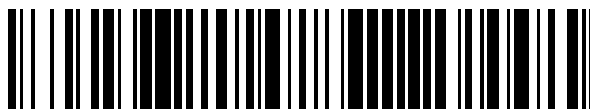


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 097**

51 Int. Cl.:

D04H 1/64 (2012.01)
C08B 37/00 (2006.01)
C08L 5/00 (2006.01)
C03C 25/32 (2008.01)
B27N 3/00 (2006.01)
C08G 14/14 (2006.01)
C08L 97/02 (2006.01)
C09J 101/00 (2006.01)
C09J 105/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2010** **PCT/US2010/044670**
87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2011** **WO11022226**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2010** **E 10749704 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018** **EP 2467522**

54 Título: **Compuesto celulósico**

30 Prioridad:

19.08.2009 US 543625

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

25.09.2018

73 Titular/es:

JOHNS MANVILLE (100.0%)
717 17th Street
Denver CO 80202

72 Inventor/es:

SHOOSHTARI, KIARASH, ALAVI;
MIELE, PHILIP, FRANCIS y
ASRAR, JAWED

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 683 097 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

Compuesto celulósico

Antecedentes

5 El asunto de la invención se refiere a un compuesto celulósico que usa una composición aglutinante mejorada. Más específicamente, la invención se refiere a un compuesto celulósico que emplea como aglutinante una composición curable mejorada que comprende una mezcla de un aldehído o cetona con una sal de amina de un ácido inorgánico. Tras el curado, se forma una composición polimérica insoluble en agua.

10 Los productos de madera compuesta que se preparan a partir de diversos materiales lignocelulósicos (por ejemplo, madera) se conocen desde hace siglos, aunque la producción industrial comenzó hace apenas un siglo. Entre otras cosas, estos productos ofrecen un costo relativamente bajo y una relación entre resistencia y peso razonablemente alta. En consecuencia, se utilizan en una serie de capacidades que incluyen construcción interior y exterior, muebles e incluso aplicaciones marinas. Existen varios productos de madera compuesta distintos, que incluye madera contrachapada, tableros de fibra orientada, tableros de partículas y tableros de fibra de densidad media (MDF).

15 Un tipo de artículo compuesto moldeado es un compuesto celulósico (o leñoso) que incluye tableros artificiales de láminas de madera unidas y/o materiales lignocelulósicos, comúnmente denominados en la técnica por los siguientes términos de ejemplos: tableros de fibra tales como tableros duros, tableros de fibra de densidad media y tableros blandos; tableros de partículas tales como tableros de partículas, tableros de cartón prensado, tableros aglomerados, tableros de partículas, tableros de fibras y tableros de obleas. Los compuestos de madera también incluyen tableros artificiales que comprenden combinaciones de estos materiales. Estos compuestos de madera se pueden utilizar como
20 columnas, suelos, techos, paredes, puertas, revestimientos y escaleras en la construcción de casas, oficinas y otros tipos de edificios, así como componentes de muebles, tales como sillas, mesas, mostradores, armarios, y puertas de armarios, por ejemplo.

25 En la técnica se conocen muchos métodos diferentes de fabricación de materiales compuestos de madera tales como, por ejemplo, los descritos en la patente de EEUU nº 6.841.231. Los principales procesos para la fabricación de tableros de fibra incluyen: (a) procesos de fieltro húmedo/prensado en húmedo o "húmedos"; (b) procesos de fieltro seco/prensado en seco o "secos"; y, (c) procesos de fieltro húmedo/prensado en seco o "húmedo-seco". Las resinas aglutinantes sintéticas, tales como resinas amino, resinas de urea-formaldehído, resinas de fenol-formaldehído o resinas de fenol-formaldehído modificadas, se usan a menudo como aglutinantes en estos procesos. Otros aglutinantes incluyen, pero no están limitados, almidones, asfalto y gomas.

