

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 878 260**

51 Int. Cl.:

D04H 1/4209 (2012.01)

C03C 25/34 (2006.01)

C09J 161/30 (2006.01)

C09J 161/32 (2006.01)

D04H 1/587 (2012.01)

D04H 1/64 (2012.01)

E04B 1/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2018** **E 18169926 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.04.2021** **EP 3561166**

54 Título: **Método para la fabricación de productos de lana mineral**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
18.11.2021

73 Titular/es:

URSA INSULATION, S.A. (100.0%)
Paseo de Recoletos, 3
28004 Madrid, ES

72 Inventor/es:

MOLINERO ARENAS, ALEJANDRO;
AZNAR ÉCIJA, ANA ISABEL;
QUEROL PIÑOT, MIREIA y
CASADO DOMÍNGUEZ, ARTURO LUÍS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 878 260 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

Método para la fabricación de productos de lana mineral

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para fabricar productos de lana mineral con aglutinantes basados en resoles de fenol-formaldehído. Los productos de lana mineral obtenidos principalmente están destinados a su utilización como aislamiento térmico y acústico de objetos tales como edificios, medios de transporte, conductos de conducción de aire y electrodomésticos.

Antecedentes

Los productos de lana mineral son ampliamente utilizados para el aislamiento térmico y acústico de diferentes partes de edificios, medios de transporte o electrodomésticos, así como para la protección contra incendios. Los materiales de lana mineral principalmente consisten en masas de fibras minerales entrelazadas al azar con diferentes longitudes y generalmente unidas por un aglutinante curado a base de resina. Se emplean con mayor frecuencia tres tipos de materiales minerales: el vidrio, la piedra o la escoria. Los procesos para la producción de productos de lana mineral son bien conocidos en la técnica y generalmente comprenden las etapas de fundir el material mineral a una temperatura adecuada, fibrizar la mezcla fundida en fibras finas, aplicar (principalmente pulverización) una composición aglutinante líquida sin curar a las fibras individuales mientras todavía tienen algo de calor residual, acumular las fibras y formar un vellón primario sobre un transportador foraminoso, densificar el vellón y curar el aglutinante a temperaturas elevadas. A continuación, la estera curada se corta al tamaño deseado con cortadores transversales y de borde, antes de empacarla para su transporte.

Los aglutinantes más utilizados son a base de resoles acuosos de fenol-formaldehído termoendurecibles, debido a su buen rendimiento y atractivo bajo costo. Los resoles de fenol-formaldehído más comunes que se utilizan para este propósito se fabrican mediante metilolación de fenol con formaldehído y condensación parcial en solución acuosa, catalizada por sustancias alcalinas fuertes. Se puede encontrar una descripción detallada de la preparación y las características de los resoles de fenol-formaldehído adecuados para su uso en aglutinantes para lana mineral, por ejemplo, en 'Phenolic Resins: A Century of Progress', capítulo 10, editado por L. Pilato y publicado por Springer-Verlag en 2010.

Los resoles de fenol-formaldehído para la producción de lana mineral se caracterizan por prepararse con un exceso estequiométrico de formaldehído, lo que da como resultado que el formaldehído libre, sin reaccionar, se mezcle con el producto de reacción del resol. En los últimos años, ha habido una creciente preocupación por la toxicidad del formaldehído y los materiales que contienen formaldehído, lo que ha llevado al desarrollo de enfoques para hacer frente a esta preocupación.

A este respecto, se ha encontrado que la urea es muy útil, tanto que hoy en día se añade casi siempre a los resoles utilizados para la fabricación de lana mineral. La urea juega un papel doble: en primer lugar, actúa como captador de formaldehído, reaccionando con el formaldehído libre en el resol y reduciendo así su concentración; y en segundo lugar, funciona como un extensor de resina, incorporándose al aglutinante termoendurecible curado sin deteriorar inaceptablemente sus propiedades, aumentando así el contenido sólido utilizable del aglutinante a bajo costo. Los niveles de extensión de urea comúnmente usados oscilan entre el 20 y el 40 % en peso, dependiendo del resol inicial, con respecto a la suma del contenido de peso seco del resol y el peso de urea. Se ha informado que niveles más altos de extensión de urea, si no se adoptan contramedidas, dan como resultado peores propiedades mecánicas del aglutinante, particularmente después del envejecimiento, junto con la producción de altas emisiones de amoníaco y la formación de molesto "humo azul" durante la fabricación de lana mineral.

Puede añadirse urea al resol de fenol-formaldehído tan pronto como se inactive la reacción entre el fenol y el formaldehído. A continuación, se deja reaccionar la mezcla de resol y urea, normalmente a temperaturas de hasta 60 °C y durante hasta 24 h. La industria a menudo se refiere a este proceso como "premezcla" o "prerreacción", y el producto de fenol-formaldehído-urea obtenido se denomina "premezcla" o "prerreactivo". El prerreactivo se almacena y transporta antes de su uso. Existen inconvenientes conocidos asociados con la aplicación del método de prerreacción de la urea; el prerreactivo es considerablemente menos estable que el resol de fenol-formaldehído (cuanto mayor es la proporción de urea, menos estable), lo que se traduce en tiempos de almacenamiento utilizables mucho más cortos. Además, para la prerreacción deben evitarse temperaturas <10 °C.

Para abordar los problemas de estabilidad, el fabricante de lana mineral como alternativa podría añadir urea al resol de fenol-formaldehído en su sitio de producción, poco antes de que la mezcla se aplique a las fibras minerales. Por lo tanto, ya no es necesario un almacenamiento o transporte prolongado del prerreactivo. En este caso, la industria a veces se refiere a la adición de urea "fría", para distinguirla de la formación del prerreactivo (en el método de prerreacción, la urea se añade frecuentemente al producto de reacción de resol cuando aún está caliente). Sin embargo, la adición de urea fría también tiene sus desventajas. Por ejemplo, la presencia de urea sin reaccionar, que no ha tenido tiempo suficiente para reaccionar, se ha asociado con un aumento de las emisiones no deseadas

de amoníaco y aminas durante la fabricación de lana mineral. Además, cuando se añade urea por primera vez poco antes de la aplicación a las fibras, los resoles con alto contenido de formaldehído libre deben almacenarse, transportarse y manipularse con las preocupaciones asociadas relacionadas con su toxicidad.

La combinación de la adición de urea fría y de prerreacción se ha descrito, por ejemplo, en las publicaciones de patentes US 5538761 A1, US 5670585 A1 y US 2007191574 A1. Sin embargo, el contenido desvelado de formaldehído libre en los resoles de partida expresado con respecto a un peso húmedo en lugar de con respecto a un peso seco, pone en evidencia que los resoles de partida descritos requieren un alto contenido de formaldehído libre.

