácido acético al 10 %, diluida con agua). La mezcla de aglutinante final para las pruebas mecánicas tenía un pH = 10,2.

15

Composiciones de aglutinante según la presente invención

En lo sucesivo, los números de entrada de los ejemplos de aglutinante corresponden a los números de entrada utilizados en las Tablas 1-1 a 1-5.

20

Ejemplo de aglutinante, entrada 1:

A una mezcla de una solución ac. al 18,3 % de LOA basada en lignina kraft oxidada de UPM (100 g, por lo tanto eficientemente, 18,3 g de LOA) agitada a temperatura ambiente se añadieron 5,0 g de polietilenglicol 300 y 2,5 g de Primid XL552. Después se midieron los sólidos de aglutinante (21,2 %).

25

Para las pruebas mecánicas (15 % de sólidos aglutinantes, 0,5 % de silano de sólidos aglutinantes), la mezcla se diluyó con agua (0,402 g/g de mezcla aglutinante) y una solución ac. de silano al 10 % (0,011 g/g de mezcla de aglutinante, Momentive A1871, prehidrolizada en condiciones acéticas con ácido acético al 10 %, diluida con agua). La mezcla de aglutinante final para las pruebas mecánicas tenía un pH = 10,2.

30

Ejemplo de aglutinante, entrada 7:

A una mezcla de una solución ac. al 18,3 % de LOA basada en lignina kraft oxidada de UPM (100 g, por lo tanto eficientemente, 18,3 g de LOA) agitada a temperatura ambiente se añadieron 5,0 g de polietilenglicol 300 y 5,0 g de Primid XL552. Después se midieron los sólidos de aglutinante (22,6 %).

35

Para las pruebas mecánicas (15 % de sólidos aglutinantes), la mezcla se diluyó con agua (0,496 g/g de mezcla aglutinante) y una solución ac. de Silano al 10 % (0,011 g/g de mezcla de aglutinante, Momentive A1871, prehidrolizada en condiciones de acético con ácido acético al 10 %). La mezcla de aglutinante final para las pruebas mecánicas tenía un pH = 10,2.

40

Ejemplo de aglutinante, entrada 10:

A una mezcla de una solución ac. al 18,3 % de LOA basada en lignina kraft oxidada de UPM (100 g, por lo tanto eficientemente, 18,3 g de LOA) agitada a temperatura ambiente se añadieron 5,0 g de polietilenglicol 300 y 3,8 g de Primid XL552. Después se midieron los sólidos de aglutinante (23,1 %).

45

Para las pruebas mecánicas, la prueba de cizalla superpuesta (20 % de sólidos aglutinantes), la mezcla se diluyó con agua (0,155 g/g de mezcla aglutinante). La mezcla de aglutinante final para las pruebas mecánicas tenía un pH = 10,2.

50

Ejemplo de aglutinante, entrada 14:

A una mezcla de una solución ac. al 18,3 % de LOA basada en lignina kraft oxidada de UPM (100 g, por lo tanto eficientemente, 18,3 g de LOA) agitada a temperatura ambiente se añadieron 5,0 g de polietilenglicol 300 y 30,0 g de Epocros WS700. Después se midieron los sólidos de aglutinante (21,8 %).

55

Para las pruebas mecánicas, pruebas de torta (15 % de sólidos aglutinantes, 0,5 % de silano de sólidos aglutinantes), la mezcla se diluyó con agua (0,442 g/g de mezcla aglutinante) y una solución ac. de silano al 10 % (0,011 g/g de mezcla de aglutinante, Momentive A1871, prehidrolizada en condiciones acéticas con ácido acético al 10 %, diluida con agua). La mezcla de aglutinante final para las pruebas mecánicas tenía un pH = 10,2.

60

Ejemplo de aglutinante, entrada 26:

65

## ES 3 009 414 T3

A una mezcla de lignina de sosa ac. al 1,1 % oxidada basada en la oxidación de Protobind 1000 de Green Value SA (Suiza) (100 g, por lo tanto eficientemente, 21,1 g de LOA) agitada a temperatura ambiente, se añadieron 5,0 g de polietilenglicol 300 y 4,4 g de Primid XL552. Después se midieron los sólidos de aglutinante (21,1 %).