30 Productos tales como tableros de partículas y MDF se preparan típicamente a partir de una composición de resina adhesiva y materiales lignocelulósicos triturados tales como copos de madera o fibras de madera. La fabricación de tableros de partículas y MDF comienza con la reducción de las partículas de madera a un tamaño de partícula o una fibra, que ocasionalmente se denominará en la presente memoria como una composición. Esta composición se mezcla a continuación con una resina adhesiva y se transporta a un dispositivo de formado, que conforma la mezcla en una esterilla. La esterilla se carga luego en una prensa calentada que da forma y presuriza la esterilla al grosor deseado.
35 La presión y el calor juntos actúan para curar la resina, que une la mezcla en un panel o tablero. El rendimiento de unión se ve afectado, entre otros factores, por la cantidad y el tipo de resina, el tiempo de curado y la presión de curado.

40 En la patente de EEUU nº 7.217.458, se tratan los tableros OSB. La tabla de fibras orientadas ("OSB") está disponible comercialmente. El material OSB generalmente está formado por múltiples capas de "escamas" o "hebras" de madera unidas mediante un aglutinante de resina bajo calor y compresión para proporcionar una estructura de junta unitaria. Los copos se hacen cortando troncos en láminas finas con un filo de cuchillo orientado en paralelo a la longitud de un tronco descortezado. Las escamas cortadas se rompen en hebras estrechas que generalmente tienen longitudes orientadas paralelas al grano de la madera que son más grandes que las hebras anchas.

45 En una fabricación común de tableros de fibras orientadas, los copos generalmente se secan primero para eliminar el agua, y luego se recubren en una mezcladora con una capa delgada de aglutinante y agente de encolado. Los copos recubiertos se extienden entonces sobre una cinta transportadora para proporcionar una chapa o capa superficial que tiene escamas orientadas generalmente en línea con la cinta transportadora, luego se depositan una o más capas que formarán una capa interior o capas de la placa acabada en la capa de la superficie de modo que una o más capas se
50 oriente(n) generalmente perpendicular a la cinta transportadora. Después, otra capa de superficie que tiene escamas orientadas generalmente en línea con la cinta transportadora se deposita sobre la o las capas interpuestas que tienen escamas orientadas generalmente perpendiculares a la cinta transportadora. La estructura que resulta incluye capas que tienen escamas orientadas generalmente perpendiculares a una capa contigua en la misma, tal como para cada capa superficial y la capa interior contigua. Las capas de "hilos" o "copos" orientados finalmente se exponen al calor y
55 la presión para unir los hilos y el aglutinante para formar una estructura de tablero consolidado. También se conocen otras variaciones en este esquema básico de fabricación. El producto resultante se corta a medida y se envía. Típicamente, la resina y el agente de encolado comprenden menos del 10% en peso del tablero de fibras orientadas.

Los sistemas de resinas predominantes en la industria de la madera compuesta son resinas de urea formaldehído (UF) y fenol formaldehído (PF). Aunque estas resinas a base de formaldehído funcionan de forma consistente, las propiedades físicas de los productos de madera compuestos preparados con resinas a base de formaldehído a menudo son insatisfactorias. Por ejemplo, la resistencia de adhesión interna de los productos de madera compuestos a menudo los hace inadecuados para ciertas aplicaciones exigentes. Además, tales productos son comúnmente susceptibles de hincharse significativamente al exponerse a humedad. Como consecuencia de estos y otros factores, los productos de madera compuesta preparados con resinas UF y PF son a menudo menos robustos de lo deseado.

