(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 999 344**

(51) Int. Cl.:

C09J 189/00 (2006.01)
C09J 197/00 (2006.01)
C09J 199/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2022 PCT/EP2022/054449**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2022 WO22180058**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2022 E 22707165 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024 EP 4298177**

(54) Título: **Composiciones adhesivas que comprenden adhesivos de base biológica, y su uso para la fabricación de materiales compuestos a base de madera y aislamientos de fibra de vidrio o lana de roca**

(30) Prioridad:

23.02.2021 EP 21382148

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.02.2025

(73) Titular/es:

FORESA TECHNOLOGIES, S.L.U. (100.00%)
Avda. Doña Urraca, nº 91
36650 Caldas de Reis (Pontevedra), ES

(72) Inventor/es:

FERNÁNDEZ FONDEVILA, LUCIANO;
LÓPEZ-SUEVOS FRAGUELA, FRANCISCO y
VIZ RODRÍGUEZ, FELIPE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Composiciones adhesivas que comprenden adhesivos de base biológica, y su uso para la fabricación de materiales compuestos a base de madera y aislamientos de fibra de vidrio o lana de roca

Campo de la invención

La presente invención describe nuevas composiciones adhesivas sin formaldehído que comprenden al menos un adhesivo de base biológica procedente de un recurso renovable, sistemas adhesivos que comprenden, aislados unos de otros, una composición adhesiva (componente A) y al menos un agente endurecedor (componente B), así como una mezcla adhesiva que comprende tanto la composición adhesiva como el al menos un agente endurecedor. En particular, las composiciones adhesivas, los sistemas y mezclas descritos en este documento pueden utilizarse para la fabricación de tableros de material compuesto de madera, como tableros de fibra de madera, tableros prensados, cartones aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada y cartones, pero también de aislamientos de fibra de vidrio o aislamientos de lana de roca, o esteras de fibra tejidas o no tejidas para moldeo por compresión y los compuestos resultantes.

Antecedentes de la invención

Actualmente, la gran mayoría de los productos industriales de madera son materiales reconstituidos que se mantienen unidos mediante adhesivos termoendurecibles sintéticos. Las resinas utilizadas para unirlos son en general adhesivos a base de formaldehído. Sin embargo, las consideraciones ambientales y de salud han impulsado la introducción de estándares más estrictos con respecto a la emisión de formaldehído de los productos de madera aglomerada y, por consiguiente, el desarrollo y uso de adhesivos a partir de recursos renovables para la producción de adhesivos respetuosos con el medio ambiente está recibiendo una atención cada vez mayor en la actualidad.

Así pues, los hidratos de carbono de diferentes recursos naturales se han utilizado como adhesivo para madera en forma de polisacáridos, gomas, oligómeros y azúcares monoméricos. Estos hidratos de carbono pueden usarse directamente como adhesivo para madera o, como alternativa, pueden transformarse en resinas furánicas por degradación ácida. Los adhesivos de hidratos de carbono se pueden obtener a partir de diferentes recursos renovables. En particular, los materiales vegetales de desecho pueden utilizarse para obtener resinas furánicas [A. *Pizzi, J. Adhesion Sci. Technol, Vol. 20, N.° 8, págs. 829-846 (2006)];* mientras que los caparazones de cangrejos y gambas pueden utilizarse como fuente natural de quitina, que puede derivarse a quitosano a partir de la desacetilación. El quitosano es un copolímero de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosas y 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosas unidas por β-(1,4) que también se ha descrito como bioadhesivo en la fabricación de madera. *[Ji Xiaodi et al, Royal Society Open Science, 5(4), 172002/1-172002/11 (2018)].*

La proteína vegetal es otro recurso natural para producir adhesivos ecológicos para la fabricación de madera. Se han realizado varios estudios proporcionando adhesivos a base de proteínas derivadas de diferentes cultivos como la soja, canola, semilla de algodón, gluten de trigo, zeína y guisantes. En particular, se han descrito resultados aceptables al usar adhesivos a base de proteínas de soja añadidos al adhesivo sintético tradicional para madera o después de hidrólisis parcial y modificaciones de la proteína de soja *[Fatemeh Ferdosian, et al.; Polymers, 9, 70 (2017); A. Pizzi, J. Adhesion Sci. Technol, Vol. 20, N.° 8, págs. 829-846 (2006)].*

Los compuestos de naturaleza fenólica tales como, por ejemplo, los taninos condensados o la lignina también se pueden usar como bioadhesivos en la fabricación de madera. Estos adhesivos de base polifenólica se pueden obtener a partir de materias primas renovables, en particular, a partir de biomasa vegetal. Así pues, los taninos condensados y sus precursores flavonoides son conocidos por su amplia distribución en la naturaleza y particularmente por su concentración sustancial en la madera y la corteza de varios árboles. Estos incluyen varios como Acacia (zarzo o mimosa), Schinopsis (quebracho), Tsuga (falso abeto), Rhus (zumaque), Pinus (pino), especies como Carva illinoinensis (pecana) y Pseudotsuga mesiesii (abeto de Douglas). Los adhesivos de lignina han sido probablemente los más intensamente investigados en cuanto a aplicaciones de adhesivos para madera, ya que este material fenólico es abundante en la naturaleza y tiene bajo costo *[Fatemeh Ferdosian, et al.; Polymers, 9, 70 (2017); A. Pizzi, J. Adhesion Sci. Technol, Vol. 20, N.° 8, págs. 829-846 (2006)].*

Los aceites vegetales insaturados, como el aceite de linaza, también se han utilizado para producir adhesivos para madera mediante la epoxidación de los dobles enlaces del aceite, seguida de la reticulación con un anhídrido de ácido policarboxílico cíclico para aumentar el peso molecular. Por su doble naturaleza, los núcleos fenólicos más la cadena de ácidos grasos insaturados, cardanol, que se puede encontrar en el líquido de la cáscara del anacardo, es también una materia prima natural potencial para la síntesis de resinas y polímeros resistentes al agua para la fabricación de madera [A. *Pizzi, J. Adhesion Sci. Technol, Vol. 20, N.° 8, págs. 829-846 (2006)].*

Fabricación de tableros de MDF

La Asociación de Paneles Compuestos define el tablero de fibra de densidad media (MDF) como un producto de panel formado en seco fabricado a partir de fibras lignocelulósicas combinadas con una resina sintética u otro aglutinante

adecuado. Los paneles se comprimen hasta una densidad de 496 a 801 kilogramos por metro cúbico (kg/m^3) en una prensa caliente. Todo el enlace entre fibras está formado por una resina sintética u otro aglutinante orgánico adecuado.

Las etapas generales utilizadas para producir MDF incluyen la producción de pulpa mecánica de virutas de madera en fibras (refinado), secado, mezclado de las fibras con resina adhesiva, catalizador y a veces cera, formación del material resinado para dar lugar a una estera, y prensado en caliente.

Fabricación de tableros prensados

El tablero prensado se define como un producto de panel fabricado a partir de materiales lignocelulósicos, principalmente en forma de partículas discretas, combinado con una resina sintética u otro aglutinante adecuado y unido bajo calor y presión.

El tablero prensado se produce en densidades que oscilan entre los 590 kg/m^3 y más de 800 kg/m^3. Aunque se produce algún tablero prensado de una sola capa, los tableros prensados generalmente se fabrican en tres capas. Las capas externas se denominan capas superficiales o frontales, y las capas internas se denominan capas centrales. El material frontal generalmente es más fino que el material central. Al alterar las propiedades relativas de las capas frontal y central, se puede aumentar la resistencia a la flexión y la rigidez del tablero.

Las etapas generales utilizadas para producir tableros prensados incluyen la adquisición o generación de materia prima, clasificación por tamaño, secado, mezclado con resina adhesiva, catalizador y cera, formación del material resinado en una estera, prensado en caliente y acabado.

Tanto para la fabricación de MDF como de tableros prensados, se añaden emulsiones de cera (normalmente a base de parafina) para impartir resistencia al agua, aumentar la estabilidad del producto terminado en condiciones húmedas y reducir la tendencia a obstruir el equipo. Los catalizadores se utilizan para acelerar el curado de la resina y reducir el tiempo de prensado. También se pueden añadir eliminadores de formaldehído en la etapa de mezclado para reducir las emisiones de formaldehído del proceso.

Fabricación de aislamientos de fibra de vidrio y aislamientos de lana de roca

La fabricación de productos de aislamiento de fibra de vidrio y lana de roca comprende generalmente una etapa de fabricación de la propia lana de roca y la fibra de vidrio, que se puede realizar mediante diferentes procedimientos, por ejemplo, de acuerdo con las técnicas conocidas en el estado de la técnica como proceso rotativo (centrífuga interna), proceso en cascada (centrífuga externa) y proceso de atenuación de llama (crisol y bolas).

Para garantizar el montaje y adhesión de las fibras, se proyecta una resina adhesiva, generalmente una resina termoestable, sobre las fibras (fibra de vidrio o lana de roca), o se mezcla con las fibras. La mezcla de fibras y resina se somete a un tratamiento térmico, a una temperatura no superior a 100 °C, para llevar a cabo la policondensación de la resina y así obtener un producto de aislamiento térmico y/o acústico. Las composiciones adhesivas usadas comúnmente comprenden resinas derivadas de formaldehído, similares a las utilizadas en la fabricación de tableros derivados de madera o tableros de material compuesto de madera. Durante la fabricación se pueden añadir aditivos adicionales a la mezcla de fibras y adhesivo, como, por ejemplo, catalizadores para reticular la resina o emulsiones impermeabilizantes (típicamente a base de parafina). Es decir, la fabricación de aislamientos de fibra de vidrio y de lana de roca tiene muchas similitudes con la fabricación de tableros derivados de madera o tableros de material compuesto de madera.

Cuando se fabrican materiales compuestos a base de madera como MDF y tableros prensados, los bioadhesivos pueden proporcionar una excelente durabilidad de la unión a largo plazo y una mayor tolerancia a la humedad de las fibras/virutas durante el prensado en caliente que las resinas a base de formaldehído. No obstante, la adición de un agente hidrófobo como una emulsión de parafina todavía es necesaria para impartir resistencia al agua, aumentar la estabilidad del producto terminado en condiciones húmedas. Más específicamente, el agente hidrófobo es más importante ya que protege las fibras para cumplir con las pruebas en agua fría, en particular, las pruebas de hinchamiento y absorción de agua. Sin embargo, los agentes hidrófobos utilizados actualmente, normalmente emulsiones a base de parafina, no se pueden incorporar en composiciones adhesivas para ser almacenadas hasta su uso, porque no son compatibles con los demás componentes de la formulación, en particular, si se añaden en grandes cantidades. Como resultado de esta falta de compatibilidad, las composiciones adhesivas que contienen emulsiones de cera convencionales no se pueden almacenar, porque las distintas fases se separan a las pocas horas de ser fabricadas, reduciendo así la eficacia del agente hidrófobo.

Descripción de la invención

Los inventores descubrieron sorprendentemente que la composición adhesiva descrita en este documento, que comprende la combinación de aceites vegetales ecológicos y al menos un adhesivo de base biológica, todos ellos obtenibles a partir de recursos renovables, es capaz de formular mezclas adhesivas logrando una adherencia duradera y la hidrofobicidad requerida, cuando se utiliza en la fabricación de tableros de material compuesto de madera,

aislamientos de fibra de vidrio o aislamientos de lana de roca, o esteras de fibra tejida o no tejida para moldeo por compresión y los compuestos resultantes. Aparte de eso, los ingredientes presentes en la composición adhesiva de la invención son completamente compatibles y estables en el tiempo.

La presente invención proporciona algunas ventajas importantes en la fabricación de tableros de material compuesto de madera tales como tableros de fibra, tableros prensados, cartones aglomerados, madera contrachapada, cartones o tableros de virutas orientadas; o de aislamientos de fibra de vidrio o aislamientos de lana de roca, o de esteras de fibra tejidas o no tejidas para moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes. Dado que los ingredientes activos adhesivos y el agente hidrófobo están presentes en la misma composición adhesiva homogénea, se pueden aplicar homogéneamente sobre la superficie de la fibra de madera, fibra de vidrio o lana de roca, o las esteras de fibra tejidas o no tejidas. Adicionalmente, los aceites vegetales utilizados como agente hidrófobo en esta invención no ponen en peligro la eficacia de pegado de las sustancias adhesivas ecológicas naturales (es decir, los ingredientes activos adhesivos) contenidas en la composición, al contrario de las típicas emulsiones de parafina, que afectan negativamente a la tracción perpendicular debido a que la adhesividad a la fibra se reduce cuando se utiliza parafina por encima de cierta cantidad. La presente invención también permite un proceso de fabricación simplificado y más económico de tableros de material compuesto de madera, así como aislantes de fibra de vidrio o aislantes de lana de roca, o esteras de fibras tejidas o no tejidas. Más específicamente, el uso de la composición y el sistema adhesivo descrito en este documento evita la necesidad de infraestructuras adicionales como un tanque de almacenamiento y circuitos específicos que normalmente se requieren en los procesos convencionales para llevar a cabo una aplicación separada del agente hidrófobo, además de evitar la necesidad de infraestructuras adicionales como un tanque de almacenamiento, mezcladores y circuitos específicos, y la mano de obra necesaria para mezclar el adhesivo y el agente hidrófobo en el sitio justo antes de su uso.

