

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 922 775**

51 Int. Cl.:

B32B 21/04 (2006.01)

C08G 8/08 (2006.01)

C09J 161/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2019** **PCT/EP2019/057303**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2019** **WO19180235**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2019** **E 19711392 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2022** **EP 3768510**

54 Título: **Composición adhesiva monocomponente que comprende resina a base de formaldehído con un contenido de formaldehído libre inferior al 0,1 % en peso, que comprende resorcinol, alquilresorcinol y/o tanino**

30 Prioridad:

23.03.2018 EP 18382205

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.09.2022

73 Titular/es:

FORESA TECHNOLOGIES S.L.U. (100.0%)
Avda. D^a Urraca 91
36650 Caldas de Rei, Pontevedra, ES

72 Inventor/es:

OTERO VÁZQUEZ, LUIS ALBERTO;
CASAS PÉREZ, JOSÉ MANUEL y
FERNÁNDEZ FONDEVILA, LUCIANO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 922 775 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición adhesiva monocomponente que comprende resina a base de formaldehído con un contenido de formaldehído libre inferior al 0,1 % en peso, que comprende resorcinol, alquilresorcinol y/o tanino

5

Campo de la invención

Composición adhesiva acuosa monocomponente, útil como composición aglutinante para sustratos fibrosos, caracterizada por que la composición adhesiva comprende: (A) del 5 % en peso al 75 % en peso de una resina a base de formaldehído, obtenida por reacción del formaldehído con un segundo componente, y que comprende del 0,5 % en peso al 30 % en peso de al menos un neutralizador del formaldehído, y que comprende el 0,1 % en peso o menos de formaldehído libre, determinado mediante el método ISO 11402: 2004; en donde dicho segundo componente consiste en fenol, siendo la relación molar del formaldehído con respecto al fenol en la resina a base de formaldehído de entre 1,5 y 3,0; o dicho segundo componente es una mezcla de fenol y al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante tratamiento térmico de residuos agroforestales, en donde en una resina de formaldehído-fenol con una relación molar de formaldehído con respecto al fenol de entre 1,5 y 3,0, hasta el 50 % en peso del fenol se reemplaza por una cantidad en peso, de al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante tratamiento térmico de residuos agroforestales, siendo dicha cantidad en peso exactamente la misma cantidad en peso de fenol reemplazado o hasta un 25 % más o menos que la cantidad en peso de fenol sustituido; (B) del 0,5 % en peso al 10 % en peso de al menos un compuesto seleccionado entre resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino, que no está condensado con la resina de fenol-formaldehído; y por que la composición adhesiva tiene un contenido de formaldehído libre del 0,1 % en peso o menos, determinado mediante el método ISO 11402:2004. La composición adhesiva monocomponente de acuerdo con la invención es útil en la fabricación de varios materiales, por ejemplo, de tableros compuestos de madera, tales como tableros derivados de la madera, tableros de fibra, esteras de fibras tejidas o no tejidas, naturales o sintéticas, para el moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada y cartones, pero también de aislamientos de fibra de vidrio o lana de roca. La composición adhesiva monocomponente de acuerdo con la invención tiene un contenido de formaldehído libre del 0,1 % en peso o inferior, cumpliendo así con las cada vez más estrictas normas legales en materia de emisión de formaldehído, y sorprendentemente, permite, como una ventaja adicional de la invención, una menor temperatura de prensado y factor de prensado durante la fabricación de tableros.

35

Antecedentes de la invenciónFabricación de tableros compuestos de madera

40

La fabricación de tableros compuestos de madera, tales como tableros de partículas, tablero de fibra (MDF [*Medium Density Fiberboard*] y HDF [*High Density Fiberboard*]), esteras de fibras naturales para moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes, aglomerados, tableros de filamentos orientados y similares, generalmente comprende primero combinar virutas, fibras o partículas de madera y un adhesivo. La mezcla se calienta luego a presión para curar el adhesivo y formar el tablero deseado. Las resinas a base de formaldehído, tal como fenol-formaldehído (PF, *Phenol-Formaldehyde*), son adhesivos típicos usados en la fabricación de dichos tableros.

45

Las resinas fenólicas son uno de los adhesivos más fabricados debido a las excelentes propiedades fisicoquímicas que aportan a los materiales fabricados con las mismas. De hecho, son una de las resinas más usadas para la fabricación de materiales compuestos de madera: madera contrachapada, tablero de fibra, tablero de fibras orientadas, esteras de fibras moldeables, etc.

50

Una de las principales desventajas de las resinas fenólicas (en comparación, por ejemplo, con las resinas de urea formaldehído o las resinas de melamina urea formaldehído), es su menor reactividad.

55

Para mitigar esto, existen catalizadores de naturaleza química diversa (incluyendo, por ejemplo, el resorcinol), pero con las desventajas relacionadas con la necesidad de proporcionar una solución de dos componentes, lo que dificulta la manipulación y aplicación (véase, por ejemplo, Martin W. Feng *et al.* (2010), "Wood and fibre science", Número 2, páginas 192-201).