En la actualidad, se están investigando alternativas a las resinas basadas en formaldehído. Véase, por ejemplo, la patente de EEUU número 6.822.042. Las alternativas potencialmente atractivas incluyen sistemas de resina que emplean isocianatos. Se ha demostrado que dichos sistemas de resina imparten propiedades físicas marcadamente mejoradas a los productos de madera compuesta. Por ejemplo, las resinas concentradas basadas en isocianato aumentan la fuerza de adhesión y, por lo tanto, ofrecen un producto de madera compuesto más robusto y duradero. Desafortunadamente, las resinas basadas en isocianato también tienen varios inconvenientes conocidos que han limitado su utilidad comercial. Primero, los isocianatos son relativamente caros en comparación con otros materiales de resina. En consecuencia, las resinas concentradas basadas en isocianato son antieconómicas en comparación con las resinas tradicionales basadas en formaldehído. En segundo lugar, a diferencia de las resinas UF y PF, los isocianatos son altamente reactivos con el agua. En consecuencia, los isocianatos reaccionan rápidamente con cualquier agua presente en la pasta de madera o en la propia resina. Esto limita tanto la vida útil de la resina como los materiales lignocelulósicos con los que se puede usar. En tercer lugar, los isocianatos son tóxicos y su uso crea preocupaciones ambientales, de salud e higiene industrial. Por lo tanto, las consideraciones de seguridad del proceso influyen contra el uso de resinas concentradas basadas en isocianato.

Por consiguiente, en un aspecto la presente invención proporciona un nuevo compuesto celulósico que comprende un único aglutinante libre de formaldehído.

Otro aspecto de la invención proporciona un nuevo compuesto celulósico con un aglutinante que proporciona la posibilidad de un menor uso de aglutinante, la posibilidad de un consumo de energía total menor, una mayor sostenibilidad de las materias primas utilizadas en la formación del aglutinante, una reducción considerable en el uso de ingredientes a base de petróleo y economía global mejorada.

Aún otro aspecto más de la presente invención es proporcionar un compuesto celulósico que emplea un aglutinante único que tiene factores económicos mejorados, factores de salud, seguridad y medioambiente mejorados al eliminar formaldehído e isocianato, a la vez que también disfruta de propiedades físicas mejoradas.

Estos y otros aspectos de la presente invención serán evidentes para el experto en la técnica tras una revisión de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas a la misma.

Compendio de la invención

Se proporciona un compuesto celulósico reivindicado en la reivindicación 1. El ácido preferido es ácido fosfórico. Esta composición después del curado es capaz de formar un aglutinante insoluble en agua.

También se proporciona en la reivindicación 7 un proceso para preparar el compuesto celulósico de la reivindicación 1. La composición se cura mientras está presente en mezcla con el material celulósico para formar un aglutinante insoluble en agua.

Descripción detallada de realizaciones preferentes.

El compuesto celulósico está compuesto de material celulósico y un aglutinante. El material celulósico puede derivar de cualquier fuente celulósica sintética o natural tal como madera o plantas. Se prefiere que se use un material celulósico de madera para preparar un tablero de partículas o un tablero de fibras orientadas.

Las fibras celulósicas tales como, por ejemplo, las fibras de madera se preparan mediante la fibrización de material de viruta de madera en un refinador presurizado, un refinador atmosférico, un refinador mecánico y/o un refinador termoquímico. Generalmente, en un proceso en húmedo, las fibras celulósicas se mezclan en un recipiente con grandes cantidades de agua para formar una pasta. La pasta preferiblemente tiene suficiente contenido de agua para suspender la mayoría de las fibras de madera y preferiblemente tiene un contenido de agua de al menos 95 por ciento en peso (% en peso). El agua se usa para distribuir el aglutinante de resina sintética sobre las fibras de madera. Esta mezcla se deposita sobre un miembro de soporte permeable al agua, tal como una pantalla fina o un alambre de Fourdrinier, y se precomprime, por lo que se elimina gran parte del agua para dejar una estera húmeda de material celulósico que tiene, por ejemplo, un contenido de humedad de al menos aproximadamente 50% en peso basado en el peso del material celulósico seco. La estera húmeda se transfiere a una prensa y se consolida bajo calor y presión para formar el compuesto de madera moldeada.