5 Para las pruebas mecánicas, las pruebas de mini barra (15 % de sólidos aglutinantes, 0,5 % de silano de sólidos aglutinantes), la mezcla se diluyó con agua (0,396 g/g de mezcla aglutinante) y una solución ac. de Silano al 10 % (0,011 g/g de mezcla de aglutinante, Momentive VS142). La mezcla de aglutinante final para las pruebas mecánicas tenía un pH = 10,1.

10 Ejemplo con LignoForce oxidado:

A una mezcla de una solución ac. al 18,3 % (basado en LignoForce oxidado de West Fraser, alberta, EE. UU.) (100 g, por lo tanto eficientemente, 18,3 g de LOA) agitada a temperatura ambiente se añadieron 5,0 g de polietilenglicol 300 y 2,5 g de Primid XL552. Después se midieron los sólidos de aglutinante (21,2 %).

15 Para las pruebas mecánicas (15 % de sólidos aglutinantes, 0,5 % de silano de sólidos aglutinantes), la mezcla se diluyó con agua (0,402 g/g de mezcla aglutinante) y una solución ac. de silano al 10 % (0,011 g/g de mezcla de aglutinante, Momentive A1871, prehidrolizada en condiciones acéticas con ácido acético al 10 %, diluida con agua). La mezcla de aglutinante final para las pruebas mecánicas tenía un pH = 10,2.

20 Pueden extraerse las siguientes observaciones y conclusiones de la tabla 1: Al comparar la diferencia entre el contenido de sólidos del componente aglutinante y los sólidos aglutinantes, definiéndose dicha diferencia como la pérdida de aglutinante para los ejemplos de la Tabla 1-1, la Tabla 1-2 y la Tabla 1-3, se puede observar que la pérdida de aglutinante es similar o menor en los aglutinantes a base de lignina en comparación con las referencias A y B. Los solicitantes creen que esto se debe al elevado peso molecular de la lignina en comparación con el menor peso molecular de los reactantes en las composiciones de aglutinante de las referencias A y B. Por tanto, una LOI (pérdida por calcinación) más elevada en el producto final se puede alcanzar con el uso de menos material de partida orgánico, en comparación con otras composiciones de aglutinante basadas en fuentes renovables, tal como la referencia B.

30 Como puede verse al comparar los resultados de la Tabla 1-1, la Tabla 1-2 y la Tabla 1.3, la oxidación de la lignina kraft es preferida en comparación con la lignina kraft (1 frente a 2), la adición de Primid XL552 se prefiere como reticulante (1 frente a 3, 14 y 15) y se prefiere silano como agente de acoplamiento (1 frente a 6), lo que produce productos de lana mineral según la presente invención con alta resistencia mecánica (envejecida y no envejecida), comparable a las composiciones de aglutinante de referencia A y B.

35 Como puede observarse cuando se comparan los resultados en la Tabla 1-4, la temperatura de curado influye en las propiedades mecánicas finales, donde los productos curados a 220 °C muestran propiedades mecánicas comparables a las composiciones de aglutinante de referencia A y B.

40 Como puede observarse también cuando se comparan los resultados en la Tabla 1-5, la oxidación de la lignina de soda tiene una influencia positiva en las propiedades mecánicas finales, similar al efecto de la oxidación de la lignina kraft, que se muestra en los resultados de la Tabla 1-1. Aquí también se observa la influencia de la temperatura de curado, donde las propiedades mecánicas aumentan al aumentar la temperatura, de nuevo comparable con las composiciones de aglutinante de referencia A y B.

45 En general, esto significa que se puede producir una composición aglutinante exenta de formaldehído con un alto contenido de material renovable basado en lignina, que tiene una menor pérdida de reacción y propiedades mecánicas comparables a los sistemas de referencia.

50 Tabla 1-1:

Composición de aglutinante		Ref A	Ref B	1	2	3	4	5	6
55	Lignina Kraft disuelta (g)	-	-	-	100	-	-	-	-
	Lignina kraft oxidada (g)	-	-	100	-	100	90	100	100
	Lignina de sosa (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Lignina de sosa oxidada (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
60	PEG 300 (g)	-	-	5,0	5,0	5,0	-	-	5,0
	Polietilenglicol dimetil éter 250 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEG 200 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
65	PEG 400 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-