Por consiguiente, la composición adhesiva de acuerdo con la invención proporciona un pegado más eficaz con una unión duradera con fibras o astillas de madera, fibra de vidrio o lana de roca, o esteras de fibra tejida o no tejida en donde los aceites vegetales presentes en dicha composición complementan la acción de los adhesivos de base biológica protegiéndolos del agua y ayudando a cumplir la prueba de hinchamiento después de sumergir la muestra de tablero de material compuesto de madera 24 h en agua a 20 °C, y la compatibilidad de ambos principios activos en una única composición homogénea proporciona las ventajas mencionadas con respecto al estado de la técnica.

En la fabricación de aislamientos de fibra de vidrio o aislamientos de lana de roca, los agentes hidrófobos presentes en las composiciones adhesivas de la invención también pueden ayudar a reducir el polvo generado durante el proceso de fabricación, reduciendo así la cantidad de agente antipolvo necesario.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición adhesiva que comprende:

- al menos un adhesivo de base biológica,
- al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos,
- al menos un aceite vegetal, preferentemente seleccionado de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado, aceite de soja y una combinación de los mismos,
- opcionalmente, un agente reductor de la viscosidad preferentemente seleccionado de glicol, triacetina y una combinación de los mismos; y
- agua.

Como se ha mencionado previamente, las composiciones adhesivas descritas en este documento proporcionan una ventaja importante sobre las composiciones adhesivas anteriores, porque todos los ingredientes necesarios, salvo el agente endurecedor, pueden incluirse en la misma formulación, que se mantiene estable en el tiempo. Más específicamente, la vida útil de la composición adhesiva de la invención es de al menos 2 semanas. En algunas realizaciones particulares de la presente invención, la vida útil de la composición adhesiva es de al menos 30 días, más preferentemente al menos 50 días y aún más preferentemente al menos 60 días.

En el contexto de la presente invención, se entiende por "período de validez" el período de tiempo durante el cual la composición adhesiva de la invención puede almacenarse y seguir siendo adecuada para su uso. Preferentemente, este término se refiere al período de tiempo durante el cual no se observa separación de fases en la composición adhesiva que ha sido almacenada a una temperatura de 15 °C a 30 °C, preferentemente de 20 °C a 25 °C. La vida útil se puede definir como el período de tiempo que la composición adhesiva de acuerdo con la invención se puede almacenar a una temperatura de 15 °C a 30 °C, preferentemente de 20 °C a 25 °C, hasta que su viscosidad sea superior a 1000 cP, medido a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} en un reómetro de placa Peltier DHR-2 de TA Instruments.

La composición adhesiva de la presente invención puede incluir opcionalmente otros ingredientes tales como biocidas, antiespumantes y/o agentes reductores de la viscosidad tales como glicol, triacetina o una combinación de las mismas para ajustar la viscosidad a los valores requeridos sin poner en peligro la estabilidad de la composición adhesiva.

En el contexto de la presente invención, los términos "adhesivo de base biológica" o "bioadhesivo" se usan indistintamente y ambos se refieren a una sustancia que, interpuesta entre dos materiales diferentes, es capaz de

mantener esos materiales juntos y, adicionalmente, esta sustancia adhesiva o ingrediente activo se puede obtener a partir de recursos renovables. En particular, el "adhesivo de base biológica" o "bioadhesivo" de acuerdo con la invención es una sustancia tal como una resina, en particular una resina libre de formaldehído, capaz de endurecerse por autocondensación y/o usando un endurecedor o catalizador. Estas sustancias bioadhesivas o principios activos pueden obtenerse a partir de materias primas renovables ampliamente distribuidas en la naturaleza, biomasa vegetal principalmente, aunque también son posibles otros recursos adecuados como, por ejemplo, caparazones de crustáceos.

El al menos un adhesivo de base biológica comprendido en la composición adhesiva de la invención se selecciona preferentemente de proteína de soja, quitosano, resina de furano, resina de aceite insaturada, polímeros a base de polifenoles y una combinación de los mismos. El polímero a base de polifenoles puede ser, por ejemplo, lignina o poliflavonoides (es decir, polímeros cuyos patrones polifenólicos principales están formados por monómeros de flavonoides) o una combinación de los mismos.

En particular, los polímeros a base de polifenoles de acuerdo con la invención no contienen formaldehído ni monómeros derivados de formaldehído y, por consiguiente, no contienen resinas de fenol formaldehído. Así pues, los polímeros a base de polifenoles son preferentemente lignina o poliflavonoides (es decir, polímeros cuyos patrones polifenólicos principales están formados por monómeros de flavonoides) o una combinación de los mismos, siempre que no contengan resinas de fenol formaldehído.

En aquellas realizaciones de la invención en donde el bioadhesivo pueda obtenerse a partir de biomasa vegetal, las sustancias bioadhesivas presentes en la composición adhesiva pueden estar comprendidas en un extracto vegetal.

De acuerdo con la invención descrita en el presente documento, la composición adhesiva comprende preferentemente un extracto vegetal que comprende polímeros a base de polifenoles tales como resinas polifenólicas como sustancia bioadhesiva, más preferentemente un extracto vegetal que comprende polímeros con un patrón polifenólico formado principalmente por unidades de flavonoides con diferente grado de condensación (flavan-3-ol y flavan-2,4-diol) así como otros análogos de flavonoides. *[Roux DG, Ferreira D, Botha J.J. Forest. Products. Journal 26, 27 (1980); Roux DG, Ferreira D, Botha J J. Journal of Agricultural and Food Chemistry 28, 216 (1980); Roux DG, Ferreira D, Hundt HKL, Malan E. Applied Polymer Symposium 28, 335 (1975)].* Estas sustancias bioadhesivas se conocen en la técnica como taninos condensados, así como poliflavonoides o polímeros de proantocianinas.

El extracto vegetal que comprende polímeros de poliflavonoides como adhesivos de base biológica se selecciona preferentemente de extracto de corteza de mimosa, extracto de corteza de quebracho, extracto de corteza de falso abeto, extracto de corteza de zumaque, extracto de corteza de pino, extracto de médula de nuez pecana, extracto de corteza de abeto Douglas y una combinación de los mismos. Más preferentemente, el extracto vegetal comprendido en la composición adhesiva de la invención se selecciona de extracto de corteza de mimosa, extracto de médula de nuez pecana, extracto de corteza de pino y una mezcla de los mismos.

Los extractos de médula de nuez pecana son más reactivos que otros extractos vegetales como la corteza de mimosa o los extractos de corteza de pino debido a su alto contenido de unidades de flavonoides que comprenden anillos A de floroglucinol y anillos B de pirogalol. Por este motivo, a pesar de su limitada disponibilidad en particular en España, las composiciones adhesivas de acuerdo con algunas realizaciones de esta invención comprenden al menos un extracto de médula de nuez pecana.

De acuerdo con otras realizaciones de la invención, sin embargo, la composición adhesiva comprende preferentemente extractos de mimosa o pino, porque proporcionan una adecuada reactividad adhesiva y, adicionalmente, pueden estar disponibles en cantidad suficiente para la fabricación industrial de tableros de material compuesto de madera, aislamientos de fibra de vidrio o aislamientos de lana de roca, o esteras de fibra tejida o no tejida para moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes a un precio razonable. En particular, los extractos de corteza de mimosa se comercializan incluso en grandes volúmenes. Adicionalmente, la vida útil de la composición adhesiva que comprende estos extractos vegetales puede ser de al menos 2 semanas, en particular al menos 30 días, más específicamente al menos 50 días y aún más específicamente al menos 60 días.

Las composiciones adhesivas de acuerdo con las realizaciones particulares de la invención comprenden al menos un extracto vegetal que comprende poliflavonoides que tienen preferentemente un índice de Stiasny superior al 65 %, más preferentemente igual o superior al 75 %.

El método del número de Stiasny se utiliza para determinar el contenido de polifenoles de los extractos de acuerdo con el procedimiento propuesto por Yazaki y Hillis (ver Yazaki, Y., Hillis, W.E., 1980. Molecular size distribution of radiata pine bark extracts and its effects on properties. Holzforschung 34, 125-130). De acuerdo con este método, una cantidad exacta del extracto seco (aproximadamente 0,250 g) se disuelve en agua destilada (25 ml), a continuación se añaden 2,5 ml de HCl 10 M y 3,2 ml de una solución acuosa de formaldehído al 55 % en peso. La mezcla se calienta a reflujo durante 30 min. Después de eso, la suspensión se filtra al vacío utilizando un filtro de tipo VVLP de 0,1 µm (filtros de membrana Durapore), el precipitado se lava con agua tibia y a continuación se seca a 105 °C hasta peso constante. El número de Stiasny es la relación entre el peso del precipitado secado al horno y el peso inicial del

extracto seco, expresado como un porcentaje.

En algunas realizaciones de la invención, al menos uno de los extractos vegetales comprendidos en la composición adhesiva es un extracto de corteza de mimosa, preferentemente con un índice de Stiasny superior al 65 %, y más preferentemente una viscosidad que varía de 100 cP a 1000 cP (medida en una solución acuosa al 50 % p/p a 25 °C y una velocidad de cizallamiento de 100 s-1 en una placa Peltier). reómetro), un pH (solución acuosa al 50 % p/p a 25 °C) de 5 a 7,5 y/o una reactividad/tiempo de gel (solución acuosa al 50 % p/p con polvo de hexamina al 6,5 % p/p a 100 °C) de 100 a 200 s. En particular, los extractos de corteza de mimosa presentes en la composición adhesiva de la invención pueden ser un producto comercial.

En algunas realizaciones de la invención, al menos uno de los extractos vegetales comprendidos en la composición adhesiva es un extracto de corteza de pino, preferentemente que tiene un número de Stiasny igual o superior al 75 %, y más preferentemente igual o superior al 80 %. Aparte de eso, este extracto de corteza de pino tiene una viscosidad que varía preferentemente de 100 cP a 1000 cP (medida en una solución acuosa al 36 % p/p a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s-1 en un reómetro de placa Peltier), un pH (solución acuosa al 36 % p/p a 25 °C) de 6 a 8, una reactividad/tiempo de gel (solución acuosa al 36 % p/p con 6,5 % en peso polvo de hexamina a 100 °C) de 50 a 110 s y/o un tiempo de reactividad/gel (solución acuosa al 36 % p/p con pH 7 con polvo de tris(hidroximetil)nitrometano al 12 % p/p) de 50 a 70 s.

Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención pueden comprender una combinación de diferentes extractos vegetales de poliflavonoides. En particular, pueden comprender uno o más del extracto de corteza de mimosa y/o el extracto de corteza de pino como se describe en este documento.

El tensioactivo comprendido en la composición adhesiva de acuerdo con la invención puede ser al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos. En realizaciones particulares de la invención, dicho tensioactivo es una mezcla de al menos un tensioactivo no iónico y al menos un tensioactivo aniónico.

Los "tensioactivos no iónicos" son tensioactivos que no soportan una carga eléctrica. Aunque no contienen un grupo iónico como su componente hidrófilo, se les confieren propiedades hidrófilas por la presencia de varios átomos de oxígeno en una parte de la molécula que son capaces de formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua. Por ejemplo, muchos alcoholes de cadena larga presentan algunas propiedades tensioactivas, tales como alcoholes grasos, alcohol cetílico, alcohol estearílico y alcohol cetoestearílico, y alcohol oleílico. Otros tensioactivos no iónicos son etoxilatos de alcohol, poli(éteres de glicol), alquiléteres de polioxietileno, etoxilatos de alcohol secundario, alquiléteres de polioxietileno, poli(éteres alquílicos de alquilglicol) (por ejemplo, poli(éteres alquílicos de etilen y propilenglicol), éteres de alquil glucósido, poli(éteres alquilfenílicos de etilenglicol) o ésteres alquílicos de glicerol. En algunas realizaciones de la invención, el tensioactivo no iónico se selecciona de etoxilato de alcohol secundario y alcohol graso etoxilado.

Los "tensioactivos aniónicos" son tensioactivos que contienen grupos funcionales aniónicos en su cabeza, tales como el sulfato, sulfonato, fosfato y carboxilatos. Los alquilsulfatos principales incluyen laurilsulfato de amonio, laurilsulfato sódico (dodecil sulfato sódico, SLS, o SDS), y los alquil-éter sulfatos relacionados con laureth sulfato sódico (lauril éter sulfato sódico o SLES), y mireth sulfato sódico. También son tensioactivos aniónicos docusato (dioctilsulfosuccinato sódico), perfluorooctanosulfonato (PFOS), perfluorobutanosulfonato, fosfatos de alquil-aril éter y fosfatos de alquil éter son tensioactivos aniónicos. Los carboxilatos de alquilo adecuados incluyen carboxilatos de alquilo C12-C22, tales como carboxilatos de ácido láurico (C12), ácido mirístico (C14), ácido palmítico (C16), ácido esteárico (C18), ácido oleico (C18:1), ácidos grasos C20+C22, o una combinación de los mismos. En la composición adhesiva de acuerdo con la invención, preferentemente al menos aproximadamente el 50 % en peso de los ácidos grasos en la cantidad total del tensioactivo aniónico son ácidos grasos que tienen de 20 a 22 átomos de carbono. En el caso de que en el tensioactivo aniónico usado como materia prima no estén contenidos suficientes ácidos grasos de dicha longitud, se pueden añadir a la formulación ácidos grasos que tienen de 20 a 22 átomos de carbono, hasta alcanzar el porcentaje indicado.