También se puede utilizar un proceso de formado húmedo-seco para producir compuestos de madera. Preferiblemente, un proceso de secado en húmedo-seco comienza mezclando material celulósico (por ejemplo, fibras de madera) en un recipiente con una gran cantidad de agua. Esta pasta se mezcla luego con un aglutinante de resina.

Después la mezcla se deposita en un miembro de soporte permeable al agua, donde se elimina un gran porcentaje (por ejemplo, 50% en peso o más) del agua, dejando así una estera húmeda de material celulósico que tiene un contenido de agua de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 60% en peso, por ejemplo. Esta estera húmeda se transfiere a una zona donde gran parte del agua restante se elimina por evaporación por calor para formar una estera seca. La estera seca tiene preferiblemente un contenido de humedad de aproximadamente 10% en peso o menos. La estera seca se puede terminar en este punto o se transfiere a una prensa y se consolida bajo calor y presión para formar un compuesto de madera de mayor densidad que puede ser una placa plana o un producto moldeado, por ejemplo. El producto se puede moldear en diversas formas o geometrías dependiendo del uso previsto.

En un proceso de formado en seco, las fibras celulósicas se transportan generalmente en una corriente gaseosa o por medios mecánicos. Por ejemplo, las fibras suministradas desde un aparato de fibrización (por ejemplo, un refinador presurizado) se pueden recubrir con la composición de aglutinante en un procedimiento de combinación de línea de soplo, en el que la resina se mezcla con la fibra con la ayuda de la turbulencia de aire. Después de eso, las fibras recubiertas de resina de la línea de soplo se pueden formar aleatoriamente en una esterilla soplando con aire las fibras sobre un miembro de soporte. Opcionalmente, las fibras, ya sea antes o después de la formación de la estera, se pueden someter a secado previo a la prensa, por ejemplo en un secador similar a un tubo. La esterilla formada, que tiene típicamente un contenido de humedad de menos de aproximadamente 10% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 10% en peso, luego se presiona bajo calor y presión para curar la resina termoendurecible y comprimir la estera en una estructura integral consolidada.

Como una alternativa al prensado convencional, el prensado por inyección de vapor es una etapa de consolidación que se puede usar, por ejemplo, bajo ciertas circunstancias en la producción en el proceso seco y húmedo-seco de compuestos de celulosa consolidados. En el prensado por inyección de vapor, el vapor se inyecta a través de las placas perforadas de la prensa de calentamiento, dentro, a través y luego fuera de una estera que incluye la resina sintética y el material de relleno. El vapor se condensa en las superficies del relleno y calienta la estera. El calor transferido por el vapor a la estera, así como el calor transferido desde los platos de la prensa a la estera hacen que la resina se cure.

El aglutinante de la presente invención, que se emplea en la fabricación del compuesto celulósico comprende está compuesto por el aglutinante definido en la reivindicación 1.

La sal es una sal de amina de un ácido inorgánico en el que la amina se define en la reivindicación 1. Se puede usar cualquier ácido inorgánico adecuado. Los ácidos pueden ser ácidos oxigenados o ácidos no oxigenados. Los ejemplos de ácidos oxigenados adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido bórico, ácido clorhídrico y ácido clorato. Los ejemplos de ácidos no oxigenados incluyen, pero no se limitan a, ácido clorhídrico, sulfuro de hidrógeno y fosfina. El ácido fosfórico es el más preferido.

La sal se puede preparar usando cualquier técnica convencional para crear sales de ácidos inorgánicos según se define en la reivindicación 1. También se prefieren las sales de ácido de amina, obteniéndose tales sales haciendo reaccionar la amina seleccionada con el ácido en agua. Esta es una reacción muy simple y directa. La relación molar entre la funcionalidad ácida y la funcionalidad amina puede variar, y generalmente es de 1:25 a 25:1. Más preferida es una relación de 1:5 a 5:1, siendo la relación más preferente aproximadamente 1:2 a 2:1.