ES 3 009 414 T3

	1-fenoxi-2-propanol	-	-	-	-	-	-	-	-
	Primid XL552 (g)	-	-	2,5	1,4	-	-	2,5	2,5
5	Epocros WS700 25 % en peso (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Picassian XL-702 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Momentive A1871 (% de sólidos aglutinantes), basado en 100 % de actividad	-	-	0,5	0,5	-	0,5	-	-
	Momentive A187 (% de sólidos aglutinantes), basado en 100 % de actividad	-	-	-	-	-	-	-	-
15	Momentive VS 142 (% de sólidos aglutinantes), basado en 40 % de actividad	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-
	<b>Propiedades del aglutinante</b>								
20	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (kN), pastillas	0,33	0,18	0,32	-	-	-	-	-
	Resistencia mecánica, con envejecimiento (kN), pastillas	0,28	0,13	0,28	-	-	-	-	-
	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (kN), pruebas de barras	0,39	0,25	0,21	0,12	0,08	0,00	0,03	0,03
25	Resistencia mecánica, con envejecimiento (kN), pruebas de barras	0,27	0,20	0,15	0,07	0,01	0,00	0,00	0,07
	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N/mm <sup>2</sup> ), pruebas de barras de fibra (22 % de contenido sólidos seco)	1,06	0,80	-	-	-	-	-	-
30	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N/mm <sup>2</sup> ), pruebas de barras de fibra (22 % de contenido sólido seco)	0,60	0,58	-	-	-	-	-	-
	Fuerza máxima (N), prueba de cizallamiento de solapado				-	0,00	-	33,8	-
	Pérdida por reacción, %	38 %	30 %	33 %	25 %	33 %	-	26 %	30 %

35 Tabla 1-2:

<b>Composición de aglutinante</b>		1	5	7	8	9	10	11	12	13
40	Lignina Kraft disuelta (g)	-	-	-						
	Lignina kraft oxidada (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Lignina de sosa (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	Lignina de sosa oxidada (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEG 300 (g)	5,0	-	5,0	5,0	-	-	-	-	
	Polietilenglicol dimetil éter 250 (g)	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-
50	PEG 200 (g)	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-
	PEG 400 (g)	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-
	1-fenoxi-2-propanol	-	-	-	-	-	-	-	-	4,3
55	Primid XL552 (g)	2,5	2,5	5	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	2,5
	Epocros WS700 25 % en peso (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Picassian XL-702 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60	Momentive A1871 (% de sólidos aglutinantes), basado en 100 % de actividad	0,5	-	0,5	-	-	-	-	-	0,5
	Momentive A187 (% de sólidos aglutinantes), basado en 100 % de actividad	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65	Momentive VS 142 (% de sólidos aglutinantes), basado en 40 % de actividad	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ES 3 009 414 T3

	<b>Propiedades del aglutinante</b>								
5	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N), pastillas	0,32	-	-	-	-	-	-	0,24
	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N), pastillas	0,28	-	-	-	-	-	-	0,22
	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N), pruebas de barras	0,21	0,03	0,20	-	-	-	-	-
10	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N), ensayos de barra	0,15	0,00	0,13	-	-	-	-	-
	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N/mm <sup>2</sup> ), pruebas de barras de fibra (22 % de contenido sólidos seco)	-	-	-	-	-	-	-	-
15	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N/mm <sup>2</sup> ), pruebas de barras de fibra (22 % de contenido sólido seco)	-	-	-	-	-	-	-	-
20	Fuerza máxima (N), prueba de cizallamiento de solapado		33,8		127,0	119,0	166,0	135,0	54,2
	Pérdida por reacción, %	33 %	26 %	38 %	-	-	-	-	36 %

Tabla 1-3:

25	<b>Composición de aglutinante</b>			1	14	15
	Lignina kraft disuelta (g)			-		
30	Lignina kraft oxidada (g)			100	100	100
	Lignina de sosa (g)			-	-	-
	Lignina de sosa oxidada (g)			-	-	-
35	PEG 300 (g)			5,0	5,0	3,2
	Polietilenglicol dimetil éter 250 (g)			-	-	-
	PEG 200 (g)			-	-	-
40	PEG 400 (g)			-	-	-
	1-fenoxi-2-propanol			-	-	-
	Primid XL552 (g)			2,5	-	-
45	Epocros WS700 25 % en peso (g)			-	30	30
	Picassian XL-702 (g)			-	-	-
	Momentive A1871 (% de sólidos aglutinantes), basado en 100 % de actividad			0,5	0,5	0,5
50	Momentive A187 (% de sólidos aglutinantes), basado en 100 % de actividad			-	-	-
	Momentive VS 142 (% de sólidos aglutinantes), basado en 40 % de actividad			-	-	-
55	<b>Propiedades del aglutinante</b>					
	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N), pastillas			0,32	0,28	0,23
	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N), pastillas			0,28	0,18	0,19
60	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N), pruebas de barras			0,21	-	-
	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N), ensayos de barra			0,15	-	-
	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N/mm <sup>2</sup> ), pruebas de barras de fibra (22 % de contenido sólidos seco)			-	-	-
65						