Aunque el uso de urea ha sido útil para reducir las preocupaciones relacionadas con el contenido de formaldehído libre en los aglutinantes a base de resol de fenol-formaldehído, no ha sido totalmente satisfactorio con respecto a las emisiones de formaldehído de los productos fabricados de lana mineral. Esto se debe al hecho de que se ha demostrado que los productos de reacción de urea-formaldehído no son suficientemente estables al calor y, durante el curado a temperaturas superiores a 100 °C, sueltan formaldehído que se libera de los productos de lana mineral producidos.

Se ha investigado exhaustivamente la reducción de las emisiones de formaldehído procedentes de los productos de lana mineral. La mayoría de los enfoques implican el uso de depuradores de formaldehído distintos de la urea para atrapar irreversiblemente el exceso de formaldehído, como melamina, diciandiamida, alcanolaminas, glicina y sustancias con grupos metileno activos, entre otros. Sin embargo, este enfoque tiene importantes inconvenientes. Los más importantes son el costo adicional de los depuradores utilizados y la necesidad de etapas e instalaciones de procesamiento adicionales. Además, los depuradores pueden afectar negativamente a la estabilidad y procesabilidad de la resina.

Los inventores se dieron cuenta de que existe una necesidad en el campo de un método mejorado para la fabricación de productos de lana mineral con un aglutinante a base de resoles de fenol-formaldehído, que evite almacenar, transportar y manipular materiales con alto contenido de formaldehído libre, y que dé como resultado productos de lana mineral con emisiones de formaldehído reducidas, sin tener que emplear depuradores de formaldehído distintos a la urea.

Descripción de la invención

En vista de lo anterior, los inventores han desarrollado un método alternativo que da como resultado la combinación de una serie de ventajas importantes tanto en la fabricación de productos de lana mineral como en los propios productos, ventajas que son sorprendentes y no anticipadas por la técnica anterior.

Según la invención, el método comprende una primera etapa que consiste en proporcionar un resol acuoso de fenol-formaldehído que tiene formaldehído libre (etapa a)). En otras palabras, el método contempla proporcionar el producto acuoso de metilación y condensación de un compuesto fenólico con formaldehído en condiciones alcalinas, donde el formaldehído se encuentra en exceso estequiométrico molar con relación al compuesto fenólico, de modo que después de la reacción, el exceso de formaldehído libre sin reaccionar permanece mezclado con el producto de reacción.

En el método de la invención se utilizan resoles acuosos de fenol-formaldehído con bajo contenido de formaldehído libre, es decir, con un contenido de formaldehído libre del 10 % en peso o menos con respecto al contenido de peso seco del resol, sin comprometer la estabilidad de los productos resultantes. Así, el resol acuoso de fenol-formaldehído en esta etapa a) tiene un contenido de formaldehído libre del 10 % en peso o menos, preferentemente del 6 % en peso o menos, y también preferentemente de al menos el 1 % en peso, con respecto al contenido de peso seco del resol, medido según el método ISO 9397:1995 (método del clorhidrato de hidroxilamina).

En una etapa posterior (etapa b)), el método prevé preparar una prerreacción de fenol-formaldehído-urea poniendo en contacto el resol de fenol-formaldehído con una primera cantidad de urea (U1), y dejando reaccionar la mezcla de resol y urea. Cuando la urea se pone en contacto con el resol de fenol-formaldehído que tiene formaldehído libre en una etapa denominada de "premezcla", y aparte de otras reacciones que se producen, la urea reacciona con el formaldehído libre mediante la metilación de urea. Como resultado, el contenido de formaldehído libre en el resol se reduce abruptamente con la cantidad de urea utilizada. Por prerreacción de fenol-formaldehído-urea se entiende la mezcla de productos de reacción formada cuando la urea entra en contacto con el resol y después de que la mezcla se haya dejado reaccionar durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente como para haber provocado la reducción abrupta del contenido de formaldehído libre. Debe entenderse que las reacciones pueden continuar en la prerreacción formada después de que el contenido de formaldehído haya alcanzado una meseta más baja, sin embargo, a una velocidad mucho más baja.

En realizaciones preferidas, el resol de fenol-formaldehído y la urea se dejan reaccionar durante al menos 1 hora, preferentemente a una temperatura de entre 10-60 °C, para preparar el prerreactivo de fenol-formaldehído-urea en la etapa b).

El prerreactivo de fenol-formaldehído-urea preparado según las realizaciones preferidas es estable durante al menos varios días, e incluso durante al menos varias semanas. Este tiempo permite el transporte del prerreactivo, por ejemplo, del productor de resol al fabricante de lana mineral, y su almacenamiento antes de su uso como parte del aglutinante de lana mineral. Por estable se entiende que el prerreactivo no sufre un deterioro relevante de sus propiedades, que son necesarias para su aplicación como parte de un aglutinante en la fabricación de lana mineral. Algunas de las propiedades del prerreactivo que se mantienen durante días o semanas son una viscosidad suficientemente baja, suficiente capacidad de dilución en agua, ausencia de precipitados y/o tiempo de gelificación adecuado en la fase B.

En una etapa posterior (etapa c)) del método según la invención, el prerreactivo de fenol-formaldehído-urea formado en la etapa b) se pone en contacto con una segunda cantidad de urea (U2). Debe entenderse que esta etapa se realiza por separado de la etapa b), esto es, a partir de la preparación de prerreactivo referida en los párrafos anteriores. En realizaciones preferidas, la segunda cantidad de urea (U2) se añade al prerreactivo al menos 24 h después de que se haya formado el prerreactivo, preferentemente al menos 72 h. Esta etapa c) posterior se realiza ventajosamente poco antes de que la mezcla se aplique a la superficie de fibras minerales en la fabricación de productos de lana mineral, preferentemente menos de 48 h antes, y más preferentemente menos de 24 h antes.

El prerreactivo de fenol-formaldehído-urea resultante y la mezcla de urea de la etapa c) se aplica a continuación a la superficie de las fibras minerales en una etapa d) posterior, de acuerdo con el método de la invención. La mezcla se aplica como parte de un aglutinante acuoso que comprende opcionalmente al menos un aditivo seleccionado entre catalizadores de curado (por ejemplo, sulfato de amonio), extensores de resina diferentes a la urea (por ejemplo, carbohidratos), agentes antipolvo (por ejemplo, aceite mineral), promotores de adhesión (por ejemplo, silanos) y agentes repelentes del agua (por ejemplo, siliconas). Preferentemente, el aglutinante comprende aditivos opcionales en una concentración del 1 al 30 % en peso con respecto al contenido no acuoso del aglutinante.