En algunas realizaciones de la invención, los tensioactivos no iónicos son preferentemente etoxilatos de alcohol, mientras que los tensioactivos aniónicos son preferentemente carboxilatos de alquilo C12-C22 tales como los carboxilatos de ácido láurico (C12), ácido mirístico (C14), ácido palmítico (C16), ácido esteárico (C18), ácido oleico (C18:1) o ácidos grasos C20+C22. Preferentemente, el tensioactivo aniónico es una mezcla de carboxilato de dietilamonio de ácido palmítico, ácido esteárico y ácidos grasos C20-C22.

Preferentemente, la composición adhesiva de acuerdo con la invención puede comprender de 0,04 % en peso a 0,5 % en peso de al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos, más preferentemente de una mezcla de un tensioactivo aniónico y no iónico como se describe en el presente documento.

En la composición adhesiva de la invención, los tensioactivos pueden añadirse u obtenerse in situ mediante una reacción de saponificación. Los porcentajes en peso indicados se refieren a la concentración final de tensioactivos dentro de la composición adhesiva, independientemente de si se agregaron como tales o se generaron in situ, por ejemplo, por reacción de ácidos grasos con una base.

Las bases típicas que se pueden añadir a la composición adhesiva de la invención para generar el tensioactivo in situ son aquellas que se pueden usar en una saponificación. Tales bases pueden incluir, pero no se limitan a hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio o potasio, preferentemente hidróxido de sodio u otros compuestos alcalinos tales como carbonatos de metales alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, amoníaco, o aminas orgánicas tales como una etanolamina. En particular, la base se puede seleccionar de amoníaco y una etanolamina tal como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina o una combinación. Preferentemente, la etanolamina es dietanolamina.

La cantidad de base comprendida en la composición adhesiva de la invención puede depender de la cantidad de tensioactivo y base utilizada. En esas realizaciones particulares, en donde la composición adhesiva comprende de 0,04 % en peso a 0,5 % en peso de al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos, más preferentemente de una mezcla de un tensioactivo aniónico y no iónico como se describe en este documento, y la base es una etanolamina, preferentemente dietanolamina, la cantidad de base puede variar de 0,02 % en peso a 0,3 % en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva.

La composición adhesiva de la invención comprende al menos un aceite vegetal, preferentemente seleccionado de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado, aceite de soja y una combinación de los mismos.

"Aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado" en el contexto de la presente invención pretende incluir cualquier nivel o grado de hidrogenación, de modo que la expresión solo excluye aceite no hidrogenado, es decir, aceite natural que no ha sido sometido a ningún tipo de hidrogenación.

El índice de yodo de la cantidad total de aceites vegetales en la composición adhesiva es preferentemente superior a 10 g de yodo por 100 g de la cantidad total de aceites, ya que las composiciones así obtenidas son cinéticamente mucho más estables que si el índice de yodo es inferior a 10.

En algunas realizaciones, el aceite de soja en la formulación es aceite de soja no hidrogenado, que tiene un valor de yodo que varía de 120 a 155 g de yodo por cada 100 g de aceite de soja.

En realizaciones particulares de la invención, la composición adhesiva descrita en el presente documento comprende de 0,6 % en peso a 7,4 % en peso de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado, y de 0,06 % en peso a 0,8 % en peso de aceite de soja, en particular, aceite de soja no hidrogenado.

Adicionalmente, la composición adhesiva de la invención puede comprender un agente reductor de la viscosidad preferentemente seleccionado de glicol, triacetina y una combinación de los mismos.

"Agente reductor de la viscosidad" en el contexto de la presente invención se entiende que es cualquier sustancia adecuada para reducir la viscosidad de la composición adhesiva al valor deseado. Los intervalos de viscosidad y los valores especificados en este documento se expresan en cP, una unidad de viscosidad bien conocida comúnmente utilizada en el campo técnico de la invención. Estos intervalos y valores de viscosidad se pueden convertir sin ambigüedades a los intervalos y valores correspondientes de acuerdo con las unidades SI (Pa s), ya que 1 cP es igual a 10^{-3} Pa s. Por ejemplo, la composición adhesiva de la invención tiene preferentemente una viscosidad de 10 cP a 1000 cP, es decir, de 0,01 Pa·s a 1,0 Pa·s.

Este agente reductor de la viscosidad se puede añadir a la composición adhesiva descrita en este documento para reducir la viscosidad de la composición adhesiva a un valor igual o inferior a 1000 cP, preferentemente de 10 cP a 1000 cP y más preferentemente de 20 cP a 600 cP, en donde la viscosidad se mide usando un reómetro DHR-2 (TA Instruments), con una placa Peltier de geometría, de modo que la viscosidad aparente se mide cuando se alcanza el régimen estacionario en un ensayo de flujo a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s-1.

"Glicol" en el contexto de la presente invención significa cualquier sustancia que contiene dos grupos hidroxilo. Más específicamente, el término glicol se refiere a un alcohol dihídrico, también conocido como diol, en el que los dos grupos hidroxi están en diferentes átomos de carbono. Preferentemente, el glicol presente en la composición adhesiva o en la composición de endurecimiento descrita en el presente documento puede ser un derivado de etilenglicol o propilenglicol, pero no se limita a dichos glicoles. En particular, el glicol puede ser un compuesto de fórmula $HOCH_2CH_2CH_2(OCH_2CH_2CH_2)_mOH$, en donde m es igual a o mayor de 0, preferentemente m varía de 0 a 2; o preferentemente el glicol puede ser un compuesto de fórmula $HOCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$, en donde n es igual a o mayor de 0, preferentemente n varía de 0 a 2, y más preferentemente el glicol se selecciona de monoetilenglicol y dietilenglicol.

"Triacetina" se refiere a un triglicérido que tiene los nombres químicos de 1,2,3-triacetoxipropano o acetato de 2,3-diacetiloxipropilo, que corresponde al número CAS 102-76-1. La triacetina es adecuada como agente reductor de la viscosidad y para mejorar la pegajosidad del sistema adhesivo.

Las composiciones adhesivas descritas en este documento pueden contener otros aditivos como colorantes, agente

hidrófobo adicional, biocidas, agentes antiespumantes o una combinación de los mismos. Uno o más de estos aditivos pueden añadirse a la composición adhesiva de la invención justo antes de su uso o pueden añadirse previamente, por ejemplo durante la fabricación de la composición adhesiva, con la condición de que ninguno de estos aditivos adicionales afecte negativamente a la estabilidad de la composición adhesiva de la invención durante el almacenamiento.

La composición adhesiva de acuerdo con la invención comprende preferentemente:

- de 28 % en peso a 51 % en peso de al menos un extracto vegetal que comprende poliflavonoides,
- de 0,04 % en peso a 0,5 % en peso de al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos, añadiéndose el tensioactivo como tal o se obtiene in situ mediante la adición de una base, preferentemente entre 0,02 % en peso y 0,3 % en peso de etanolamina,
- de 0,6 % en peso a 7,4 % en peso de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado,
- de 0,06 % en peso a 0,8 % en peso de aceite de soja,
- de 0 a 17 % en peso de un agente reductor de la viscosidad preferentemente seleccionado de glicol, triacetina y una combinación de los mismos; y
- de 32 % en peso a 65 % en peso de agua;

en donde todas las cantidades se expresan en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva, y la suma de estas cantidades es igual o inferior al 100 %; en donde la viscosidad de la composición adhesiva es preferentemente de 10 cP a 1000 cP, más preferentemente de 20 cP a 600 cP, medido con un reómetro DHR-2 (TA Instruments), con una placa Peltier de geometría, de modo que la viscosidad aparente se mide cuando se alcanza el régimen estacionario en un ensayo de flujo a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s-1.

La composición adhesiva de acuerdo con estas realizaciones es completamente estable en el tiempo y, por consiguiente, su vida útil es de al menos 2 semanas. En algunas realizaciones particulares de la presente invención, la vida útil de la composición adhesiva es de al menos 30 días, más preferentemente al menos 50 días, y aún más preferentemente al menos 60 días.

En consecuencia, la composición adhesiva de la invención permite trabajar en una amplia variedad de condiciones de proceso, en particular, en la fabricación de MDF y tableros prensados, ya que los efectos positivos de los ingredientes presentes en la composición adhesiva (es decir, resina adhesiva, agente hidrófobo y, opcionalmente, agente reductor de la viscosidad) están optimizados.

En algunas realizaciones de la invención, la composición adhesiva descrita en este documento comprende:

- de 28 % en peso a 49 % en peso de al menos un extracto vegetal que comprende poliflavonoides,
- de 0,04 % en peso a 0,5 % en peso de al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos, añadiéndose el tensioactivo como tal o se obtiene in situ mediante la adición de una base, preferentemente entre 0,02 % en peso y 0,3 % en peso de etanolamina,
- de 0,6 % en peso a 7,2 % en peso de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado,
- de 0,06 % en peso a 0,8 % en peso de aceite de soja,
- de 0 a 9 % en peso de un agente reductor de la viscosidad preferentemente seleccionado de glicol, triacetina y una combinación de los mismos; y
- de 45 % en peso a 65 % en peso de agua;

en donde todas las cantidades se expresan en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva, y la suma de estas cantidades es igual o inferior al 100 %; en donde la viscosidad de la composición adhesiva es preferentemente de 10 cP a 1000 cP, más preferentemente de 20 cP a 600 cP, y aún más preferentemente de 20 cP a 300 cP, medido con un reómetro DHR-2 (TA Instruments), con una placa Peltier de geometría, de modo que la viscosidad aparente se mide cuando se alcanza el régimen estacionario en un ensayo de flujo a 25 °C y velocidad de cizallamiento 100 s-1.

Esta composición adhesiva está especialmente indicada para la fabricación de tableros MDF, preferentemente usando un sistema de línea de soplado. En este proceso de fabricación, las fibras de madera se mezclan primero con una mezcla adhesiva de los componentes A (composición adhesiva) y B (agente endurecedor) de acuerdo con la invención y, después de eso, se seca hasta una humedad del 8 % en peso al 20 % en peso (basado en la fibra encolada secada al horno). Por consiguiente, el contenido total de sólidos de la composición adhesiva utilizada en este proceso puede ser inferior a, por ejemplo, el de las composiciones adhesivas destinadas a ser utilizadas en la fabricación de tableros prensados, evitando o minimizando así los problemas asociados con la viscosidad, y mejorando la estabilidad de la composición adhesiva.

La concentración del contenido sólido del extracto vegetal que comprende poliflavonoides está relacionada con la viscosidad de la composición adhesiva. Cuanto menor sea la viscosidad, más fácil será el bombeo de la composición adhesiva a través del circuito de encolado, y además, cuanto menor sea el tamaño de la gota pulverizada sobre la fibra en la línea de soplado y, por consiguiente, se consigue un pegado más eficaz.

En algunas otras realizaciones de la invención, la composición adhesiva comprende:

- de 30 % en peso a 51 % en peso de al menos un extracto vegetal que comprende poliflavonoides,
- de 0,04 % en peso a 0,5 % en peso de al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos, añadiéndose el tensioactivo como tal o se obtiene in situ mediante la adición de una base, preferentemente entre 0,02 % en peso y 0,3 % en peso de etanolamina,
- de 0,6 % en peso a 7,4 % en peso de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado,
- de 0,06 % en peso a 0,8 % en peso de aceite de soja,
- de 2 a 17 % en peso de un agente reductor de la viscosidad preferentemente seleccionado de glicol, triacetina y una combinación de los mismos; y
- de 32 % en peso a 56 % en peso de agua;

en donde todas las cantidades se expresan en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva, y la suma de estas cantidades es igual o inferior al 100 %; en donde la viscosidad de la composición adhesiva es preferentemente de 10 cP a 1000 cP, más preferentemente de 20 cP a 600 cP, y aún más preferentemente de 50 cP a 400 cP, medido con un reómetro DHR-2 (TA Instruments), con una placa Peltier de geometría, de modo que la viscosidad aparente se mide cuando se alcanza el régimen estacionario en un ensayo de flujo a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s-1.

Normalmente, la viscosidad de las soluciones acuosas que tienen un contenido sólido de extracto de corteza de pino superior al 45 % en peso es tan alta que esta solución es difícil de manipular. Debido a la mayor reactividad de los ingredientes activos adhesivos a base de poliflavonoides contenidos en los extractos de corteza de pino, sin embargo, la cantidad de contenido sólido de extracto de corteza de pino especificado en el presente documento es capaz de lograr un efecto adhesivo adecuado, en particular cuando el número de Stiasny del extracto de corteza de pino es igual o superior al 75 %.