ES 3 009 414 T3

	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N/mm <sup>2</sup> ), pruebas de barras de fibra (22 % de contenido sólido seco)	-	-	-
	Fuerza máxima (N), prueba de cizallamiento de solapado		-	-
5	Pérdida por reacción, %	33 %	63 %	64 %

Tabla 1-4

10	<b>Composición de aglutinante</b>	1	16	17	18	19	20	21	22
	Lignina kraft disuelta (g)	-							
	Lignina kraft oxidada (g)	100	100	100	100	100	100	100	100
15	Lignina de sosa (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Lignina de sosa oxidada (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEG 300 (g)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
20	Polietilenglicol dimetil éter 250 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEG 200 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEG 400 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
25	1-fenoxi-2-propanol	-	-	-	-	-	-	-	-
	Primid XL552 (g)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Epocros WS700 25 % en peso (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
30	Picassian XL-702 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Momentive A1871 (% de sólidos aglutinantes), basado en 100 % de actividad	0,5	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5
35	Momentive A187 (% de sólidos aglutinantes), basado en 100 % de actividad	-	-	-	-	-	-	-	-
	Momentive VS 142 (% de sólidos aglutinantes), basado en 40 % de actividad	-	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	-
40									
	<b>Propiedades del aglutinante</b>								
	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N), pastillas	0,32	-	-	-	-	-	-	-
45	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N), pastillas	0,28	-	-	-	-	-	-	-
	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N), pruebas de barras	0,21	0,12	0,18	0,23	0,27	0,23	0,27	0,29
	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N), ensayos de barra	0,15	0,03	0,08	0,15	0,17	0,12	0,17	0,27
50	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N/mm <sup>2</sup> ), pruebas de barras de fibra (22 % de contenido sólidos seco)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N/mm <sup>2</sup> ), pruebas de barras de fibra (22 % de contenido sólido seco)	-	-	-	-	-	-	-	-
55	Fuerza máxima (N), prueba de cizallamiento de solapado		-	-	-	-	-	-	-
	Pérdida por reacción, %	33 %	33 %	33 %	33 %	33 %	33 %	33 %	33 %
60									
	<b>Temp. del curado, °C</b>	200	160	180	200	220	180	200	220

Tabla 1-5:

65	<b>Composición de aglutinante</b>	1	18	19	23	24	25	26	27	28	29	30
	Lignina kraft disuelta (g)	-							-	-	-	-

ES 3 009 414 T3

	Lignina kraft oxidada (g)	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	Lignina de sosa (g)	-	-	-	100	100	-	-	100	-	100	-
5	Lignina de sosa oxidada (g)	-	-	-	-	-	100	100	-	100	-	100
	PEG 300 (g)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	Polietilenglicol dimetil éter 250 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	PEG 200 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEG 400 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1-fenoxi-2-propanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	Primid XL552 (g)	2,5	2,5	2,5	3,0	3,0	4,4	4,4	3,0	4,4	3,0	4,4
	Epocros WS700 25 % en peso (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Picassian XL-702 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	Momentive A1871 (% de sólidos aglutinantes), basado en 100 % de actividad	0,5	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-	-
	Momentive A187 (% de sólidos aglutinantes), basado en 100 % de actividad	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5
25	Momentive VS 142 (% de sólidos aglutinantes), basado en 40 % de actividad	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-
	<b>Propiedades del aglutinante</b>											
30	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N), pastillas	0,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N), pastillas	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N), pruebas de barras	0,21	0,23	0,27	0,11	0,16	0,24	0,24	0,19	0,25	0,19	0,24
	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N), ensayos de barra	0,15	0,15	0,17	0,07	0,14	0,11	0,16	0,16	0,22	0,15	0,26
40	Resistencia mecánica, sin envejecimiento (N/mm <sup>2</sup> ), pruebas de barras de fibra (22 % de contenido sólidos seco)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	Resistencia mecánica, con envejecimiento (N/mm <sup>2</sup> ), pruebas de barras de fibra (22 % de contenido sólido seco)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Fuerza de rotura (N), prueba de cizallamiento de solapado		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	Pérdida por reacción, %	33 %	33 %	33 %	-	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Temp. del curado, °C</b>	200	200	220	200	220	200	220	200	220	200	220

55 Los siguientes ejemplos se dirigen a la preparación de una lignina oxidada, que se puede utilizar como componente (i) de la composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la presente invención.