En ciertas realizaciones, en la etapa d) la mezcla de prerreactivo de fenol-formaldehído-urea y urea de la etapa c) se aplica a la superficie de las fibras como parte de un aglutinante acuoso con un contenido no acuoso en el intervalo del 4 al 15 % en peso con respecto al peso del aglutinante acuoso, preferentemente en el intervalo del 6 al 13 % en peso, incluso más preferentemente del 8 al 10 % en peso.

Preferentemente, la mezcla de prerreactivo de fenol-formaldehído-urea y urea y, por tanto, el aglutinante, se aplica mediante pulverización sobre la superficie de fibras recién formadas que surgen de un dispositivo de fibración.

La mezcla de prerreactivo de fenol-formaldehído-urea y urea aplicada como parte del aglutinante a las fibras se cura a continuación en una etapa posterior (etapa e)) en el método según la invención.

En realizaciones preferidas, la mezcla de prerreactivo de fenol-formaldehído-urea y urea se cura pasando las fibras minerales que la llevan a través de un horno de curado con circulación de aire ajustado a temperaturas superiores a 100 °C, preferentemente a una temperatura de entre 140-180 °C. El tiempo de curado preferentemente oscila entre 3 y 5 minutos.

Según la invención, el método se caracteriza además por la combinación de las características de que la cantidad total de urea (Ut) usada en ambas etapas b) y c) está entre el 30 y el 35 % en peso, preferentemente el 33 % en peso con respecto a la suma del contenido en peso seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad total de urea (Ut), y la segunda cantidad de urea (U2) usada en c) está entre el 20-35 % en peso de la cantidad total de urea (Ut). En otra realización, la cantidad total de urea (Ut) está entre el 42 y el 50 % en peso, preferentemente entre el 43 y el 48 % en peso con respecto a la suma del contenido en peso seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad total de urea (Ut), y la segunda cantidad de urea (U2) usada en c) está entre el 63 % y el 66 % en peso, preferentemente es aproximadamente del 65 % en peso. La cantidad total de urea (Ut) utilizada resulta de añadir la primera cantidad de urea (U1) utilizada para la formación del prerreactivo en la etapa b) y la segunda cantidad de urea (U2) utilizada para la formación de la mezcla de prerreactivo y urea en la etapa c).

En particular, los inventores han descubierto sorprendentemente que cuando Ut se encuentra entre el 30 y el 35 % en peso con respecto a la suma del contenido en peso seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad total de urea (Ut), y U2 se encuentra entre el 20 y el 35 % en peso de la cantidad total de urea o cuando Ut se encuentra entre el 42 y el 50 % en peso y U2 encuentra entre el 63 y el 66 % en peso, las emisiones de formaldehído en el producto resultante se reducen significativamente.

Sorprendentemente, los inventores encontraron que, a partir del mismo contenido de formaldehído libre en el resol de fenol-formaldehído, y con la misma cantidad total de urea empleada, por el método según la invención, se obtienen productos de lana mineral con emisiones de formaldehído significativamente reducidas en comparación con las emisiones medidas en el caso de métodos en los que se utiliza la misma cantidad total de urea únicamente durante la formación del prerreactivo, es decir, sin adiciones de urea dividida. Sin querer estar limitados por la teoría, parece que la adición de urea dividida al resol y el contacto de la segunda cantidad de urea (U2) con el prerreactivo poco antes de que se aplique a las fibras minerales, modifica las vías de reacción durante el curado, de modo que

da como resultado que una mayor cantidad de formaldehído se bloquee irreversiblemente en la red termoendurecible polimérica formada durante el curado.

Una ventaja adicional del método de la invención es que la primera cantidad de urea (U1) puede ser añadida por el propio fabricante de resol de fenol-formaldehído, tan pronto como termine la reacción de condensación para su producción, para obtener un prerreactivo con significativamente menos formaldehído libre que el resol obtenido por condensación. Por ejemplo, la cantidad de urea usada en esta etapa de premezcla puede seleccionarse de modo que sea suficiente para reducir el contenido de formaldehído libre en el prerreactivo al 0,9 % en peso o menos con respecto al contenido de peso seco del prerreactivo, preferentemente al 0,2 % en peso o menos medido de acuerdo con la norma ISO 11402:2004 (método de KCN). El prerreactivo, que tiene un contenido de formaldehído libre reducido de manera tan importante, es menos problemático con respecto a las posibles preocupaciones toxicológicas y ambientales asociadas con el formaldehído durante el almacenamiento, transporte y manipulación de este material.

Por tanto, en realizaciones preferidas de la invención, la primera cantidad de urea (U1) que se pone en contacto con el resol de fenol-formaldehído en la etapa b) se selecciona para que sea suficiente para producir un prerreactivo de fenol-formaldehído-urea con un contenido de formaldehído libre del 0,9 % en peso o menos, preferentemente del 0,2 % en peso o menos, medido de acuerdo con la norma ISO 11402:2004 (método de KCN) y relacionado con el contenido de peso seco del prerreactivo.

La menor cantidad de urea utilizada en la etapa de premezcla en el método de la invención, en comparación con la situación en la que se usa la misma cantidad total de urea (Ut) pero sin dividir (es decir, toda la urea se aplica en la etapa de premezcla), da como resultado una mayor estabilidad del prerreactivo. El prerreactivo obtenido en realizaciones preferidas es estable durante al menos una semana, normalmente incluso durante varias semanas. Con estable se entiende que las propiedades del prerreactivo que son cruciales para su aplicabilidad en la fabricación de lana mineral, prácticamente no se deterioran durante este tiempo. Dichas propiedades son, por ejemplo, buena capacidad de dilución en agua, baja viscosidad, ausencia de precipitados o tiempo de gelificación adecuado en la fase B, por nombrar las más importantes.

La cantidad comparativamente inferior de urea usada en la etapa de premezcla en el método de la invención también abre el camino al uso de resol de fenol-formaldehído con contenidos relativamente más bajos de formaldehído libre. Se ha informado que una adición de un gran exceso estequiométrico molar de urea con respecto al formaldehído libre en el resol para la preparación del prerreactivo, puede resultar en una precipitación problemática del tetradímero de fenol-formaldehído y en la reducción de la estabilidad del prerreactivo. Debido a la cantidad relativamente reducida de urea utilizada en la preparación del prerreactivo en el método de la invención, pueden usarse resoles con menor contenido de formaldehído libre, por ejemplo, con un contenido de formaldehído libre del 10 % en peso o menos con respecto al contenido de peso seco del resol, sin comprometer inaceptablemente la estabilidad del prerreactivo formado.