Esta composición adhesiva es particularmente adecuada para la fabricación de tableros prensados. A diferencia de la fabricación de MDF en la línea de soplado, la mezcla adhesiva a utilizar en la fabricación de tableros prensados debe tener el mayor contenido de sólidos posible, manteniendo una viscosidad que le permita ser bombeado a través del circuito de encolado y pulverizado uniformemente sobre las partículas. En la fabricación de tableros prensados, las astillas de madera encoladas no se secan antes de ser prensadas y, por consiguiente, un exceso de humedad de la mezcla adhesiva no se puede corregir. Si la humedad de las astillas de madera encoladas es excesiva, una vez que dichas astillas de madera encoladas se prensan a las temperaturas de trabajo, normalmente de 150 °C a 240 °C, se genera mucha presión de vapor que puede hacer que el tablero explote. Normalmente, la forma de evitar o al menos minimizar el estallido debido a la humedad excesiva de la fibra encolada es reducir la velocidad de la línea de fabricación y/o las temperaturas de la prensa para permitir una salida de vapor de agua más gradual y/o reducir la presión de vapor generada, pero esto conduce a una reducción de la productividad. De manera ventajosa, el uso de la composición adhesiva de la invención permite trabajar con una mayor humedad de las partículas de cola (en particular, esta humedad puede variar del 8 % en peso al 20 % en peso), especialmente cuando se usan extractos de corteza de pino o extractos de médula de nueces pecanas, sin necesidad de reducir la velocidad de la línea de fabricación para evitar problemas por exceso de vapor de agua en la prensa caliente. Como resultado de esta mayor humedad de las partículas encoladas, se pueden mejorar varias propiedades de los tableros prensados (también MDF), como la expansión del grosor y la cohesión interna después de un ciclo V-100 o un ciclo V-313.

La composición adhesiva de acuerdo con estas realizaciones de la invención comprende de 2 % en peso a 17 % en peso de al menos un agente reductor de la viscosidad, preferentemente seleccionado de glicol, triacetina y una combinación de los mismos, para ajustar la viscosidad de la composición adhesiva a un intervalo de 10 cP a 1000 cP, preferentemente de 20 cP a 600 cP y más preferentemente de 50 cP a 400 cP, medido usando un viscosímetro Rheometer DHR-2TA Instruments, con una geometría placa-placa, de modo que la viscosidad aparente se mide cuando se alcanza el régimen estacionario en un ensayo de flujo a 25 °C y velocidad de cizallamiento 100 s-1.

La composición adhesiva de acuerdo con la invención puede fabricarse secuencial y gradualmente añadiendo al agua cada uno de los ingredientes comprendidos en la composición adhesiva, agitando o con medios equivalentes de mezclado de modo que se logre la homogeneización del ingrediente añadido antes de comenzar la adición del siguiente. En particular, la composición adhesiva descrita en el presente documento puede fabricarse añadiendo gradualmente y secuencialmente tensioactivos y aceites vegetales al agua, manteniendo la mezcla en agitación o con medios equivalentes de mezclado y la temperatura entre aproximadamente 60 y aproximadamente 100 °C. Opcionalmente, también se pueden añadir a la mezcla otros aditivos como bases, antiespumantes o biocidas. Posteriormente, la mezcla calentada obtenida se puede enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente (es decir, una temperatura de 20-25 °C). Se puede añadir una cantidad adicional de agua, si es necesario, y el adhesivo de base biológica se puede añadir gradualmente a la mezcla con agitación o medios de mezcla equivalentes, obteniendo así la composición adhesiva de acuerdo con la invención. En realizaciones particulares, el adhesivo de base biológica utilizado puede ser un extracto vegetal en forma sólida o solución acuosa.

A continuación, se puede medir la viscosidad de la composición adhesiva utilizando un reómetro DHR-2 (TA

Instruments), con una placa Peltier de geometría, de modo que la viscosidad aparente se mide cuando se alcanza el régimen estacionario en un ensayo de flujo a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s-1. Si la viscosidad de la composición adhesiva es superior al valor deseado, en particular, superior a 1000 cP, se puede añadir agua o un agente reductor de la viscosidad como se describe en este documento, a continuación se agita la composición hasta uniformidad y se puede medir de nuevo la viscosidad. Este procedimiento puede repetirse tantas veces como se requiera hasta lograr la viscosidad requerida dentro del intervalo especificado para la composición adhesiva de la invención.

La solución acuosa de extracto vegetal que comprende polímeros poliflavonoides puede estar comercializada o prepararse internamente a partir de un extracto vegetal sólido o, como alternativa, a partir de una solución acuosa de extracto vegetal con diferente contenido en sólidos.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un sistema adhesivo que comprende, aislados unos de otros:

- Componente A: la composición adhesiva como se define en este documento, y
- Componente B: al menos un agente endurecedor, preferentemente, el al menos un agente endurecedor está comprendido en una composición endurecedora que comprende además agua.

Por consiguiente, el sistema adhesivo de la invención permite un pegado más eficaz y duradero, en particular, la fabricación de tableros de material compuesto de madera como MDF o tableros prensados, porque tanto el adhesivo como los agentes hidrófobos están comprendidos en una única formulación monocomponente (componente A).

"Agente endurecedor" o "catalizador" en el contexto de la presente invención significa cualquier sustancia adecuada para ser utilizada para curar adhesivos de base biológica y, en particular, los adhesivos de base biológica descritos en este documento. En aquellas realizaciones particulares de la invención en las que los adhesivos de base biológica son polímeros polifenólicos y, en particular, poliflavonoides, el agente endurecedor se puede seleccionar del grupo que comprende hexamina, tris(hidroximetil)nitrometano, glioxal, ácidos de Lewis, 2,5-dihidroximetilfurano, fracciones de 2,5-dihidroximetilfurano, polietilenimina (PEI), pero no se limita a dichos catalizadores. El ácido de Lewis preferido puede ser sílice, ácido bórico o tricloruro de aluminio. Como se ha mencionado previamente, el catalizador puede ser un resto 2,5-dihidroximetilfurano, es decir, un compuesto que comprende 2,5-dihidroximetilfurano como parte de una estructura más grande como, por ejemplo, oligómeros de hidratos de carbono de 2,5-dihidroximetilfurano. Dichos catalizadores son necesarios para curar resinas poliflavonoides adhesivas, que se utilizan en la fabricación de todo tipo de tableros derivados de madera, incluidos los tableros de fibra, tableros prensados, cartones aglomerados, tableros de virutas orientadas y aislamientos de fibra de vidrio o aislamientos de lana de roca.

"Tableros de material compuesto de madera" en el contexto de la presente invención se refiere a tableros obtenidos uniendo y comprimiendo fibras naturales, opcionalmente en combinación con fibras sintéticas, Ejemplos de los mismos, pero sin limitación, son aglomerados, tablero de fibra (MDF y HDF), cartones aglomerados, tableros de fibra orientada y contrachapado.

Preferentemente, el agente endurecedor es la hexamina, ya que este compuesto en combinación con la composición adhesiva a base de poliflavonoides descrita en este documento es capaz de proporcionar tableros MDF que cumplen al menos con los requisitos para tablero estructural para uso en seco (MDF.LA) de acuerdo con la norma UNE-EN 622-5: 2010 y, adicionalmente, la hexamina puede considerarse una materia prima. En consecuencia, los sistemas adhesivos de acuerdo con la invención que comprenden hexamina como agente endurecedor muestran un equilibrio optimizado entre eficacia y coste, que los hacen especialmente adecuados para la fabricación industrial de tableros MDF.

Otros agentes endurecedores preferidos que también proporcionan buenos resultados en la calidad de la unión son el tris(hidroximetil)nitrometano, la polietilenimina (PEI) o combinaciones de los mismos, así como combinaciones de uno o más de estos catalizadores con hexamina.

Así pues, en algunas realizaciones particulares de la invención, el agente endurecedor puede ser tris(hidroximetil)nitrometano, ya que este compuesto en combinación con la composición adhesiva a base de poliflavonoides descrita en este documento es capaz de proporcionar tableros MDF que cumplen al menos con los requisitos para tablero estructural para uso en seco (MDF.LA) de acuerdo con la norma UNE-EN 622-5: 2010, y preferentemente cumplen también con los requisitos para tablero estructural para uso en condiciones húmedas (MDF.HLS) de acuerdo con la norma UNE-EN-622.5: 2010. Como se ha mencionado previamente, este agente endurecedor se puede combinar con hexamina para obtener la calidad de unión requerida, además de reducirse el costo.

Algunos agentes endurecedores (componente B) como la polietilenimina, el tris(hidroximetil)nitrometano o la sílice, se pueden mezclar directamente con la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención para obtener la mezcla adhesiva que se aplicará sobre las virutas o partículas de madera. En algunas realizaciones alternativas, el componente B es una composición endurecedora que comprende al menos un agente endurecedor y agua. Por ejemplo, el componente B puede ser soluciones acuosas comercializadas que comprenden al menos un agente

endurecedor tal como una solución acuosa de glioxal al 40 % en peso o una solución acuosa de tris(hidroximetil)nitrometano al 50 % en peso.

En algunas realizaciones particulares, el sistema adhesivo de acuerdo con la presente invención puede comprender, aislados unos de otros:

- Componente A: la composición adhesiva que comprende al menos un extracto vegetal que comprende polímeros de poliflavonoides como se describe en este documento, y
- Componente B: la composición endurecedora que comprende: de 2 a 12 partes en peso de hexamina, en donde la hexamina está contenida en una solución acuosa con una concentración entre 30 % en peso y 42 % en peso; y

la cantidad de hexamina se expresa con respecto a 100 partes en peso del contenido sólido del extracto vegetal presente en la composición adhesiva (componente A).

La composición endurecedora descrita en este documento se puede obtener añadiendo gradualmente un agente endurecedor, preferentemente hexamina, al agua a una temperatura de 15 °C a 25 °C, manteniendo una velocidad de agitación preferentemente superior a 150 rpm mediante el uso de un dosificador de alto cizallamiento hasta la disolución.

La presente invención también se refiere a una mezcla adhesiva que comprende el componente A y el componente B como se describe en este documento.

Otro objeto de la presente invención es el uso de la composición adhesiva, el sistema adhesivo o la mezcla adhesiva divulgada en este documento para la fabricación de tableros de material compuesto de madera, preferentemente tableros de fibra, tableros prensados, cartones aglomerados, madera contrachapada, cartones o tableros de virutas orientadas; o aislamientos de fibra de vidrio o aislamientos de lana de roca, o esteras de fibra tejidas o no tejidas para moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes.

Toda la composición adhesiva, el sistema adhesivo y la mezcla adhesiva de la invención se pueden usar para aumentar la hidrofobicidad de los materiales hidrófilos. Pueden utilizarse, por ejemplo, en la fabricación de tableros derivados de madera, tableros de fibra, tableros prensados, cartones aglomerados, tableros de filamentos orientados, aislamientos de fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos. Aparte de eso, el sistema adhesivo y la mezcla adhesiva de la invención se pueden usar en la fabricación de esteras de fibras tejidas o no tejidas para moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes.

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere al uso de la composición adhesiva de acuerdo con la invención, en donde comprende:

- de 28 % en peso a 49 % en peso de al menos un extracto vegetal que comprende poliflavonoides,
- de 0,04 % en peso a 0,5 % en peso de al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos, añadiéndose el tensioactivo como tal o se obtiene in situ mediante la adición de una base, preferentemente entre 0,02 % en peso y 0,3 % en peso de etanolamina,
- de 0,6 % en peso a 7,2 % en peso de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado,
- de 0,06 % en peso a 0,8 % en peso de aceite de soja,
- de 0 a 9 % en peso de un agente reductor de la viscosidad preferentemente seleccionado de glicol, triacetina y una combinación de los mismos; y
- de 45 % en peso a 65 % en peso de agua;

en donde todas las cantidades se expresan en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva, y la suma de estas cantidades es igual o inferior al 100 %; en donde la viscosidad de la composición adhesiva es preferentemente de 10 cP a 1000 cP, más preferentemente de 20 cP a 600 cP, y aún más preferentemente de 20 cP a 300 cP, medido con un reómetro DHR-2 (TA Instruments), con una placa Peltier de geometría, de modo que la viscosidad aparente se mide cuando se alcanza el régimen estacionario en un ensayo de flujo a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s-1;
o el sistema adhesivo o la mezcla adhesiva descritos en este documento, en donde el componente A es la composición adhesiva descrita anteriormente, para la fabricación de tableros MDF (tableros de fibra de densidad media).

Cuando se usa en el contexto de los MDF, los componentes A y B del sistema adhesivo de acuerdo con la invención se pueden mezclar en las proporciones seleccionadas para obtener una mezcla adhesiva, por ejemplo, en un mezclador estático, y dicha mezcla adhesiva se aplica a las fibras de madera. Preferentemente, la fabricación de MDF se lleva a cabo en un sistema de línea de soplado, y la mezcla adhesiva de los componentes A y B se introduce en la línea de soplado después de la preparación.