60 **Ejemplos**

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

Las cantidades de ingredientes utilizados según el Ejemplo A se proporcionan en la Tabla A 1.1 y A 1.2

65 Durante el desarrollo del método según la presente invención, los inventores comenzaron primero con experimentos a escala de laboratorio que se realizaron en la escala de aproximadamente 1 litro.

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.

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.

La Tabla A 2 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.

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 de añadir el peróxido en pequeñas porciones durante un período de tiempo prolongado. En el presente ejemplo, se utilizó un 2,0 % en peso de  $H_2O_2$  respecto al peso total de la reacción.

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  $^{31}P$  y valoración acuosa. La preparación de la muestra para la RMN  $^{31}P$  se hizo utilizando 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano (TMDP) como reactivo de fosfitación, y colesterol como patrón interno. Los espectros de RMN de la lignina kraft, antes y después de la oxidación, se muestran en la Figura 4, y los resultados se resumen en la Tabla A 3.

La Figura 6 muestra la RMN de  $^{31}P$  de lignina kraft y de lignina kraft oxidada con amoníaco (LOA). En el gráfico se muestran los diferentes grupos hidroxilo, así como el patrón interno, donde S, G y H se refieren a siringilo, guayacilo y cumarilo (hidroxifenilo), respectivamente. El inserto muestra las señales de grupos carboxilo sin compensación. El cambio en los grupos COOH también se determinó mediante valoración acuosa, y utilizando la siguiente fórmula:

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

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 A 4.

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, también permitió calcular el contenido promedio de grupos ácido carboxílico por macromolécula de lignina, y estos resultados se muestran en la Tabla A 5.

Ejemplo B - aumento a escala de la oxidación de lignina en amoníaco por 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 de 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.

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 A 1.1

Las cantidades de materiales utilizados en su forma suministrada:

Material	% en peso
UPM BioPiva 100, lignina kraft	28
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 30 % en peso de solución en agua	6,6
NH <sub>3</sub> , 25 % en peso de solución acuosa	16
Agua	49,4

Tabla A 1.2

Las cantidades de material activo utilizado:

Material	% en peso
Lignina kraft	19
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2
NH <sub>3</sub>	4
Agua	75

Tabla A 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

Tabla A 3

Distribución de grupos funcionales de lignina kraft, antes y después de la oxidación obtenida por  $^{31}\text{P}$ -RMN:

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

Tabla A 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 amoniaco	0,9

Tabla A 5

Tabla A 5. Masas molares promedio en número (Mn) y peso (Mw), 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	Mw, g/mol	Funcionalidad promedio COOH
Lignina kraft	1 968	21 105	0,9
lignina kraft oxidada con amoniaco	2503	34 503	2,0

## REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de aglutinante para fibras minerales que comprende:
  - 5 -un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas, seleccionándose dicha lignina del grupo de ligninas kraft, ligninas de sosa, ligninas de lignosulfonato, ligninas de organosolv, ligninas de procesos de biorrefinado de materias primas lignocelulósicas, o cualquier mezcla de las mismas;
  - 10 -un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes, seleccionado de entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina, en una cantidad del 1 al 40 % en peso, tal como del 4 al 20 % en peso, tal como del 6 al 12 % en peso, basado en el peso seco del componente (i);
  - 15 -un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes seleccionados de entre polietilenglicoles, en una cantidad del 0,5 al 50, preferiblemente del 2,5 al 25, más preferiblemente del 3 al 15 % en peso, basado en el peso seco del componente (i).
2. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente (i) está en forma de una o más ligninas kraft oxidadas.
3. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente (i) está en forma de una o más ligninas de sosa oxidadas.
4. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (i) está en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco (LOA).
- 25 5. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la lignina oxidada con amoníaco comprende uno o más de los compuestos seleccionados del grupo de amoníaco, aminas o cualquier sal de los mismos.
- 30 6. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con 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, basado en el peso seco del componente (i).
- 35 7. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (i) tiene 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.
8. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes que tienen un punto de ebullición de 40 100 a 280 °C, más preferido de 120 a 260 °C, más preferido de 140 a 250 °C.
9. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (iii) está en forma de uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 150 a 50 000 g/mol, en particular de 150 a 4000 g/mol, más particular de 150 a 1000 g/mol, 45 preferiblemente de 150 a 500 g/mol, más preferiblemente de 200 a 400 g/mol.
10. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un componente adicional (iv) en forma de uno o más agentes de acoplamiento, tales como silanos organofuncionales.
- 50 11. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un componente (v) en forma de uno o más componentes seleccionados del grupo de amoníaco, aminas o cualquier sal de los mismos.
- 55 12. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un componente adicional en forma de urea, en particular en una cantidad del 5 al 40 % en peso, tal como del 10 al 30 % en peso, tal como del 15 al 25 % en peso, basado en el peso seco del componente (i).
- 60 13. Una composición de aglutinante acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que consiste esencialmente en
  - 65 -un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas; seleccionándose dicha lignina del grupo de ligninas kraft, ligninas de sosa, ligninas de lignosulfonato, ligninas de organosolv, ligninas de procesos de biorrefinado de materias primas lignocelulósicas, o cualquier mezcla de las mismas.
  - un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes; seleccionado de entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina en una cantidad del 1 al 40 %