Aminas o aminas cicloalifáticas según se definen en la reivindicación 1. Las aminas pueden ser lineales o ramificadas. La funcionalidad de amina funcional es la que tiene al menos un grupo amino primario o secundario. Las aminas pueden incluir otras funcionalidades y enlaces tales como alcoholes, tioles, ésteres, amidas, éteres y otros. Las aminas representativas que son adecuadas para su uso en una realización de este tipo incluyen 1,2-dietilamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, α , α' -diaminoxileno y mezclas de estos. Las diaminas preferidas para usar en esta realización de la invención son 1,4-butanodiamina y 1,6-hexanodiamina. También se pueden usar aminoácidos naturales y sintéticos como lisina, arginina, histidina, etc.

A la disolución de la sal de amina del ácido inorgánico se añade el aldehído. Debido a su mayor reactividad, los aldehídos son preferidos a las cetonas. La composición comprende la sal de amina de un ácido inorgánico según se define en la reivindicación 1. Existe una pequeña cantidad de reacción dentro de la composición entre los componentes. Sin embargo, la reacción se completa durante la etapa de curado, seguida de la reacción de reticulación del curado.

Se usan reductores de monodíacidos y polisacáridos tales como fructosa, glucosa, maltosa, celobiosa, etc., siendo preferentes monosacáridos reductores tal como glucosa.

El aldehído reacciona con la sal de amina del ácido inorgánico. La cantidad de aldehído añadido es generalmente tal que la relación molar de ácido en la amida de amida o amonio intermedia a carbonilo es de 1:50 a 50:1. Una relación de 1:20 a 20:1 es más preferida, siendo la más preferida una relación de 1:10 a 10:1.

La composición cuando se mezcla con el material celulósico puede incluir indicadores de adhesión, eliminadores de oxígeno, solventes, emulsionantes, pigmentos, rellenos, adyuvantes anti-migración, adyuvantes coalescentes,

agentes humectantes, biocidas, plastificantes, organosilanos, agentes antiespumantes, colorantes, ceras, agentes de suspensión, antioxidantes, catalizadores de reticulación, reticuladores secundarios y combinaciones de estos.

5 A continuación, la composición experimenta un curado en el que se forma un aglutinante fuerte. Tal curado puede realizarse por calentamiento. Las temperaturas elevadas de curado en el intervalo de 100 a 300°C generalmente son aceptables. Los resultados de curado satisfactorios se logran calentando en un horno de aire a 200°C durante aproximadamente 20 minutos. El curado se puede dar durante la formación del compuesto, por ejemplo, cuando se elimina el agua del compuesto.

10 La presente invención proporciona una ruta sin formaldehído para formar un producto compuesto exento de formaldehído firmemente unido. La composición aglutinante de la presente invención también proporciona una economía global mejorada. El aglutinante tiene la ventaja de ser más resistente y de ofrecer menores cantidades de contenido orgánico relativo durante el curado, lo que garantiza un lugar de trabajo y un entorno más seguros. También se considera que el tiempo de curado del aglutinante es mucho más rápido y, por lo tanto, favorece la economía y reduce la huella de carbono. El aglutinante también contiene un alto nivel de materias primas sostenibles, lo que reduce aún más la dependencia de las fuentes basadas en fósiles para la resina.

15 Los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar ejemplos específicos de la presente invención. En cada caso, el sustrato de placa de vidrio delgado que recibe el recubrimiento puede reemplazarse por una mezcla celulósica. Mezclando el aglutinante usado en los ejemplos con material celulósico, ya sea fibroso, astillas de madera o una combinación, se puede obtener un compuesto celulósico mejorado. Sin embargo, debe entenderse que la invención no está limitada a los detalles específicos expuestos en los ejemplos.