En particular, cuando la composición adhesiva de la invención se utiliza para la fabricación de MDF utilizando la línea de soplado, la composición adhesiva se puede aplicar directamente sobre la línea de soplado y, opcionalmente, se

podría añadir una pequeña cantidad como lubricante al disco del refinador para mantener el ahorro energético.

En algunas otras realizaciones, la presente invención se refiere al uso de la composición adhesiva de acuerdo con la invención, en donde comprende:

- de 30 % en peso a 51 % en peso de al menos un extracto vegetal que comprende poliflavonoides,
- de 0,04 % en peso a 0,5 % en peso de al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos, añadiéndose el tensioactivo como tal o se obtiene in situ mediante la adición de una base, preferentemente entre 0,02 % en peso y 0,3 % en peso de etanolamina,
- de 0,6 % en peso a 7,4 % en peso de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado,
- de 0,06 % en peso a 0,8 % en peso de aceite de soja,
- de 2 a 17 % en peso de un agente reductor de la viscosidad preferentemente seleccionado de glicol, triacetina y una combinación de los mismos; y
- de 32 % en peso a 56 % en peso de agua;

en donde todas las cantidades se expresan en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva, y la suma de estas cantidades es igual o inferior al 100 %; en donde la viscosidad de la composición adhesiva es preferentemente de 10 cP a 1000 cP, más preferentemente de 20 cP a 600 cP, y aún más preferentemente de 50 cP a 400 cP, medido con un reómetro DHR-2 (TA Instruments), con una placa Peltier de geometría, de modo que la viscosidad aparente se mide cuando se alcanza el régimen estacionario en un ensayo de flujo a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s-1;
o el sistema adhesivo o la mezcla adhesiva descritos en este documento, en donde el componente A es la composición adhesiva descrita anteriormente, para la fabricación de tableros prensados.

Cuando se utiliza en la fabricación de tableros prensados, los componentes A y B del sistema adhesivo de acuerdo con la invención se pueden mezclar en las proporciones seleccionadas para obtener una mezcla adhesiva, por ejemplo, en un mezclador estático y, opcionalmente, se bombea a un segundo mezclador donde se pueden incorporar más aditivos, como colorantes, agente hidrófobo adicional, o una combinación de los mismos. A continuación, la mezcla adhesiva se inyecta en los mezcladores.

La presente invención también se refiere a los tableros de material compuesto de madera que comprenden fibras lignocelulósicas adheridas mediante la mezcla adhesiva de la invención, en donde dichos tableros de material compuesto de madera son preferentemente tableros de fibra, tableros prensados, cartones aglomerados, madera contrachapada, cartones o tableros de virutas orientadas. Aparte de eso, esta memoria descriptiva también se refiere a aislamientos de fibra de vidrio o aislamientos de lana de roca que comprenden, respectivamente, partículas de fibra de vidrio o lana de roca adheridas mediante la mezcla adhesiva de los componentes A y B de acuerdo con la invención. De manera análoga, esta memoria descriptiva también se refiere a las esteras de fibras tejidas o no tejidas adheridas mediante la mezcla adhesiva de los componentes A y B de acuerdo con la invención, y a los materiales compuestos resultantes del moldeo por compresión de dichas esteras.

En realizaciones particulares de esta invención, dichos tableros de material compuesto de madera son tableros MDF que cumplen al menos con los requisitos para tablero estructural para uso en seco (MDF.LA) de acuerdo con la norma UNE-EN 622-5: 2010. Dependiendo del adhesivo de base biológica, el agente endurecedor y, preferentemente, las condiciones de trabajo de fabricación, dichos tableros MDF también cumplen con los requisitos para tablero estructural para uso en condiciones húmedas (MDF.HLS) de acuerdo con la norma UNE-EN-622.5: 2010 (véase Tabla 4 a continuación).

En otras realizaciones particulares de esta invención, dichos tableros de material compuesto de madera son tableros prensados que cumplen al menos con los requisitos para la categoría P1, P2 o P4 de acuerdo con la norma UNE-EN-312: 2010. Dependiendo del adhesivo de base biológica, el agente endurecedor y, preferentemente, la cantidad de mezcla adhesiva, el porcentaje de madera en la capa superficial y la capa central y las condiciones de trabajo de fabricación, dichos tableros prensados también pueden cumplir con los requisitos para la categoría P3, P5, P6 o P7 de acuerdo con la norma UNE-EN-312: 2010.

La presente invención también se refiere a tableros de composición de madera tales como tableros de fibra, tableros prensados, cartones aglomerados, madera contrachapada, cartones o tableros de virutas orientadas; así como aislamientos de fibra de vidrio o de lana de roca, o esteras de fibras tejidas o no tejidas y los materiales compuestos resultantes del moldeo por compresión de dichas esteras, obtenidos u obtenibles mediante un proceso de fabricación en donde se usa la composición adhesiva, el sistema adhesivo o la mezcla adhesiva de acuerdo con la invención. El proceso para fabricar dichos tableros de material compuesto de madera, aislamientos de fibra de vidrio o aislamientos de lana de roca, o esteras de fibra tejida o no tejida y los materiales compuestos resultantes puede corresponder a un proceso normalmente usado en la técnica, con la excepción de que se aplica a las fibras lignocelulósicas una mezcla adhesiva que comprende una resina a base de poliflavonoides como se describe en el presente documento, las partículas de fibra de vidrio o de lana de roca, o las esteras de fibras tejidas o no tejidas.

De acuerdo con realizaciones particulares de la invención, el tablero de material compuesto de madera obtenido u

obtenible por este proceso de fabricación es un tablero MFD que cumple al menos con los requisitos para tablero estructural para uso en seco (MDF.LA) de acuerdo con la norma UNE-EN 622-5: 2010, y dependiendo del adhesivo de base biológica, el agente endurecedor y, preferentemente, las condiciones de trabajo de fabricación, dicho tablero MDF también cumple con los requisitos para tablero estructural para uso en condiciones húmedas (MDF.HLS) de acuerdo con la norma UNE-EN-622.5: 2010. En particular, las composiciones adhesivas (componente A) que comprenden extracto de médula de nuez pecana o extracto de corteza de pino, y hexamina como agente endurecedor (en el componente B) pueden proporcionar tableros MDF que cumplen los requisitos para tablero estructural para uso en condiciones húmedas (MDF.HLS) de acuerdo con la norma UNE-EN -622,5: 2010 (véase Tabla 3 a continuación).

De acuerdo con otras realizaciones particulares de la invención, el tablero de material compuesto de madera obtenido u obtenible mediante este proceso de fabricación es un tablero prensado que cumple al menos los requisitos para la categoría P1, P2 o P4 de acuerdo con la norma UNE-EN-312: 2010. Dependiendo del adhesivo de base biológica, el agente endurecedor y, preferentemente, la cantidad de mezcla adhesiva, el porcentaje de madera en la capa superficial y la capa central y las condiciones de trabajo de fabricación, dicho tablero prensado también puede cumplir con los requisitos para la categoría P3, P5, P6 o P7 de acuerdo con la norma UNE-EN-312: 2010.

Ejemplos

A continuación, la invención se ilustrará adicionalmente por medio de Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

EJEMPLO 1. PREPARACIÓN EN LA PLANTA PILOTO DE MDF USANDO UNA MEZCLA ADHESIVA QUE COMPRENDE EXTRACTO DE CORTEZA DE PINO

Se prepararon MDF monocapa en una planta a escala piloto utilizando la composición adhesiva a base de poliflavonoides de pino de la Tabla 1 y las formulaciones (es decir, las mezclas adhesivas de los componentes A y B) de la Tabla 2. En la Tabla 1, DEG significa dietilenglicol, la cantidad de aceites vegetales es la suma de cera de palma hidrogenada con índice de yodo superior a 10 g I_2/100 g y aceite de soja, y aditivos es la suma de otros compuestos presentes en la composición adhesiva de la invención, en particular, la suma de tensioactivo aniónico obtenido in situ por reacción de ácidos grasos de cadena larga y dietanolamina, y tensioactivo no iónico (es decir: alcohol secundario etoxilado). Cada una de las composiciones adhesivas de la Tabla 1 se usó para obtener la formulación (es decir, mezcla adhesiva) del mismo número en la Tabla 2.

El extracto de pino utilizado en la composición del adhesivo es un producto elaborado en FORESA. Los adhesivos de planta piloto y los adhesivos industriales de la Tabla 1 se obtuvieron mediante el mismo procedimiento pero a diferentes escalas (planta piloto o industrial). Así pues, el extracto de pino utilizado en este ejemplo tiene un número de Stiasny de 75 a 95 (medido de acuerdo con el método descrito anteriormente en este documento), un pH (solución acuosa al 36 % p/p) de 6 a 8, una viscosidad (solución acuosa al 36 % p/p a 25 °C y velocidad de cizallamiento 100 s-1) de 250 cP a 800 cP, reactividad/tiempo de gel (solución acuosa al 36 % p/p con polvo de hexamina al 6,5 % p/p a 100 °C) de 60 a 100 s, reactividad/tiempo de gel (solución acuosa al 36 % p/p con polvo de tris(hidroximetil)nitrometano al 12 % p/p) de 50 a 70 s, y densidad (25 °C) de 1,15 a 1,25.

Como ejemplo, se describe a continuación la preparación de la composición adhesiva 1 y la solución de hexamina al 40 % utilizada para preparar la mezcla adhesiva correspondiente a la formulación 1 (Tableros 1/2 de la tabla 2).

Componente A (composición adhesiva 1, véase Tabla 1)

Se añadieron 0,15 g de ácido graso de cadena larga y 0,15 g de dietanolamina a 6,5 g de agua a una temperatura de aproximadamente 70 °C, y la mezcla acuosa se agitó para obtener el tensioactivo iónico in situ por reacción con ácidos grasos. Posteriormente, se añadieron 4,2 g de cera de palma hidrogenada fundida con un índice de yodo superior a 10 g I_2/100 g, 0,5 g de aceite de soja y 0,10 g del tensioactivo no iónico, en particular un etoxilato de alcohol secundario, gradual y secuencialmente a la mezcla mientras se agitaba y se mantenía la temperatura a aproximadamente 70 °C. Después, la mezcla calentada obtenida se enfrió lentamente hasta alcanzar una temperatura de 20-25 °C. A continuación, se añadió a la mezcla 250 g de una solución acuosa que comprende 40 % en peso de extracto de pino, previamente preparada disolviendo 100 g de extracto de pino en forma sólida en 150 g de agua, y se agitó hasta homogeneización. Finalmente, se añadieron 20 g de dietilenglicol (DEG) y la mezcla se agitó para obtener una composición adhesiva uniforme lista para ser almacenada hasta su uso.

Componente B (solución de hexamina al 40 % en peso)

Se hizo una sola preparación de 200 g de solución de hexamina al 40 % en peso, la cual se mezcló con las 10 composiciones adhesivas de la invención de acuerdo a las cantidades establecidas en la Tabla 2. Para la preparación de esta solución, se utilizó un pequeño dispersor de alto cizallamiento para mantener la agitación durante todo el proceso a una temperatura de 20 °C a 25 °C. En estas condiciones, se añadieron gradualmente 80 g de hexamina a 120 g de agua y la mezcla se agitó hasta obtener la composición endurecedora. Así pues, 16,3 g de la solución acuosa de hexamina al 40 % en peso (componente B) comprendían 6,52 g de hexamina y 9,78 g de agua.

Todas las composiciones preparadas fueron debidamente identificadas, envasadas y almacenadas durante 2 semanas a una temperatura de 20 °C a 25 °C antes de ser utilizadas para la fabricación de tableros MDF. Después de ese tiempo, la viscosidad de las composiciones adhesivas (componente A) se midió a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} en un reómetro de placa Peltier DHR-2 de TA Instruments, y ninguno de los valores de viscosidad fue superior a 1000 cP.

A diferencia de las composiciones adhesivas que comprenden emulsiones de parafina convencionales, o incluso una mezcla de emulsión de parafina y tensioactivos, donde se puede observar visualmente una clara separación de fases irreversible después de 1 día, las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención no muestran varias fases diferentes después de 2 semanas a una temperatura de 20 °C a 25 °C, y (si es necesario) la composición adhesiva puede agitarse ligeramente, por ejemplo por recirculación, para lograr la homogeneización.

Las condiciones de preparación a escala piloto de MDF se describen en la Tabla 3, Los requisitos para MDF de acuerdo con la norma UNE-EN-622.5 se incluyen en la Tabla 4 y los resultados obtenidos en la Tabla 5.

A la hora de fabricar los tableros de MDF, los componentes A, B y, si era necesario, agua para regular la humedad de las fibras encoladas, se mezclaron utilizando un pequeño dispersor de alto cizallamiento durante 5-10 min para obtener la mezcla adhesiva correspondiente, también llamada formulación en el presente documento.