La divulgación también se refiere a los productos de lana mineral con emisiones de formaldehído reducidas obtenidos por el método según las realizaciones descritas en el presente documento, así como al uso de estos productos de lana mineral para el aislamiento de edificios, medios de transporte, conductos o aparatos de conducción de aire.

Además, ciertas realizaciones de la divulgación se refieren a un método para la preparación de un prerreactivo de fenol-formaldehído-urea con bajo contenido de formaldehído libre, en el que el método comprende proporcionar un resol de fenol-formaldehído que tiene un contenido de formaldehído libre del 10 % en peso o menos, preferentemente del 6 % en peso o menos, también preferentemente de al menos el 1 % en peso, con respecto al contenido de peso seco del resol, poniendo en contacto el resol con una cantidad suficiente de urea, como para reducir el contenido de formaldehído libre en el prerreactivo al 0,9 % en peso o menos, preferentemente al 0,2 % en peso o menos, de acuerdo con la norma ISO 11402:2007 (método de KCN) y con respecto al contenido de peso seco del prerreactivo, y permitiendo que la mezcla de resol y urea reaccionen, preferentemente durante al menos 1 h, más preferentemente durante al menos 2 h. También preferentemente, la cantidad de urea en este método incorporado para la preparación de un prerreactivo es al menos del 5 % en peso, más preferentemente al menos del 10 % en peso, y preferentemente como máximo del 20 % en peso, con respecto al contenido en peso seco del prerreactivo. En estas realizaciones, el resol de fenol-formaldehído preferentemente está sustancialmente libre de compuestos nitrogenados (compuestos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno), en particular sustancialmente libre de un compuesto seleccionado entre urea, amoníaco, sales orgánicas o inorgánicas de amonio, alcanolaminas, alquilaminas y/o melamina.

Definiciones

Por sustancialmente libre, a lo largo de esta descripción, se entiende que la concentración del compuesto correspondiente en el resol, prerreactivo o aglutinante, es suficientemente baja como para ser despreciable. Sin embargo, en este contexto, debe entenderse que el compuesto en cuestión podría estar presente como trazas, por ejemplo, de contaminación cruzada no intencionada, preferentemente a una concentración del 0,1 % en peso en

relación con los pesos secos del resol, prerreactivo o aglutinante.

En el contexto de esta divulgación, el contenido de peso seco se define como la fracción en peso del residuo que queda después de secar 3 g de la composición acuosa (resol, prerreactivo o aglutinante) a 135 °C durante 1 hora en un horno ventilado, medido, por ejemplo, según la norma ISO 3251:2008.

El término aglutinante se refiere a la mezcla acuosa de componentes que se aplica a las fibras en la fabricación de productos de lana mineral y posteriormente se cura para producir la unión de las fibras en sus puntos de cruce por el aglutinante curado. El aglutinante habitualmente se prepara *in situ*, lo que significa que el aglutinante se prepara en la planta de producción de lana mineral, normalmente de forma continua, poco antes de su aplicación a las fibras.

Se entiende por curado que el material en cuestión experimenta una reacción de fraguado (reacción de endurecimiento o reticulación), por ejemplo, cuando se calienta a más de 100 °C en un horno de curado (termofraguado).

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

El resol acuoso de fenol-formaldehído adecuado para el método de la presente invención es un resol curable soluble en agua que tiene formaldehído libre, resol que se produce por metilación y condensación de un compuesto fenólico con formaldehído en presencia de un catalizador alcalino por métodos conocidos en la técnica. En resoles, la relación molar de fenol:formaldehído es <1. Los resoles de fenol-formaldehído son mezclas reactivas con grupos funcionales metilol, que experimentan una reacción de autocurado bajo la influencia de calor o ácidos. Por tanto, los resoles son termoendurecibles parcialmente reaccionados, también conocidos como resinas, prepolímeros o precondensados, estables a baja temperatura y pH alcalino, y que pueden condensarse adicionalmente a un termoendurecible en una reacción de curado mediante aplicación de calor y/o pH ácido. El experto en la materia es consciente de cómo se fabrica habitualmente dicho resol y reconoce cómo modificar las diferentes fases y parámetros de reacción para obtener las características descritas en las realizaciones preferidas de la invención. Dichos parámetros incluyen, por ejemplo, la relación molar de fenol:formaldehído, el tipo y cantidad de catalizador, y el tiempo y la temperatura de la reacción de condensación.

La relación molar de fenol:formaldehído para la preparación del resol del método de la invención está preferentemente en el intervalo de 1:2-1:6. El exceso estequiométrico de formaldehído asegura la formación predominante de especies de bajo peso molecular por metilolación y condensación, menor viscosidad de la solución y bajo contenido de fenol libre en el resol. El exceso molar de formaldehído también tiene la consecuencia de que el resol acuoso contiene formaldehído libre sin reaccionar después de la reacción.

Aunque en aras de la claridad en esta descripción, el resol adecuado se denomina resol de fenol-formaldehído, debe entenderse que no implica que el resol solo pueda comprender fenol y formaldehído no sustituidos como componentes. Otros componentes pueden estar presentes en el resol sin apartarse del alcance de la invención. Dichos componentes pueden ser, por ejemplo, derivados fenólicos sustituidos como alquifenoles, ésteres fenólicos o resorcinol y sus derivados, o compuestos relacionados con formaldehído como paraformaldehído o aldehídos superiores como butiraldehído, acroleína o glioxal. En la reacción pueden incluirse otros compuestos que tienen grupos hidroxilo o carboxi también se pueden hacer reaccionar con fenol y formaldehído, como carbohidratos o alcanolaminas, e incluso compuestos que tienen grupos funcionales diferentes de hidroxilo o carboxi, tales como hexametilentetramina. Sin embargo, se prefiere que la suma de los pesos de fenol y formaldehído no sustituidos en el resol totalice al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, del peso seco del resol.