20 Formación de sal de amina de intermediarios de ácido inorgánico:

A 1.160 g de 1,6-hexanodiamina (HMDA) disuelto en 2.140 g de agua, se añadió 980 g de ácido fosfórico lentamente y la disolución se agitó durante 10 min. El intermediario se denominó HP1/1.

25 Se formó otro intermediario disolviendo 1.160 g de HMDA en 3.120 g de agua. A continuación, se añadió lentamente 1.960 g de ácido fosfórico y la disolución se agitó durante 10 minutos. Esta disolución intermediaria se denominó HP1/2.

Estos productos intermediarios se utilizaron para preparar las siguientes resinas con glucosa.

Ejemplo 1

30 A 42,8 g de disolución de intermediario HP1/1 se añadió de dextrosa anhidra y agua. La masa de agua añadida se eligió para que fuera igual a la dextrosa correspondiente. La masa de dextrosa (y agua correspondiente) utilizada fue 72 g, 108 g, 144 g, 180 g, 216 g, 252 g, 288, 324, 360 g y 396 g. Las diversas disoluciones se agitaron a temperatura ambiente durante 10 minutos. Las disoluciones se aplicaron como una película delgada sobre un vidrio y un panel A1, se secaron en un horno a 100°C durante 5 minutos y se curaron a 200°C durante 20 minutos. Cada disolución dio un polímero marrón curado que era duro e insoluble en agua y disolventes.

Ejemplo 2

35 A 62,4 g de disolución de intermediario HP1/2, se añadió dextrosa anhidra y agua. La masa de agua añadida se eligió para que fuera igual a la dextrosa correspondiente. La masa de dextrosa (y agua correspondiente) utilizada fue 72 g, 108 g, 144 g, 180 g, 216 g, 252 g, 288, 324, 360 g y 396 g. Las diversas disoluciones se agitaron a temperatura ambiente durante 10 minutos. Las disoluciones se aplicaron como una película delgada sobre un vidrio y un panel A1, se secaron en un horno a 100°C durante 5 minutos y se curaron a 200°C durante 20 minutos. Cada disolución dio un polímero marrón curado que era duro e insoluble en agua y disolventes.

Ejemplo 3

Los ejemplos 1-2 se repitieron en presencia de 5% en peso de sulfato de amonio. Los polímeros se volvieron insolubles en agua en menos de 10 minutos.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto celulósico que comprende material celulósico y un aglutinante que comprende un aldehído y una sal de amina de un ácido inorgánico, en donde
 - (i) el aldehído es un mono-, di- o polisacárido reductor y
 - (ii) la amina es una diamina alifática o cicloalifática que tiene al menos un grupo amino primario.
2. El compuesto de la reivindicación 1, en donde el ácido es ácido fosfórico.
3. El compuesto de la reivindicación 1, en el que dicha amina se selecciona del grupo que consiste en etilendiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina y mezclas de los mismos.
4. El compuesto de la reivindicación 1, donde el ácido es un ácido oxigenado seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido bórico, ácido hipoclorítico y ácido clorato.
5. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el ácido es un ácido no oxigenado seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, sulfuro de hidrógeno y fosfina.
6. El compuesto de la reivindicación 1, en donde el aldehído es glucosa.
7. Un procedimiento para preparar un compuesto celulósico que comprende mezclar una composición que comprende un aldehído y una sal de amina de un ácido inorgánico, en el que
 - (i) el aldehído es un mono-, di- o polisacárido reductor y (ii) la amina es una diamina alifática o cicloalifática que tiene al menos un grupo amina primaria, con material celulósico y a continuación curar dicha composición mientras está presente en mezcla con el material celulósico.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicha amina se selecciona del grupo que consiste en 1,2-dietilamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexandiamina, y mezclas de estos.
9. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el ácido es ácido fosfórico.
10. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el compuesto es un OSB, es decir, un producto de panel de fibra orientada.
11. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el compuesto es un tablero de partículas.