Pendiente del MOE y MOR (no analizado), todos los tableros MDF preparados con adhesivos a base de pino de acuerdo con la presente invención cumplían los requisitos tanto para tablero estructural para uso en seco como en húmedo (MDF.LA y MDF.HLS) de acuerdo con la norma UNE-EN 622-5: 2010 (véase Tabla 4 a continuación); mientras que aquellos tableros MDF preparados con adhesivos a base de pino pero sin los agentes hidrófobos de la invención (tableros 9/10) solo cumplían los requisitos para tablero estructural para uso en condiciones secas (MDF.LA). En consecuencia, la presencia de los agentes hidrófobos específicos de acuerdo con la invención en la mezcla adhesiva es fundamental para reducir el hinchamiento del grosor y cumplir la norma para tableros estructurales en condiciones de humedad, en particular en las condiciones del proceso de fabricación descrito en este ejemplo, es decir, un tiempo de prensado de 12,5 s/mm y una temperatura de prensado de 195 °C.

Tabla 1. Composiciones adhesivas del Ejemplo 1 (usando extracto de pino) y composiciones adhesivas comparativas usando una resina MUF (FORESA RES2061

COMPOSICIONES ADHESIVAS	Partes en peso											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
EXTRACTO DE PINO	100,0	100,0	144,0	144,0	100,0	0,0	100,0	100,0	144,0	144,0	0,0	100,0
AGUA	156,5	156,5	222,5	222,5	150,0	6,5	184,5	184,5	241,5	241,5	6,5	180,5
DEG	20,0	0,0	20,0	0,0	20,0	0,0	0,0	0,0	20,0	20,0	0,0	10,0
ACEITES VEGETALES	4,7	4,7	4,7	4,7	0,0	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
ADITIVOS	0,4	0,4	0,4	0,4	0,0	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
FORESARES 2061 (65 %)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	153,8	0,0	0,0	0,0	0,0	153,8	0,0

Tabla 2. Formulaciones del Ejemplo 1 para la fabricación de MDF a escala piloto

	TABLEROS MDF[1]	1/2	3/4	5/6	7/8	9/10	11/12	13/14	15/16	17/18	19/20	21/22	23/24
	FORMULACIONES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		Partes en peso											
Componente A	Composiciones adhesivas de la invención	281,6	261,6	391,6	371,6	270,0	0,0	289,6	289,6	410,6	410,6	0,0	295,6
	Composiciones adhesivas comparativas	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	165,4	0,0	0,0	0,0	0,0	165,4	0,0
Componente B	SOLUCIÓN ACUOSA DE HEXAMINA AL 40 %	16,3	16,3	23,5	23,5	16,3	0,0	16,3	16,3	23,5	23,5	0,0	16,3
	FORESA CAT 3009 (60 %)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,7	0,0	0,0	0,0	0,0	16,7	0,0

[1] Se prepararon dos tableros MDF por cada formulación (la cantidad de fibra seca fue de 1000 g).

Tabla 3. Condiciones de preparación a escala piloto de MDF con formulaciones adhesivas de extracto de corteza de pino

										% Contenido de sólidos				
	TABLEROS	MEZCLA ADHESIVA	Longitud (cm)	Anchura (cm)	Grosor (mm)	Densidad del tablero (kg/m^3)	% Componente A seco sobre fibra seca[1]	% Componente B seco sobre fibra seca[2]	Componente A[1]	Componente B[2]	Contenido de humedad de fibras encoladas (%)	Tiempo de prensa (s/mm)	Temperatura de prensa (°C)
ADHESIVOS PLANTA PILOTO	1/2	FORMULACIÓN 1	22	22	16,7	750	12,5	0,65	44,4	40	22,0	12,5	195
	3/4	FORMULACIÓN 2	22	22	16,7	750	10,5	0,65	40,1	40	22,0	12,5	195
	5/6	FORMULACIÓN 3	22	22	16,7	750	16,9	0,94	43,1	40	22,0	12,5	195
	7/8	FORMULACIÓN 4	22	22	16,7	750	14,9	0,94	40,1	40	22,0	12,5	195
	9/10	FORMULACIÓN 5	22	22	16,7	750	12,5	0,65	44,4	40	22,0	12,5	195
ADHESIVOS INDUSTRIALES	13/14	FORMULACIÓN 7	22	22	16,7	750	10,5	0,65	39,3	40	22,0	12,5	195
	15/16	FORMULACIÓN 8	22	22	16,7	750	10,5	0,65	39,3	40	22,0	12,5	195
	17/18	FORMULACIÓN 9	22	22	16,7	750	16,9	0,94	41,1	40	22,0	12,5	195
	19/20	FORMULACIÓN 10	22	22	16,7	750	16,9	0,94	41,1	40	22,0	12,5	195
	23/24	FORMULACIÓN 12	22	22	16,7	750	11,5	0,65	39,9	40	22,0	12,5	195
FORESA RES 2061	11/12	FORMULACIÓN 6	22	22	16,7	750	10,5	1,00	63,6	60	10,0	12,5	195
	21/22	FORMULACIÓN 11	22	22	16,7	750	10,5	1,00	63,6	60	10,0	12,5	195

Tabla 4. Requisitos MDF de acuerdo con la norma UNE-EN 622-5: 2010

Propiedad		Norma	Unidades	REQUISITOS PARA MDF (UNE-EN 622-5)					
				Grosor del tablero (12-19 mm)		Grosor del tablero (19-30 mm)		Grosor del tablero (30-45 mm)	
				Tablero estructural para uso en condiciones secas (MDF.LA)	Tablero estructural para uso en condiciones húmedas (MDF.HLS)	Tablero estructural para uso en condiciones secas (MDF.LA)	Tablero estructural para uso en condiciones húmedas (MDF.HLS)	Tablero estructural para uso en condiciones secas (MDF.LA)	Tablero estructural para uso en condiciones húmedas (MDF.HLS)
IB seco[1]		EN 319	N/mm^2	0,60	0,75	0,60	0,75	0,60	0,70
% TS 24h[2]		EN 317	%	12,0	8,0	12,0	7,0	12,0	7,0
Módulo de rotura (MOR)[3]		EN 310	N/mm^2	25	30	23	28	21	21
Módulo de elasticidad (MOE)[3]		EN 310	N/mm^2	2500	2700	2300	2600	2100	2400
Opción 1	**%TS V-313**[4]	EN 317/EN 321	%	n/d	15	n/d	15	n/d	15
	IBV-313[4]	EN 319/EN 321	N/mm^2	n/d	0,20	n/d	0,15	n/d	0,10
Opción 2	**IBV-100**[5]	EN 319/EN 1087-1	N/mm^2	n/d	0,12	n/d	0,12	n/d	0,10

[1] Cohesión interna de acuerdo con la norma EN 319; [2] % Hinchamiento del grosor después de 24 h de inmersión en agua a 20 °C de acuerdo con la norma EN 317; [3] Módulo de rotura y Elasticidad de acuerdo con la norma EN 310; [4] % Hinchamiento del grosor y cohesión interna después de 3 ciclos de inmersión en agua-liofilización-secado (EN 321); [5] Cohesión interna después de un ciclo de ebullición-secado (EN 1087-1)

Tabla 5. Resultados de MDF en la planta piloto con formulaciones adhesivas de extracto de corteza de pino

	TABLEROS	Grosor (mm)	Densidad (Kg/m^3)		IB seco[1] (N/mm^2)		%TS 24h[2]		IB V100[3] (N/mm^2)		IB V-313[4]	N/mm^2)	%TS V-313[4]	
			Media	Desv est	Media	Desv est	Media	Desv est	Media	Desv est	Media	Desv est	Media	Desv est
ADHESIVOS PLANTA PILOTO	1/2	16	812	20	0,95	0,11	7,9	0,2	0,30	0,07	0,36	0,07	6,8	0,2
	3/4	16	825	17	1,10	0,09	7,8	0,2	0,28	0,07	0,30	0,05	9,7	0,8
	5/6	16	805	26	1,03	0,20	7,6	0,1	0,57	0,06	0,59	0,07	5,1	0,7
	7/8	16	813	21	1,14	0,24	7,5	0,5	0,29	0,04	0,29	0,05	8,9	1,0
	9/10	16	796	26	0,98	0,14	11,5	0,4	0,21	0,02	0,25	0,04	11,1	0,9
ADHESIVOS INDUSTRIALES	13/14	16	772	29	0,83	0,07	7,6	0,1	0,21	0,02	0,25	0,02	9,9	1,1
	15/16	16	790	26	0,82	0,02	7,8	0,2	0,20	0,02	0,24	0,01	10,5	0,5
	17/18	16	800	34	0,80	0,03	7,9	0,1	0,17	0,01	0,25	0,02	11,3	1,8
	19/20	16	801	22	0,80	0,04	7,9	0,2	0,18	0,01	0,23	0,03	11,4	2,1
	23/24	16	782	34	0,81	0,03	7,8	0,1	0,19	0,01	0,23	0,03	12,2	1,0
FORESA RES 2061	11/12	16	758	17	0,83	0,11	8,3	0,2	0,04	0,01	0,20	0,05	17,1	0,3
	21/22	16	764	35	0,82	0,03	8,4	0,2	0,05	0,00	0,13	0,03	22,1	0,8

[1] Cohesión interna de acuerdo con la norma EN 319; [2] % Hinchamiento del grosor de acuerdo con la norma EN 317; [3] Cohesión interna después de un ciclo de ebullición-secado (EN 1087-1); [4] Cohesión interna y % de hinchamiento del grosor después de un ciclo de inmersión en agua-liofilización-secado (EN 321). Se prepararon dos tableros por formulación. Los resultados muestran la media y la desviación estándar de 10 muestras individuales

EJEMPLO 2. PREPARACIÓN EN LA PLANTA PILOTO DE MDF UTILIZANDO UNA MEZCLA ADHESIVA QUE COMPRENDE EXTRACTO DE CORTEZA DE MIMOSA

Se prepararon monocapas de MDF en una planta a escala piloto utilizando las composiciones adhesivas a base de poliflavonoides de mimosa de la Tabla 6 y las formulaciones (la mezcla adhesiva de los componentes A y B) de la Tabla 7. En la Tabla 6, la cantidad de aceites vegetales es la suma de cera de palma hidrogenada con índice de yodo superior a 10 g I_2/100 g y aceite de soja, y aditivos es la suma de otros compuestos presentes en la composición adhesiva de la invención, en particular, la suma de tensioactivo aniónico obtenido in situ por reacción de ácidos grasos de cadena larga y dietanolamina, y tensioactivo no iónico (es decir: alcohol secundario etoxilado). Cada una de las composiciones adhesivas de la Tabla 6 se usó para obtener la formulación (es decir, mezcla adhesiva) del mismo número en la Tabla 7.

El extracto de mimosa utilizado en estas composiciones era un polvo sólido con una humedad del 6 %, contenido de polifenoles (flavonoides) del 68 %, un pH (solución al 10 % p/p) de 7,0, una viscosidad (solución al 50 % p/p a 25 °C) de 600 cP, reactividad/tiempo de gel (solución al 50 % p/p con 10 % de polvo de paraformaldehído Chemanol a 100 °C) 90 s, y reactividad/tiempo de gel (solución al 50 % p/p con polvo de hexamina al 8 % p/p a 100 °C) 150 seg.

Tabla 6. Composiciones adhesivas del Ejemplo 2

COMPOSICIONES ADHESIVAS	Partes en peso								
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
EXTRACTO DE MIMOSA	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	0,0	0,0	0,0
AGUA	156,5	150,0	163,1	150,0	171,1	150,0	0,0	0,0	0,0
ACEITES VEGETALES	4,7	0,0	9,3	0,0	15,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ADITIVOS	0,4	0,0	0,9	0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0
FORESA RES 1350 (64 %)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	156,3	156,3	156,3
CERA FORESA 2102 (60 %)	0,0	8,3	0,0	16,7	0,0	25,0	8,3	16,7	25,0

En la Tabla 6, las composiciones adhesivas 1, 3 y 5 son de acuerdo con la invención que comprenden extracto de mimosa, mientras que las composiciones 2, 4 y 6 son composiciones comparativas que utilizan una resina adhesiva diferente (en particular, la resina UF FORESA RES1350) y/o un agente hidrófobo diferente (en particular, la cera de parafina FORESA WAX 2102), y las composiciones 7-9 son composiciones de control.

Tabla 7. Formulaciones del Ejemplo 2 para MDF a escala piloto (usando extracto de mimosa) y formulaciones adhesivas comparativas

	TABLEROS MDF [1]	**1/2**	**3/4**	**5/6**	**7/8**	**9/10**	**11/12**	**13/14**	**15/16**	**17/18**
	FORMULACIONES	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
		Partes en peso								
Componente A	**Composiciones adhesivas de la invención**	311,6	0,0	323,3	0,0	337,5	0,0	0,0	0,0	0,0
	Composiciones adhesivas comparativas	0,0	308,3	0,0	316,7	0,0	325,0	164,6	173,0	181,3
Componente B	**SOLUCIÓN ACUOSA DE HEXAMINA AL 40 %**	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	0,0	0,0	0,0
	FORESA CAT 3009 (60 %)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,3	8,3	8,3

[1] Se prepararon dos tableros de MDF por cada formulación (la cantidad necesaria de fibra seca fue de 1000 g)

ES 2 999 344 T3

Como ejemplo, a continuación se describe la preparación de la mezcla adhesiva correspondiente a la formulación 1 (Tableros 1/2).