60

Los tableros compuestos de madera, así como los aislamientos de fibra de vidrio o lana de roca, fabricados con adhesivos a base de formaldehído, se sabe que producen emisiones de formaldehído, tanto durante su fabricación como también posteriormente, con el tiempo, durante su almacenamiento o uso. En general, se sabe que el formaldehído es un irritante fuerte y un agente alergénico, y también se clasifica como carcinógeno.

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

65

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 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, una resina adhesiva, generalmente una resina termoestable, se proyecta 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 generalmente superior a 100 °C, para efectuar la policondensación de la resina y así obtener un producto de aislamiento térmico y/o acústico. Las composiciones adhesivas usadas comúnmente son resinas derivadas del formaldehído, similares a las utilizadas en la fabricación de tableros derivados de madera o tableros compuestos 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 (normalmente, 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 compuestos de madera.

Formaldehído

El formaldehído es un monómero, que se usa para polimerizar con urea, melamina, fenol para formar resinas aminoplásticas. El formaldehído está en discusión como contaminante del aire en interiores desde 1960 (O. Wittmann (1962), Holz Roh-Werkst., 20, 221-224), cuando se documentó la liberación de formaldehído del tablero de partículas durante su uso. Los efectos adversos para la salud de la exposición al formaldehído en interiores, en especial, la irritación de los ojos y las vías respiratorias superiores, se informaron por primera vez a mediados de 1960. Las emisiones de formaldehído de materiales unidos con resina de urea formaldehído se identificaron pronto como la causa de las quejas. En consecuencia, en 1977, la antigua Agencia Federal de Salud de Alemania propuso un valor de referencia de 0,1 ppm para limitar la exposición humana en las viviendas. En Alemania y Dinamarca, los criterios para la limitación y regulación de las emisiones de formaldehído de los materiales derivados de la madera se establecieron en 1981. Otros países siguieron y emitieron regulaciones a mediados de 1980. El formaldehído se identificó como uno de los contaminantes prioritarios del aire en interiores (Sprengler J.D. *et al.* (1983). *Science*, 221(4605), 9-17). En paralelo, los primeros estudios sobre la carcinogenicidad del formaldehído desencadenaron una avalancha de trabajo científico.

El reglamento REACH (sobre el registro, la evaluación, la autorización y la restricción de sustancias y preparados químicos, *Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals*) entró en vigor en 2007. Es el marco principal para la regulación química en la Unión Europea y se adoptó para mejorar la protección de la salud humana y el medio ambiente de los riesgos que pueden presentar los productos químicos. El REACH no solo se aplica a aquellos productos químicos utilizados en procesos industriales, sino también a productos químicos en productos para uso previsto en la ubicación del cliente, por ejemplo, materiales de construcción, tejidos, productos de consumo y otros electrodomésticos.

La Agencia Europea de Productos Químicos solicita la provisión de un Informe sobre la Seguridad Química (ISQ) para los productos fabricados con formaldehído, siguiendo la "DECISIÓN SOBRE EVALUACIÓN DE SUSTANCIAS DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 46, APARTADO 1, DEL REGLAMENTO (CE) NO 1907/2006 para formaldehído, NÚMERO CAS 50-00-0 (N.º CE 200-001-8)".

En 2004, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, *International Agency for Research on Cancer*) clasificó el formaldehído como carcinógeno humano (Grupo 1). La definición de un carcinógeno del Grupo 1 de acuerdo con la IARC es la siguiente: "Hay suficientes evidencias para concluir que puede causar cáncer en seres humanos". La evaluación se basa en información respecto a la relación entre el cáncer de nasofaringe y la leucemia relacionada con la exposición al formaldehído (*Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), 2006*). La Comisión Europea clasificó el formaldehído como carcinógeno 1B y mutágeno 2 el 5 de junio de 2014 en la ordenanza EU 605/2014. La categoría 1B establece que el efecto cancerígeno se ha demostrado en ensayos con animales y que es probable en seres humanos. La reclasificación da como resultado una serie de consecuencias dependiendo de la legislación nacional.

Para el lugar de trabajo, el *Comité Científico para los Límites de Exposición Profesional a agentes químicos (CCLEP)* recomendó una media ponderada cronológicamente de 8 horas de 0,3 ppm y un valor límite de exposición de corta duración de 0,6 ppm (*Comité Científico para los Límites de Exposición Profesional a agentes químicos (CCLEP), 2015*). El CCLEP considera al formaldehído como un carcinógeno del Grupo C (carcinógeno genotóxico con un umbral basado en el modo de acción). La Comisión alemana MAK (*Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), 2016*) también define una concentración máxima en el lugar de trabajo de 0,3 ppm, y clasifica el formaldehído como un carcinógeno del Grupo 4 (sustancias que causan cáncer en seres humanos o animales, o que se consideran cancerígenas para los seres humanos y para las que se puede derivar un valor MAK). El *Instituto Federal Alemán de Salud y Seguridad Ocupacional (BAuA)* sostiene que la bibliografía actual indica concentraciones de exposición a formaldehído sin efectos adversos, que apoya la suposición de una concentración umbral y permite la derivación de un valor límite ocupacional (*Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), 2015*).