En el método de la invención se utilizan resoles con bajo contenido de formaldehído libre, es decir, con un contenido de formaldehído libre del 10 % en peso o menos con respecto al contenido de peso seco del resol. Según la invención, el contenido de formaldehído libre en el resol es del 10 % en peso o menos, preferentemente del 6 % en peso o menos, más preferentemente al menos del 1 % en peso, con respecto al contenido de peso seco del resol, cuando se mide de acuerdo con el método ISO 9397:1995 (método del clorhidrato de hidroxilamina). Una ventaja central de usar resol con estos niveles de contenido de formaldehído libre en el método de la invención es que los productos de lana mineral obtenidos aplicando el método de estas realizaciones tienen un rendimiento mecánico satisfactorio y además tienen menores emisiones de formaldehído. En particular, un contenido de formaldehído libre suficientemente bajo en el resol permite la fabricación de productos de lana mineral con emisiones de formaldehído inferiores a 10 µg/m³, y más preferentemente inferiores a 8 µg/m³. Las emisiones de formaldehído de los productos de lana mineral se refieren a las emisiones cuando los productos se almacenan en una cámara de prueba con intercambio de aire y en condiciones controladas durante 28 días y, a continuación, la concentración de formaldehído en el aire de la cámara se mide de acuerdo con el método estándar ISO 16000-3:2011.

De acuerdo con el método de ciertas realizaciones, el resol de fenol-formaldehído preferido tiene un contenido en peso seco del 40-60 % en peso. El contenido de fenol libre sin reaccionar en el resol es preferentemente como máximo del 6 % en peso, más preferentemente como máximo del 2 % en peso, con respecto al contenido en peso seco del resol. La capacidad de dilución en agua del resol en agua desmineralizada a 20 °C es adecuadamente superior a 10 partes en peso (es decir, se pueden añadir al menos 10 g de agua a 1 g de resol antes de que

aparezca una turbidez permanente), preferentemente superior a 20 partes, y más preferentemente más de 50 partes. La viscosidad del resol es preferentemente como máximo de 50 mPa·s a 20 °C, más preferentemente como máximo de 30 mPa·s, cuando se mide para la solución acuosa resol con un contenido en peso seco del 45 % en peso. El pH de la solución resol es preferentemente superior a 8, más preferentemente superior a 8,5, e incluso más preferentemente superior a 8,9. El tiempo de gelificación de la fase B del resol oscila preferentemente de 2 a 15 minutos a 130 °C. Los métodos utilizados para determinar estos valores son conocidos por el experto y se explican brevemente con cierto nivel de detalle a continuación.

En realizaciones preferidas, el resol de fenol-formaldehído, antes de que se ponga en contacto con urea para formar el prerreactivo de fenol-formaldehído-urea, tiene una concentración total de nitrógeno inferior al 1,0 % en peso, preferentemente inferior al 0,6 % en peso, con respecto al contenido de peso seco del resol. Preferentemente, este resol está sustancialmente libre de compuestos nitrogenados (compuestos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno), en particular sustancialmente libres de un compuesto seleccionado entre urea, amoníaco, sales inorgánicas u orgánicas de amonio, alcanolaminas, alquilaminas y/o melamina.

El resol de fenol-formaldehído, según ciertas realizaciones de la invención, está sustancialmente libre de depuradores de formaldehído seleccionados del grupo de aminas, taninos, sales de sulfito y bisulfito, compuestos con grupos metileno activos, glicina, resorcinol y sus derivados, alcanolaminas y sus mezclas.

Los resoles con las propiedades descritas en las realizaciones preferidas del presente documento están disponibles en empresas de fabricación de resol, tales como Momentive Performance Materials o Prefere Resins.

El método de acuerdo con la invención comprende una etapa (etapa b)) de puesta en contacto del resol de fenol-formaldehído con una primera cantidad de urea (U1), y dejar reaccionar la mezcla de resol y urea, con el fin de preparar un prerreactivo de fenol-formaldehído-urea. La etapa de contacto se puede realizar añadiendo urea (tanto en forma sólida como líquida), normalmente con agitación eficaz, a la composición de resol acuoso. Después de que la urea y el resol se hayan puesto en contacto, se mezclan vigorosamente y se dejan reaccionar permitiendo que la mezcla produzca gases durante al menos 1 hora, preferentemente durante al menos 2 horas, ya sea en el mismo reactor utilizado para la preparación del resol, o en un recipiente aparte. La temperatura durante esta etapa b), incluidas las fases de contacto, mezcla y reacción que dan lugar a la formación del prerreactivo, oscila entre 10 y 100 °C, preferentemente entre 15 y 80 °C, preferentemente entre 18 y 70 °C, preferentemente entre 20 y 60 °C, preferentemente entre 30 y 50 °C, más preferentemente entre 35 y 45 °C. En una realización preferida, la temperatura en la etapa b) no excede de 70 °C, más preferentemente la temperatura en la etapa b) se encuentra entre 20-60 °C. Las temperaturas más altas dentro del rango de 10-100 °C dan lugar a acelerar la reacción de condensación, por lo que dicha reacción debe detenerse antes para evitar que la condensación avance más allá del punto deseado. En una realización preferida, el resol de fenol-formaldehído y la primera cantidad de urea (U1) se dejan reaccionar en la etapa b) del método de la invención durante al menos 1 hora a una temperatura de entre 10 y 60 °C para preparar el prerreactivo.

En realizaciones preferidas de la invención, la primera cantidad de urea (U1) que se pone en contacto con el resol de fenol-formaldehído en la etapa b) se selecciona para que sea suficiente para producir un prerreactivo de fenol-formaldehído-urea con un contenido de formaldehído libre del 0,9 % en peso o menos con respecto al contenido en peso seco del prerreactivo, preferentemente del 0,2 % en peso o menos, medido de acuerdo con la norma ISO 11402:2004 (método de KCN).

La primera cantidad de urea (U1) oscila preferentemente del 5 al 90 % en peso, preferentemente del 10 al 86 % en peso, preferentemente del 15 al 80 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, más preferentemente del 25 % en peso al 66 % en peso, con respecto a la cantidad total de urea (Ut).

Se han obtenido resultados particularmente buenos de estabilidad del prerreactivo, bajo contenido de prerreactivo de formaldehído libre y bajas emisiones de formaldehído cuando se usa un resol con un contenido de formaldehído libre de menos del 6 % en peso con respecto al contenido de peso seco del resol, en contacto con una primera cantidad de urea (U1) de al menos el 5 % en peso, más preferentemente al menos el 10 % en peso, más preferentemente al menos el 25 % en peso, más preferentemente al menos el 33 % en peso, más preferentemente al menos el 60 % en peso, con respecto a la cantidad total de urea (Ut).