Componente A

Se añadieron 0,15 g de ácido graso de cadena larga y 0,15 g de dietanolamina a 6,5 g de agua a una temperatura de aproximadamente 70 °C, y la mezcla acuosa se agitó para obtener el tensioactivo iónico in situ por reacción con ácidos grasos. Posteriormente, se añadieron 4,2 g de cera de palma hidrogenada fundida con un índice de yodo superior a 10 g I_2/100 g, 0,5 g de aceite de soja y 0,10 g del tensioactivo no iónico, en particular un etoxilato de alcohol secundario, gradual y secuencialmente a la mezcla mientras se agitaba y se mantenía la temperatura a aproximadamente 70 °C. Después, la mezcla calentada obtenida se enfrió lentamente hasta alcanzar una temperatura de 20-25 °C. A continuación, se añadieron a la mezcla 300 g de una solución acuosa que comprende 50 % en peso de extracto de mimosa, preparado previamente disolviendo 150 g de extracto de mimosa en forma sólida en 150 g de agua, y se agitó hasta la homogeneización para obtener una composición adhesiva uniforme lista para ser almacenada hasta su uso.

Componente B (solución de hexamina al 40 % en peso)

Se hizo una sola preparación de 200 g de solución homogénea de hexamina al 40 %, que se mezcló con la composición adhesiva que contenía 6 poliflavonoides de acuerdo con las cantidades de la Tabla 7. Para la preparación de esta solución, se utilizó un pequeño dispersor de alto cizallamiento para mantener la agitación durante todo el proceso a una temperatura de 20 °C a 25 °C. En estas condiciones, se añadieron gradualmente 80 g de hexamina a 120 g de agua y la mezcla se agitó hasta obtener la composición endurecedora.

Todas las composiciones preparadas (componentes A y B) fueron debidamente identificadas, envasadas y almacenadas durante 2 semanas a una temperatura de 20 °C a 25 °C antes de ser utilizadas en la fabricación de tableros MDF. Después de ese tiempo, la viscosidad de las composiciones adhesivas se midió a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} en un reómetro de placa Peltier DHR-2 de TA Instruments, y ninguno de los valores de viscosidad fue superior a 1000 cP.

A la hora de fabricar los tableros de MDF, los componentes A, B y, si era necesario, agua para regular la humedad de las fibras encoladas, se mezclaron utilizando un pequeño dispersor de alto cizallamiento durante 5-10 min.

Las condiciones de preparación a escala piloto de MDF se describen en la Tabla 8 y los resultados obtenidos en la Tabla 9 (ver más abajo).

Pendiente del MOE y MOR (no analizado), todos los tableros MDF preparados con adhesivos de extracto de corteza de mimosa cumplían los requisitos para tablero estructural para uso en seco (MDF.LA) de acuerdo con la norma UNE-EN 622-5 (véase Tabla 4 anterior), pero las composiciones y mezclas adhesivas de acuerdo con la invención producen una cohesión interna más alta y un hinchamiento de menor grosor en comparación con los tableros de control 3/4, 7/8 y 11/12, preparados utilizando una composición comparativa que comprende una cera sintética (emulsión de parafina FORESA WAX 2102) como agente hidrófobo.

Tabla 8. Condiciones de preparación a escala piloto de MDF con formulaciones adhesivas del Ejemplo 2

								% Contenido de sólidos				
TABLEROS	**MEZCLA ADHESIVA**	**Longitud (cm)**	**Anchura (cm)**	**Grosor (mm)**	**Densidad del tablero (kg/m^3)**	**% Componente A seco sobre fibra seca**	**% Componente B seco sobre fibra seca**	**Componente A [1]**	**Componente B [2]**	**Contenido de humedad de fibras encoladas (%)**	**Tiempo de prensa (s/mm)**	**Temperatura de prensa (°C)**
1/2	FORMULACIÓN 1	22	22	16,7	750	15,5	1,2	49,7	40,0	16,7	12,5	195
3/4	FORMULACIÓN 2	22	22	16,7	750	15,5	1,2	50,3	40,0	16,7	12,5	195
5/6	FORMULACIÓN 3	22	22	16,7	750	16,0	1,2	49,5	40,0	16,7	12,5	195
7/8	FORMULACIÓN 4	22	22	16,7	750	16,0	1,2	50,5	40,0	16,7	12,5	195
9/10	FORMULACIÓN 5	22	22	16,7	750	16,5	1,2	49,2	40,0	16,7	12,5	195
11/12	FORMULACIÓN 6	22	22	16,7	750	16,5	1,2	50,8	40,0	16,7	12,5	195
13/14	FORMULACIÓN 7	22	22	16,7	750	10,5	0,5	63,8	60,0	10,0	12,5	195
15/16	FORMULACIÓN 8	22	22	16,7	750	11,0	0,5	63,6	60,0	10,0	12,5	195
17/18	FORMULACIÓN 9	22	22	16,7	750	11,5	0,5	63,4	60,0	10,0	12,5	195

Tabla 9. Resultados de MDF en la planta piloto con formulaciones adhesivas del Ejemplo 2

	TABLEROS	Grosor (mm)	Densidad (Kg/m^3)		IB seco[1] (N/mm^2)		%TS 24h[2]	
			Media	Desv est	Media	Desv est	Media	Desv est
PLANTA PILOTO MDF	1/2	16	737	20	0,71	0,11	9,8	0,2
	3/4	16	745	17	0,67	0,09	10,8	0,2
	5/6	16	752	26	0,73	0,10	8,5	0,1
	7/8	16	739	21	0,65	0,12	9,4	0,5
	9/10	16	760	26	0,72	0,14	7,4	0,4
	11/12	16	738	17	0,63	0,11	8,3	0,2
	13/14	16	754	22	0,72	0,04	10,4	0,2
	15/16	16	762	35	0,67	0,03	9,1	0,2
	17/18	16	741	34	0,62	0,03	7,6	0,1

[1] Cohesión Interna de acuerdo con la norma EN 319; [2] % Hinchamiento grosor de acuerdo con la norma EN 317; Se prepararon dos tableros por formulación. Los resultados muestran la media y la desviación estándar de 10 muestras individuales

EJEMPLO 3. PREPARACIÓN EN LA PLANTA PILOTO DE TABLEROS PRENSADOS UTILIZANDO UN ADHESIVO DE CORTEZA DE MIMOSA

Se prepararon tableros prensados de tres capas en una planta a escala piloto utilizando las composiciones adhesivas a base de poliflavonoides de mimosa de la Tabla 10 y las formulaciones (la mezcla adhesiva de los componentes A y B) de la Tabla 11. En la Tabla 10, la cantidad de aceites vegetales es la suma de cera de palma hidrogenada con índice de yodo superior a 10 g I_2/100 g y aceite de soja, y aditivos es la suma de otros compuestos presentes en la composición adhesiva de la invención, en particular, la suma de tensioactivo aniónico obtenido in situ por reacción de ácidos grasos de cadena larga y dietanolamina, y tensioactivo no iónico (es decir: alcohol secundario etoxilado). Cada una de las composiciones adhesivas de la Tabla 10 se usó para obtener la formulación (es decir, mezcla adhesiva) del mismo número en la Tabla 11.

El extracto de mimosa utilizado en las formulaciones fue el mismo que se describe en el Ejemplo 2.

Tabla 10. Composiciones adhesivas del Ejemplo 3 para tableros prensados

COMPOSICIONES ADHESIVAS	Partes en peso					
	1		2		3	
	Capa central	Capa superficial	Capa central	Capa superficial	Capa central	Capa superficial
EXTRACTO DE MIMOSA	79,0	41,6	78,6	41,3	78,4	41,2
AGUA	56,8	29,9	60,6	31,8	64,5	34,0
DEG	15,8	8,3	15,8	8,3	15,6	8,2
ACEITES VEGETALES	3,0	1,6	5,8	3,1	8,7	4,6
ADITIVOS	0,3	0,1	0,6	0,3	0,8	0,4

Tabla 11. Formulaciones del Ejemplo 3 para tableros prensados a escala piloto

	TABLEROS MDF [1]	1/2		3/4		5/6	
	FORMULACIONES	1 Capa central	1 Capa superficial	2 Capa central	2 Capa superficial	3 Capa central	3 Capa superficial
		Partes en peso					
Componente A	**Composiciones adhesivas de la invención**	154,8	81,5	161,4	84,8	168,0	88,4
Componente B	**Solución acuosa de hexamina al 40 %**	15,8	6,7	15,8	6,7	15,6	6,7

[1] Se prepararon dos tableros prensados por cada formulación. La cantidad de partículas secas para preparar dos tableros fue de 1190 g, donde el 65 % en peso de las partículas secas se usó para la capa central y el 35 % en peso de las partículas secas se usó para la capa superficial.

Como ejemplo, se describe a continuación la preparación de la mezcla adhesiva correspondiente a la formulación 1.

Componente A para la capa central

Se añadieron 0,11 g de ácido graso de cadena larga y 0,11 g de dietanolamina a 4,2 g de agua a una temperatura de aproximadamente 70 °C, y la mezcla acuosa se agitó para obtener el tensioactivo iónico in situ por reacción con ácidos grasos. Posteriormente, se añadieron 2,7 g de cera de palma hidrogenada fundida con un índice de yodo superior a 10 g I_2/100 g, 0,3 g de aceite de soja y 0,08 g del tensioactivo no iónico, en particular un etoxilato de alcohol secundario, gradual y secuencialmente a la mezcla mientras se agitaba y se mantenía la temperatura a aproximadamente 70 °C. Después, la mezcla calentada obtenida se enfrió lentamente hasta alcanzar una temperatura de 20-25 °C. A continuación, se añadió a la mezcla 131,6 g de una solución acuosa que comprende 60 % en peso de extracto de mimosa, preparado previamente disolviendo 79 g de extracto de mimosa en forma sólida en 53 g de agua, y se agitó hasta homogeneización. Finalmente, se añadieron 15,8 g de dietilenglicol (DEG) y la mezcla se agitó para obtener una composición adhesiva uniforme lista para ser almacenada hasta su uso.

Componente B (solución de hexamina al 40 % en peso)

Se hizo una sola preparación de 100 g de solución homogénea de hexamina al 40 % en peso, la cual se mezcló con la composición adhesiva que contiene 6 poliflavonoides (3 formulaciones x 2 capas) de acuerdo con las cantidades establecidas en la Tabla 11. Para la preparación de esta solución, se utilizó un pequeño dispersor de alto cizallamiento para mantener la agitación durante todo el proceso a una temperatura de 20 °C a 25 °C. En estas condiciones, se añadieron gradualmente 40 g de hexamina a 60 g de agua y la mezcla se agitó hasta obtener la composición endurecedora.

Todas las composiciones preparadas (componentes A y B) fueron debidamente identificadas, envasadas y almacenadas durante 2 semanas a una temperatura de 20 °C a 25 °C antes de ser utilizadas en la fabricación de tableros prensados. Después de ese tiempo, la viscosidad de estas composiciones adhesivas se midió a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} en un reómetro de placa Peltier DHR-2 de TA Instruments, y ninguno de los valores de viscosidad fue superior a 1000 cP.

Las condiciones de preparación a escala piloto del tablero prensado se describen en la Tabla 12, los requisitos del tablero prensado de acuerdo con la norma UNE-EN 312: 2010 en la Tabla 13 y los resultados obtenidos en la Tabla 14. Solo se analizó la cohesión interna en seco y el hinchamiento del grosor.

A la hora de fabricar los tableros prensados, los componentes A, B y, si era necesario, agua para regular la humedad de las fibras encoladas, se mezclaron utilizando un pequeño dispersor de alto cizallamiento durante 5 min a 10 min para obtener la mezcla adhesiva correspondiente, también llamada formulación en el presente documento.