## ES 3 009 414 T3

en peso, tal como del 4 al 20 % en peso, tal como del 6 al 12 % en peso, basado en el peso seco del componente (i);

-un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes; seleccionados de entre polietilenglicoles, en una cantidad del 0,5 al 50, preferiblemente del 2,5 al 25, más preferiblemente del 3 al 15 % en peso, basado en el peso seco del componente (i).

-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 amoniaco, 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.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

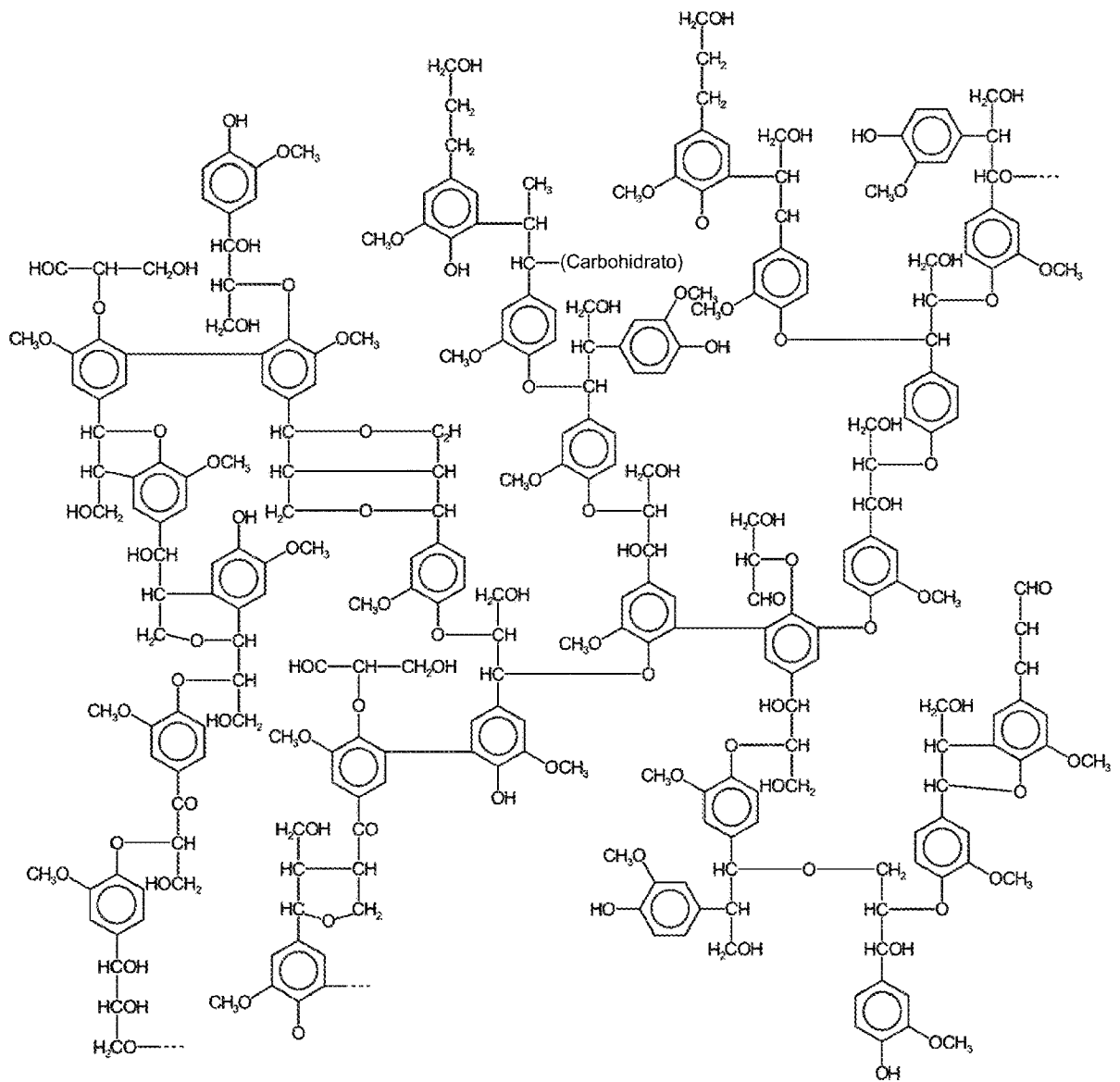


Figura 2

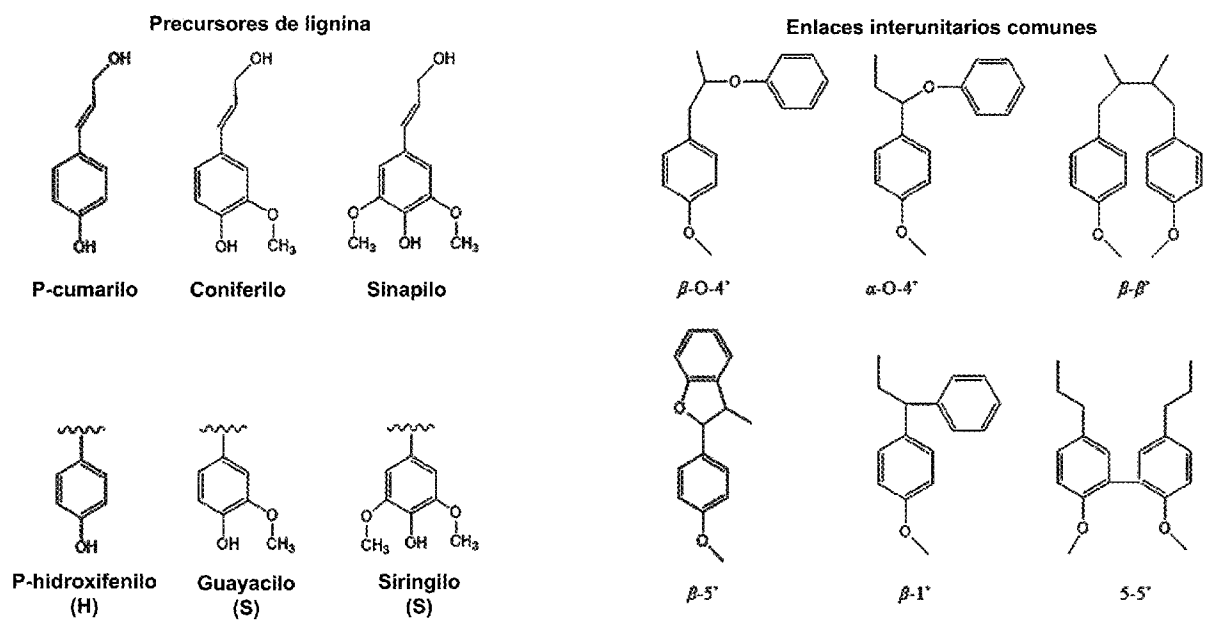


Figura 3

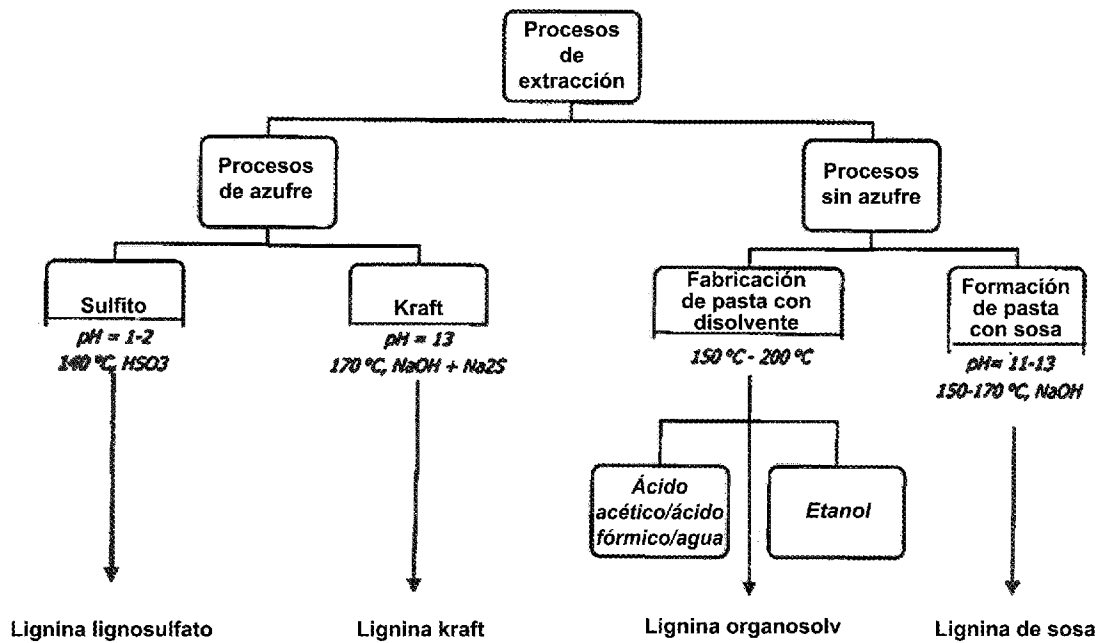
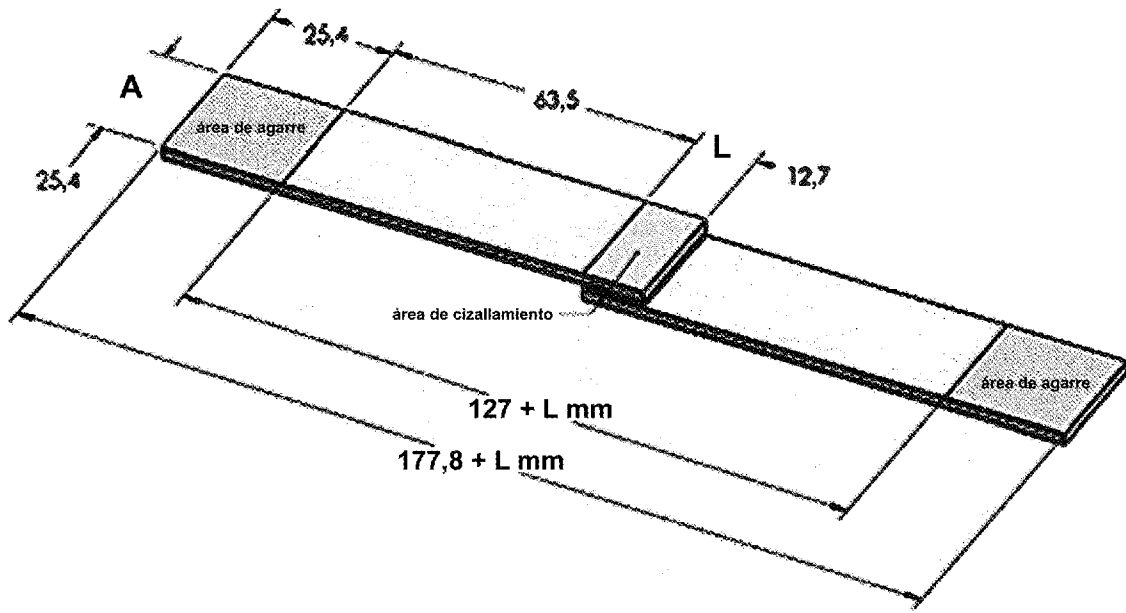


Figura 4

**Propiedades de las ligninas técnicas**

Tipo de lignina	Ligninas de azufre		Ligninas sin de azufre	
	Kraft	Lignosulfato	Sosa	Organosolv
Materias primas	Madera blanda Madera dura	Madera blanda Madera dura	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 <sup>-1</sup> )	1000-3000	15.000-50.000	800-3000	500-5000
Polidispersión	2,5-3,5	6-8	2,5-3,5	1,5-2,5
$T_g$ (°C)	140-150	130	140	90-110

Figura 5



*Muestra de ensayo de resistencia a cizalladura en unión adhesiva solapada*

Figura 6