En una etapa c) posterior, el prerreactivo de fenol-formaldehído-urea formado en la etapa b) se pone en contacto con una segunda cantidad de urea (U2) para producir una mezcla de prerreactivo y urea. El punto de inicio de esta etapa c) se separa en el tiempo del final de la etapa b), preferentemente al menos durante 24 horas, y más preferentemente al menos durante 72 horas. Esta etapa c) generalmente la realiza el fabricante de lana mineral en sus instalaciones, poco antes de que la mezcla de prerreactivo y urea se aplique a las fibras minerales en la fabricación de productos de lana mineral. En contraste con esto, la preparación del prerreactivo de fenol-formaldehído-urea normalmente la realizará el productor de resol, quien entrega el prerreactivo terminado al fabricante de lana mineral.

En la etapa c), el prerreactivo de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2) se pueden poner en

contacto y mezclar bien en un recipiente adaptado para este propósito, o como alternativa, y actualmente menos preferido, se puede hacer el contacto/mezcla continuamente "en línea" en la línea de fabricación de lana mineral, a medida que la mezcla se transporta a la estación de aplicación del aglutinante. La mezcla de prerreacción y segunda cantidad de urea (U2) se mantiene preferentemente a una temperatura inferior a 50 °C, preferentemente inferior a 40 °C, más preferentemente inferior a 30 °C en todo momento, y más preferentemente entre 20 y 25 °C hasta que se aplica sobre la superficie de las fibras minerales, para evitar el avance prematuro de la reacción de condensación.

El prerreactivo de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2) se ponen en contacto y se mezclan poco antes de que la mezcla resultante se aplique a la superficie de las fibras minerales, preferentemente menos de 48 h antes y más preferentemente menos de 24 h antes.

El método según la invención prevé la combinación de características de que la cantidad total de urea (Ut), es decir, la suma de la primera (U1) y segunda (U2) cantidades de urea utilizadas en las etapas b) y c), sea entre el 30 y 35 % en peso con respecto a la suma del contenido en peso seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad total de urea (Ut), y la segunda cantidad de urea (U2) usada en c) se encuentre entre el 20-35 % en peso de la cantidad total de urea (Ut). En otra realización, la cantidad total de urea (Ut) se encuentra entre el 42 y 50 % en peso con respecto a la suma del contenido en peso seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad total de urea (Ut), y la segunda cantidad de urea (U2) usada en c) se encuentra entre el 63 % y el 66 % en peso.

Los inventores descubrieron sorprendentemente que cuando se usa esta combinación de características, las emisiones de formaldehído de los productos de lana mineral fabricados se reducen significativamente en comparación con el caso en el que la misma cantidad total de urea solo se usa en la preparación del prerreactivo (sin adición de urea "fría").

Para fabricar productos de lana mineral de acuerdo con el método de la invención, en una etapa d) adicional, la mezcla de prerreacción de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2) de la etapa c) se aplica a la superficie de fibras minerales. La mezcla de prerreactivo y segunda cantidad de urea (U2) se aplica a las fibras como parte de un aglutinante. El aglutinante comprende opcionalmente aditivos empleados para ayudar en la fabricación de productos de lana mineral o para mejorar las propiedades del producto de lana mineral. El aglutinante es preferentemente una composición acuosa con un contenido no acuoso en el intervalo del 4 al 15 % en peso, con respecto al peso del aglutinante acuoso.

Los aditivos opcionales comprendidos en el aglutinante, además del prerreactivo de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2), están preferentemente en una concentración de más del 1 % en peso y menos del 30 % en peso con respecto al contenido no acuoso del aglutinante, más preferentemente en una concentración del 5 al 25 % en peso, más preferentemente en una concentración del 10 al 20 % en peso, incluso más preferentemente en una concentración del 15 al 18 % en peso. Los aditivos opcionales incluyen al menos un aditivo seleccionado de los siguientes grupos de sustancias: i) catalizadores de curado, tales como sulfato de amonio; ii) extensores de resina distintos de la urea, como carbohidratos; iii) agentes anti-polvo como aceite mineral; iv) promotores de la adhesión como silanos; y v) agentes repelentes de agua como siliconas, y más particularmente siliconas reactivas. Se prefiere en particular la inclusión de hasta un 10 % en peso de melazas y/o glucosa como extensor de resina.

En realizaciones preferidas, la mezcla de prerreactivo de fenol-formaldehído-urea y una segunda cantidad de urea (U2) se diluirá en gran medida con agua fresca o de proceso y, opcionalmente, se mezclará con los aditivos para preparar el aglutinante. Cuando no se utilizan aditivos, el aglutinante puede comprender solo la mezcla de prerreactivo y la segunda cantidad de urea (U2), preferentemente diluida con agua hasta la concentración deseada.

La concentración de los diferentes componentes en el aglutinante oscila preferentemente entre el 40-90 % en peso de resol de fenol-formaldehído, el 10-60 % en peso de urea total (suma de la primera (U1) y segunda (U2) cantidades de urea) y el 1-20 % en peso de aditivos, basado en el peso no acuoso del aglutinante.

En realizaciones preferidas, la mezcla del prerreactivo de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2) se aplica en forma atomizada a las fibras minerales finas individuales atenuadas que se producen mediante un fibrizador a partir de una mezcla mineral fundida caliente. La atomización se puede producir pulverizando boquillas o dispositivos similares orientados en una dirección de modo que la mezcla pulverizada se encuentre con la superficie de las fibras atenuadas. La mezcla entra en contacto con la superficie de las fibras minerales cuando aún están calientes. Las fibras impregnadas se recogen en un transportador foraminoso en una cámara de formación, donde se forma una estera primaria sin curar. En esta fase se evapora una parte significativa del agua contenida en el aglutinante.

A continuación, la estera primaria se densifica y se transporta mediante una serie de transportadores a un horno de curado calentado. A continuación, el aglutinante se cura a temperaturas superiores a 100 °C, preferentemente a una temperatura de entre 140 y 180 °C, más preferentemente entre 150 y 170 °C, incluso más preferentemente entre 155 y 165 °C. El tiempo de curado oscila preferentemente de 2 a 5 min. Posteriormente, la estera de lana mineral curada se recorta y se le da forma a sus dimensiones finales, opcionalmente se enrolla y se empaqueta.

En ciertas realizaciones, la mezcla de prerreactivo de fenol-formaldehído-urea y la segunda cantidad de urea (U2) se aplica como parte de un aglutinante a las fibras en una cantidad para producir un contenido de aglutinante sólido con respecto al peso de las fibras minerales en el producto final de lana mineral después de curar entre el 1,5 % en peso y el 15 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 12 % en peso, incluso más preferentemente entre el 5 y el 10 % en peso. La cantidad de aglutinante curado con respecto al peso de fibra mineral en el producto de lana mineral se mide como PPI (pérdida por ignición) de acuerdo con la norma ISO 29771:2008. Por lo tanto, en una realización preferida, el producto de lana mineral obtenido por el método de la invención tiene una PPI de entre el 1,5 % en peso y el 15 % en peso.