Tabla 12. Condiciones de preparación a escala piloto de tableros prensados con formulaciones adhesivas del Ejemplo 3

						% Contenido de sólidos											
					Capa central		Capa superficial		Capa central		Capa superficial			Contenido de humedad de fibras encoladas (%)			
TABLEROS	Formulación	Longitud (cm)	Anchura (cm)	Grosor (mm)	Densidad del tablero (kg/m³)	% Componente A seco sobre fibra seca	% Componente B seco sobre fibra seca	% Componente A seco sobre fibra seca	% Componente B seco sobre fibra seca	Componente A	Componente B	Componente A	Componente B	Capa central	Capa superficial	Tiempo de prensa (s/mm)	Temperatura de prensa (°C)
1/2	1	23,7	23,7	18,0	650	16,5	1,0	16,5	0,81	63,3	40,0	63,3	40,0	13,8	13,8	12,50	195
3/4	2	23,7	23,7	18,0	650	16,0	1,0	16,0	0,81	62,4	40,0	62,4	40,0	13,8	13,8	12,50	195
5/6	3	23,7	23,7	18,0	650	16,5	1,0	16,5	0,81	61,5	40,0	61,5	40,0	13,8	13,8	12,50	195

Tabla 13. Requisitos para tableros prensados de acuerdo con la norma UNE-EN 312: 2010

				REQUISITOS PARA EL TABLERO PRENSADO (UNE-EN 312)						
				Grosor del tablero (13-20 mm)						
Propiedad		Norma	Unidades	Tipo P1	Tipo P2	Tipo P3	Tipo P4	Tipo P5	Tipo P6	Tipo P7
IB seco[1]		EN 319	N/mm^2	0,24	0,35	0,45	0,35	0,45	0,50	0,70
% TS 24h[2]		EN 317	%	n/d	n/d	14,0	15,0	10,0	15,0	10,0
Módulo de rotura (MOR)[3]		EN 310	N/mm^2	10	11	14	15	16	18	20
Módulo de elasticidad (MOE)[3]		EN 310	N/mm^2	n/d	1600	1950	2300	2400	3000	3100
Solidez superficial (SS)[4]		EN 311	N/mm^2	n/d	0,8	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Opción 1	%TS V-313[5]	EN 317/ EN 321	%	n/d	n/d	13,0	n/d	12,0	n/d	11,0
	IB V-313[5]	EN 319/ EN 321	N/mm^2	n/d	n/d	0,13	n/d	0,22	n/d	0,36
Opción 2	IB V-100[6]	EN 319/ EN 1087-1	N/mm^2	n/d	n/d	0,08	n/d	0,14	n/d	0,23

[1] Cohesión interna de acuerdo con la norma EN 319; [2] % Hinchamiento grosor después de 24 h de inmersión en agua a 20 °C de acuerdo con la norma EN 317; [3] Módulo de rotura y elasticidad de acuerdo con la norma EN 310; [4] Solidez superficial de acuerdo con la norma EN 311: 2002; [5] % Hinchamiento del grosor y cohesión interna después de 3 ciclos de inmersión en agua-liofilización-secado (EN 321), [6] Cohesión interna después de un ciclo de ebullición-secado (EN 1087-1)

Tabla 14. Resultados en la planta piloto de tableros prensados con formulaciones adhesivas del Ejemplo 3

TABLEROS	Grosor (mm)	Densidad (Kg/m^3)		IB seco[1] (N/mm^2)		%TS 24h[2]	
		Media	Desv est	Media	Desv est	Media	Desv est
1/2	16	645	11	0,71	0,08	14,2	0,02
3/4	16	651	13	0,68	0,09	12,1	0,03
5/6	16	648	9	0,69	0,07	9,8	0,02

[1] Cohesión Interna de acuerdo con la norma EN 319; [2] % Hinchamiento grosor de acuerdo con la norma EN 317; Se prepararon dos tableros por formulación. Los resultados muestran la media y la desviación estándar de 10 muestras individuales

Tal como se puede observar en la Tabla 14, todos los tableros muestran una cohesión interna en seco promedio que cumpliría los requisitos para tableros prensados tipo P1 a tipo P6 e incluso tipo P7 (IB en seco superior a 0,70 N/mm^2) para tableros 1/2 fabricados con la formulación 1. Por otro lado, el hinchamiento del grosor promedio varió de 9,8 % a 14,2 % dependiendo de la carga de agente hidrófobo, lo que sería suficiente para satisfacer los requisitos para tableros prensados tipo P5 y P7 (TS inferior al 10 %) en los tableros 5/6 (Formulación 3), tipo P3 (TS inferior al 14 %) en los tableros 3/4 (Formulación 2), y tipo P4 y P6 (TS inferior al 15 %) en los tableros 1/2 (Formulación 1). En consecuencia, los resultados indican que cantidades crecientes de los agentes hidrófobos de acuerdo con la invención reducen significativamente el hinchamiento del grosor sin afectar negativamente a la cohesión interna en seco.

EJEMPLO 4: Estabilidad de las composiciones adhesivas

Con el fin de comprobar la estabilidad de las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención, algunas composiciones que comprenden un agente hidrófobo y, opcionalmente, un agente reductor de la viscosidad se han almacenado a 20 °C. La viscosidad de esta composición se ha medido periódicamente a 25 °C y velocidad de cizallamiento de 100 s.$^{-1}$ en un reómetro de placa Peltier DHR-2 de TA Instruments.

Las composiciones adhesivas a base de polifenoles de mimosa preparadas se describen en la Tabla 15, y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 16. Los ingredientes de esta composición son como se describen en el Ejemplo 2 (véase arriba).

Tabla 15: Composiciones adhesivas de acuerdo con la invención y composiciones adhesivas comparativas para el estudio de estabilidad

COMPOSICIONES ADHESIVAS	Partes en peso								
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8***	**9***
EXTRACTO DE MIMOSA	40,0	40,0	40,0	50,0	50,0	50,0	50,0	20,0	20,0
AGUA	70,6	62,2	64,5	63,2	52,8	55,6	55,6	30,0	30,0
DEG	0,0	0,0	4,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0
TRIACETINA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0
ACEITES VEGETALES	7,5	1,6	3,2	9,4	2,0	4,0	4,0	0,0	0,0
ADITIVOS	0,7	0,2	0,3	0,9	0,2	0,4	0,4	0,0	0,0
CERA FORESA 2102 (60 %)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	0,0
CERA FORESA 2502 (60 %)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,9

Tabla 16: Viscosidad de las composiciones adhesivas a lo largo del tiempo

	Período de almacenamiento (días)					
Viscosidad de la composición (cP, 25 °C, 100 $^{-1}$)	0	7	14	21	28	44
1	29	29	33	33	32	34
2	30	34	39	36	36	33
3	26	28	29	29	31	30
4	107	109	125	117	121	115
5	171	181	216	256	216	256
6	93	119	105	127	124	115
7	133	130	192	148	169	148

En las composiciones comparativas 8 y 9, se observó parafina separada en la superficie de la composición solo unas pocas horas después de su preparación. En comparación, las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención (es decir, las composiciones 1 a 7) permanecieron estables, de modo que no se observó separación de fases y la viscosidad se mantuvo muy por debajo de 1000 cP.

Aparte de eso, los resultados de estabilidad obtenidos de algunas composiciones adhesivas a base de poliflavonoides de pino de acuerdo con la invención se describen en la Tabla 17 a continuación.

Tabla 17: Composiciones adhesivas de acuerdo con la invención (extracto de pino) para el estudio de estabilidad

COMPOSICIONES ADHESIVAS	Partes en peso			
	1	**2**	**3**	**4**
EXTRACTO DE PINO	35,0	35,0	35,0	35,0
AGUA	66,1	68,4	66,1	68,4
DEG	3,5	3,5	7,0	7,0
ACEITES VEGETALES	0,8	2,4	0,8	2,4
ADITIVOS	0,1	0,2	0,1	0,2

Tabla 18: Periodo de validez de las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención (extracto de pino)

		Almacenamiento a 20 °C	
COMPOSICIÓN ADHESIVA	**Días**	**Viscosidad (mPa-s)[1]**	**Estabilidad[2] (días)**
1	0	462	21
	8	631	
	17	821	
	30	1538	
	38	2255	
	44	3042	
2	0	344	35
	8	544	
	17	680	
	30	807	
	38	1289	
	44	1393	
	52	1415	
	66	3388	
3	0	274	35
	8	369	
	17	405	
	30	595	
	38	1118	
	44	1545	
	52	2251	
	59	2483	
	66	5768	
4	0	222	52
	8	283	
	17	340	
	30	439	
	38	692	
	44	744	
	52	977	
	59	1120	
	66	1563	

[1] Medido a 25 °C y 100 s^{-1} de velocidad de cizallamiento en un reómetro DHR-2 (TA Instruments) usando geometría de placa Peltier.
[2] La estabilidad se define como el período de tiempo hasta que el adhesivo alcanza los 1000 mPas a 100 s^{-1}.

El extracto de pino utilizado para la preparación de estas composiciones adhesivas tenía un número de Stiasny de 82.

Ninguna de estas composiciones adhesivas mostró separación de fases durante la prueba.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva **caracterizada por que** comprende:

- al menos un adhesivo de base biológica, en donde dicho adhesivo de base biológica es un polímero a base de poliflavonoides,
- al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos,
- al menos un aceite vegetal seleccionado de aceite de palma, aceite de soja y una combinación de los mismos,
- opcionalmente, un agente reductor de la viscosidad preferentemente seleccionado de glicol, triacetina y una combinación de los mismos; y
- agua.

2. La composición adhesiva de la reivindicación 1, que comprende al menos un extracto vegetal que comprende poliflavonoides.

3. La composición adhesiva de la reivindicación 2, en donde dicho extracto vegetal se selecciona de extracto de corteza de mimosa, extracto de corteza de quebracho, extracto de corteza de falso abeto, extracto de corteza de zumaque, extracto de corteza de pino, extracto de médula de nuez pecana, extracto de corteza de abeto de Douglas y una combinación de los mismos, preferentemente se selecciona de extracto de corteza de mimosa, extracto de médula de nuez pecana, extracto de corteza de pino y una combinación de los mismos.

4. La composición adhesiva de una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde el índice de Stiasny del extracto vegetal es superior al 65 %, preferentemente igual o superior al 75 %.

5. La composición adhesiva de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el glicol es un compuesto de fórmula $HOCH_2CH_2(OCH_2CH2)_nOH$, en donde n es igual a o mayor de 0, preferentemente n varía de 0 a 2, y más preferentemente el glicol se selecciona de monoetilenglicol y dietilenglicol.

6. La composición adhesiva de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, que comprende:

- de 28 % en peso a 51 % en peso de al menos un extracto vegetal que comprende poliflavonoides,
- de 0,04 % en peso a 0,5 % en peso de al menos un tensioactivo seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos, añadiéndose el tensioactivo como tal o se obtiene in situ mediante la adición de una base, preferentemente entre 0,02 % en peso y 0,3 % en peso de etanolamina,
- de 0,6 % en peso a 7,4 % en peso de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado,
- de 0,06 % en peso a 0,8 % en peso de aceite de soja,
- de 0 a 17 % en peso de un agente reductor de la viscosidad preferentemente seleccionado de glicol, triacetina y una combinación de los mismos; y
- de 32 % en peso a 65 % en peso de agua;

en donde todas las cantidades se expresan en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva, y la suma de estas cantidades es igual o inferior al 100 %;
en donde la viscosidad de la composición adhesiva es preferentemente de 10 cP a 1000 cP, más preferentemente de 20 cP a 600 cP, medido a 25 °C y velocidad de cizallamiento 100 s^{-1}.

7. Un sistema adhesivo **caracterizado por que** comprende, aislados unos de otros:

- Componente A: la composición adhesiva como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y
- Componente B: al menos un agente endurecedor, preferentemente, el al menos un agente endurecedor está comprendido en una composición endurecedora que comprende además agua.

8. El sistema adhesivo de la reivindicación 7, en donde el componente A es la composición adhesiva como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y el agente endurecedor se selecciona de hexamina, tris(hidroximetil)nitrometano, glioxal, ácidos de Lewis, 2,5-dihidroximetilfurano, fracciones de 2,5-dihidroximetilfurano, polietilenimina (PEI) y cualquier combinación de los mismos, preferentemente hexamina.

9. El sistema adhesivo de la reivindicación 8, que comprende:

- Componente A: la composición adhesiva como se ha definido en la reivindicación 6, y
- Componente B: la composición endurecedora que comprende: de 2 a 12 partes en peso de hexamina, en donde la hexamina está contenida en una solución acuosa con una concentración entre 30 % en peso y 42 % en peso, y

la cantidad de hexamina se expresa en partes en peso con respecto a 100 partes en peso de contenido sólido del extracto vegetal presente en la composición adhesiva.

10. Una mezcla adhesiva que comprende el componente A y el componente B como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.

11. Uso de la composición adhesiva como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, el sistema adhesivo como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 o la mezcla adhesiva como se ha definido en la reivindicación 10 para la fabricación de tableros de material compuesto de madera, preferentemente tableros de fibra, tableros prensados, cartones aglomerados, madera contrachapada, cartones o tableros de virutas orientadas; o aislamientos de fibra de vidrio o aislamientos de lana de roca, o esteras de fibra tejidas o no tejidas para moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes.

12. Tableros de material compuesto de madera que comprenden fibras lignocelulósicas adheridas por una mezcla adhesiva como se ha definido en la reivindicación 10.

13. Tablero de material compuesto de madera de la reivindicación 12, en donde el tablero de material compuesto de madera es un tablero MDF que cumple al menos con los requisitos para tablero estructural para uso en condiciones secas (MDF.LA) de acuerdo con la norma UNE-EN 622-5: 2010.

14. Tablero de material compuesto de madera de la reivindicación 12, en donde el tablero de material compuesto de madera es un tablero prensado que cumple al menos los requisitos para la categoría P1, P2 o P4 de acuerdo con la norma UNE-EN-312: 2010.