Se ha encontrado que cuando el resol de fenol-formaldehído tiene un contenido de formaldehído libre inferior al 6 % en peso con respecto al contenido en peso seco del resol, la segunda cantidad de urea (U2) oscila del 20 al 35 % en peso con respecto a la cantidad total de urea (Ut); y la cantidad total de urea (Ut) suma del 30 al 35 % en peso con respecto a la suma del peso seco del resol y la cantidad de peso total de urea (Ut), o cuando la segunda cantidad de urea (U2) oscila del 63 al 66 % en peso con respecto a la cantidad total de urea (Ut); y la cantidad total de urea (Ut) suma del 42 al 50 % en peso con respecto a la suma del peso seco del resol y la cantidad de peso total de urea (Ut), y sin necesidad de utilizar más eliminadores de formaldehído, los productos de lana mineral fabricados de acuerdo con esta realización del método de la invención, sorprendentemente presentan emisiones de formaldehído inferiores a 10 µg/m³, e incluso inferiores a 8 µg/m³, cuando se miden de acuerdo con la norma ISO 16000-3: 2011. Por lo tanto, en un aspecto, la presente invención se refiere a un producto de lana mineral con emisiones de formaldehído inferiores a 10 µg/m³ obtenido por el método de la invención, preferentemente con emisiones de formaldehído inferiores a 8 µg/m³ cuando se mide de acuerdo con ISO. 16000-3:2011. En una realización preferida, el producto de lana mineral obtenido mediante el método de la invención tiene además una PPI de entre el 1,5 % en peso y el 15 % en peso. El producto de lana mineral obtenido por el método de la invención presenta un comportamiento no ácido en términos de pH, es decir, cuando dicho producto mineral está en contacto con agua, dicha agua no adquiere un pH ácido.

Métodos de prueba

El contenido de formaldehído libre del resol se mide, por ejemplo, según la norma internacional ISO 9397:1995, utilizando el procedimiento de clorhidrato de hidroxilamina. Este método implica el siguiente principio general: el formaldehído presente en el resol se convierte en la oxima con clorhidrato de hidroxilamina. A continuación, el ácido clorhídrico formado durante esta reacción se determina por retro-titulación potenciométrica, utilizando una solución de hidróxido de sodio. A continuación, se calcula el contenido de formaldehído libre del resol con respecto a su contenido seco a partir de la cantidad de hidróxido de sodio.

El contenido de formaldehído libre del prerreactivo de fenol-formaldehído-urea se mide de acuerdo con la norma ISO 11402:2004, utilizando el método de KCN. Los métodos alternativos para medir el contenido de formaldehído libre son HPLC o RMN.

El contenido de fenol libre o sin reaccionar del resol se mide, por ejemplo, de acuerdo con la norma internacional ISO 8974:2002. Esta norma internacional determina el contenido de fenol libre por cromatografía de gases usando una cantidad pesada de patrón interno que se añade a la porción de prueba o usando una solución madre de patrón interno. El patrón interno utilizado es 1-octanol. A continuación, se calcula el contenido de fenol libre del resol con respecto a su contenido de peso seco.

El contenido de nitrógeno en el resol de fenol-formaldehído se mide, por ejemplo, con el método de Kjeldahl.

La capacidad de dilución (o miscibilidad) del agua-resol se mide con agua desmineralizada y a 20 °C según el método de la norma internacional ISO 8989:1995. La capacidad de dilución del resol es una medida de la masa de agua desmineralizada con respecto a la masa de resol acuoso que da como resultado una turbidez permanente en el resol líquido. Este método implica añadir agua al resol hasta que la turbidez persista durante un mínimo de 30 segundos después de la agitación.

La viscosidad del resol se mide a 20 °C usando un viscosímetro Brookfield, por ejemplo con el husillo 1 y a 60 rpm. La viscosidad a la que se hace referencia en la presente invención se basa en un resol acuoso que tiene un contenido de peso seco del 45 % en peso.

El tiempo de gelificación de la fase B del resol se mide a 130 °C de acuerdo con la norma internacional ISO 8987:2005.

El contenido de aglutinante curado en el producto de lana mineral (PPI) se mide de acuerdo con la norma internacional ISO 29771:2008.

La cantidad de emisiones de formaldehído de los productos de lana mineral se mide a partir de muestras recién fabricadas, por ejemplo, de acuerdo con la norma ISO 16000-3:2011. El método consiste en colocar las muestras frescas en una cámara de vidrio climatizada de 212 l equipada con un ventilador y ajustada a una temperatura de 23

$\pm 1^\circ\text{C}$, una humedad relativa del $50 \pm 5\%$, un flujo de aire de $0,2 \pm 0,1\text{ m/s}$ y una tasa de intercambio de aire de $0,5\text{ h}^{-1} \pm 5\%$ durante 28 días. Otros ajustes son el factor de carga de 1 m^2 de superficie de muestra por m^3 de volumen de la cámara de prueba y una tasa de intercambio de aire por área específica de $0,5\text{ m}^3/\text{m}^2\text{ h}$. El formaldehído emitido se determina en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a partir de muestras de aire en el aire de la cámara tomadas a cartuchos adsorbentes recubiertos con 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) en el momento de la medición (después de 28 días en este caso) y las hidrazonas formadas se analizan posteriormente mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección por absorción ultravioleta.

Ejemplos:

Se empleó un resol de fenol-formaldehído caracterizado por tener un pH de 9,6, una viscosidad de $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$, una capacidad de dilución en agua desmineralizada >50 , un tiempo de gelificación en la fase B de 3 min, y un contenido de peso seco del 45 % en peso, suministrado por un proveedor comercial para la fabricación de productos de lana de vidrio. Este resol se caracterizó además por un contenido de fenol por debajo del 2 % en peso, un contenido de nitrógeno $<0,6\%$ en peso y un contenido de formaldehído libre del 6 % en peso, todo % en peso basado en el contenido en peso seco del resol.

En los ejemplos de la invención, se añadieron dos cantidades de urea U1 y U2 al resol de fenol-formaldehído en dos etapas separadas. La primera cantidad de U1 se utilizó para preparar un prerreactivo de fenol-formaldehído-urea, y se añadió al mismo reactor donde se había preparado el resol, una vez inactivada la reacción de condensación. Se dejó reaccionar la mezcla durante varias horas en el mismo reactor. Una semana más tarde, se añadió la segunda cantidad de urea U2 al prerreactivo y se mezcló con agitación a aproximadamente 25°C durante 1 hora, antes de emplearse para la fabricación de productos de lana de vidrio.

Se preparó una mezcla de aglutinante mezclando la mezcla resultante del prerreactivo y la segunda cantidad de urea U2, con agua, sulfato de amonio, aceite mineral y aminopropiltrimetoxisilano. El aglutinante se aplicó a la superficie de las fibras de lana de vidrio, en forma de pequeñas gotas, mediante anillos de pulverización, mientras las fibras de un fibrizador de disco, atenuadas por sopladores de aire caliente, caían sobre una cinta transportadora foraminosa. Las fibras de vidrio que llevan el aglutinante se recogieron en forma de estera sin curar, se densificaron y se transportaron a un horno de curado, donde el aglutinante se calentó a una temperatura de entre $140\text{--}180^\circ\text{C}$ durante 3-5 minutos para producir su curado. Después del curado, la estera de lana de vidrio producida tenía una densidad de $29,5\text{ kg}/\text{m}^3$ y un espesor de 100 mm. El contenido de aglutinante curado medido como PPI fue del 6,5 % en peso con respecto al peso de las fibras.

En el ejemplo comparativo, se repitió el mismo procedimiento, excepto por que toda la urea se añadió sin dividir, en una sola etapa, para la formación del prerreactivo, y por que posteriormente no se añadió urea al prerreactivo.

La Tabla 1 muestra las cantidades de urea U1 y U2 como porcentajes en peso con respecto a la cantidad total de urea, en los ejemplos inventivos y comparativos, así como los resultados obtenidos de las emisiones de formaldehído después de 28 días de los productos de lana de vidrio fabricados.

Tabla 1

	Urea Total	U1 Primera cantidad de urea (% en peso de Ut)	U2 Segunda cantidad de urea (% en peso de Ut)	Emisiones de formaldehído ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
* Ejemplo 1 PFU30 + U15	45 %	66 %	33 %	7
Ejemplo 2 PFU25 + U10	35 %	71 %	29 %	7
Ejemplo 3: PFU15 + U30	45 %	33 %	66 %	6
Ejemplo 4: PFU20 + U10	30 %	66 %	33 %	9
Ejemplo comparativo (PFU30)	30 %	100 %	0 %	12

* El Ejemplo 1 es un ejemplo de referencia, que no forma parte de la invención reivindicada.

El prerreactivo de fenol-formaldehído-urea de los ejemplos 1 a 4 tenía un contenido de formaldehído libre de $<0,2\%$ en peso con respecto al peso seco del prerreactivo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de lana mineral que comprende las etapas de:

- 5 a) proporcionar un resol acuoso de fenol-formaldehído con formaldehído libre,
 b) preparar un prerreactivo de fenol-formaldehído-urea poniendo en contacto el resol con una primera cantidad de urea (U1) y dejar reaccionar la mezcla;
 c) poner en contacto el prerreactivo con una segunda cantidad de urea (U2),
 10 d) aplicar la mezcla resultante del prerreactivo y la segunda cantidad de urea (U2), como parte de un aglutinante, opcionalmente con aditivos, a la superficie de las fibras minerales; y e) curar el aglutinante sobre la superficie de las fibras minerales;

en el que:

- 15 el resol de fenol-formaldehído en la etapa a) tiene un contenido de formaldehído libre, determinado según la norma ISO 9397:1995, de como máximo del 10 % en peso con respecto al contenido de peso seco del resol;
 la cantidad total de urea (Ut) utilizada en las etapas b) y c) se encuentra entre el 30 y el 35 % en peso con respecto a la suma del contenido en peso seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad total de urea (Ut), y
 20 la segunda cantidad de urea (U2) usada en c) se encuentra entre el 20 y el 35 % en peso de la cantidad total de urea (Ut) o en el que la cantidad total de urea (Ut) usada en las etapas b) y c) se encuentra entre el 42 y el 50 % en peso con respecto a la suma del contenido en peso seco del resol de fenol-formaldehído y la cantidad total de urea (Ut) y la segunda cantidad de urea (U2) usada en c) se encuentra entre el 63 % y el 66 % en peso de la cantidad total de urea.
- 25 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el resol de fenol-formaldehído en la etapa a) tiene un contenido de formaldehído libre como máximo del 6 % en peso con respecto al contenido en peso seco del resol.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el resol de fenol-formaldehído tiene una capacidad de dilución en agua a 20 °C superior a 10 partes en peso, una viscosidad como máximo de 50 mPa·s a 20 °C y un
 30 contenido en peso seco del 45 % en peso, un pH superior a 8 y un tiempo de gelificación en la fase B que oscila entre 2 y 15 minutos a 130 °C.
4. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que en la etapa b), el resol de fenol-formaldehído y la primera cantidad de urea (U1) se dejan reaccionar durante al menos 1 hora, preferentemente a
 35 una temperatura de entre 10 y 60 °C para preparar el prerreactivo.
5. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que en la etapa c), la segunda cantidad de urea (U2) se añade al prerreactivo al menos 24 horas, preferentemente al menos 72 horas, después de que se haya formado el prerreactivo.
- 40 6. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el prerreactivo y la segunda cantidad de urea (U2) se ponen en contacto en la etapa c) menos de 48 horas antes de que esta mezcla se aplique a la superficie de las fibras en la etapa d).
- 45 7. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que en la etapa d), la mezcla de prerreactivo y segunda cantidad de urea (U2) se aplica a las fibras minerales como parte de un aglutinante que comprende aditivos en una concentración del 1 al 30 % en peso con respecto al contenido no acuoso del aglutinante.
8. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la primera cantidad de urea (U1) en la etapa
 50 b) se selecciona para producir un prerreactivo con un contenido de formaldehído libre del 0,9 % en peso o menos, preferentemente del 0,2 % en peso o menos, con respecto al contenido de peso seco del prerreactivo.
9. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el resol de fenol-formaldehído en la etapa a) tiene una concentración total de nitrógeno inferior al 1,0 % en peso, preferentemente inferior al 0,6 % en peso, con
 55 respecto al contenido en peso seco del resol.
10. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el resol de fenol-formaldehído en la etapa b) está sustancialmente libre de depuradores de formaldehído seleccionados del grupo de aminas, taninos, sales de sulfito y bisulfito, compuestos con grupos activos metileno, glicina, resorcinol y sus derivados, alcanolaminas y sus
 60 mezclas.