En el año 2010, la OMS confirmó su valor de referencia en interiores para el formaldehído como 0,1 mg/m³ (*Organización Mundial de la Salud, 2010*). Se estudió a fondo la evaluación de la OMS en otro estudio, y se consideró que un valor de referencia del formaldehído de la calidad del aire de 0,1 mg/m³ era protector contra la irritación sensorial aguda y crónica en las vías respiratorias en la población general (Nielsen G. D., *et al.* (2010), *Arch Toxicol.*, 84, 423-446). Es más, los mismos autores afirman que el valor de referencia del formaldehído de la OMS también se considera defendible para la prevención de todos los tipos de cáncer, incluyendo neoplasias malignas linfohematopoyéticas.

En 2016, Alemania adoptó el valor de referencia de la OMS. El Comité sobre Valores de Referencia en Interiores ha resaltado lo siguiente: "*Basándose en una NOAEC (No Observed Adverse Effect Concentration, concentración sin efectos adversos observados) de 0,63 mg/m³ para la irritación sensorial en seres humanos, un factor de 1 para la extrapolación en el tiempo y un factor de 5 para la variabilidad entre seres humanos, el Comité obtiene un valor de referencia de precaución en interiores (RW I) de 0,1 mg de formaldehído por metro cúbico [...]. En conclusión, el valor de referencia del aire en interiores para el formaldehído también protege contra el riesgo de cáncer por formaldehído inhalado*" (*Ausschuss für Innenraumrichtwerte, 2016a*). El mismo comité declaró que, basándose en los datos actuales, no existe una asociación clara entre la exposición al formaldehído en el ambiente interior y el asma en niños (*Ausschuss für Innenraumrichtwerte, 2016b*).

A lo largo de los años, varias autoridades nacionales también reevaluaron sus valores de referencia del aire en interiores (*Salthammer et al. (2011), Chemosphere*, 82(11), 1507-17), y posteriormente, pretenden estar de acuerdo con la recomendación de la OMS de 0,1 mg/m³. Esta armonización es una etapa pragmática, ya que el valor de la OMS está muy bien evaluado y justificado. Es más, el valor de referencia normalmente tampoco es restrictivo, ya que las condiciones del formaldehído en condiciones normales de vida tienden a promediar entre 0,02 y 0,04 mg/m³ (*Salthammer T. et al., (2010), Chem Rev.* 110, 2536-2572). De acuerdo con el estado de la técnica disponible actualmente, una orientación al valor de referencia de la OMS de 0,1 mg/m³ parecería sensato, practicable y toxicológicamente defendible (*Salthammer et al., (2015), Int J Hyg Environ Health.*, 218(4), 433-6). El argumento es apoyado por Nielsen *et al.*, (2013), *Arch Toxicol.*, 87, 73-98. Estos autores han evaluado los enfoques actuales de los valores de referencia y llegan a la conclusión de que el valor de referencia de la OMS se ha fortalecido.

Por tanto, un objetivo continuo es absorber o "neutralizar" el formaldehído contenido en tableros compuestos de madera y/o generado durante la fabricación de dichos tableros u otros materiales, tales como aislamientos de lana de roca o fibra de vidrio.

Emisiones de formaldehído: métodos de ensayo

Muchas organizaciones han definido los métodos de ensayo con los que se debe determinar el nivel de emisiones de formaldehído:

La norma ISO 11402:2004, "Resinas fenólicas, amínicas y de condensación - Determinación del contenido en formaldehído libre", especifica tres métodos para determinar el contenido en formaldehído libre en las siguientes resinas:

a) Resinas fenólicas, mediante valoración potenciométrica en solución acuosa u orgánica (procedimiento del cloruro de hidroxilamina). El método es aplicable a las resinas con un contenido en formaldehído libre igual o inferior al 15 % en masa. Para el contenido en formaldehído libre entre el 15 % en masa y el 30 % en masa, puede ser necesario, por consiguiente, ajustar las concentraciones de las soluciones volumétricas patrón utilizadas.

b) Resinas amínicas y resinas de furano (procedimiento del sulfito). El método es aplicable a las resinas resultantes de la policondensación de urea y melamina con formaldehído y a resinas de furano resultantes de la policondensación de alcohol furfúrico con formaldehído sin ninguna modificación adicional.

c) Resinas de condensación (procedimiento KCN), se incluyen las resinas de urea, resinas de furano, resinas de melamina y resinas fenólicas, así como combinaciones y modificaciones de estas resinas.

El contenido en formaldehído libre determinado en las resinas de condensación de formaldehído usando la norma ISO 11402:2004 representa el contenido real en el momento de la determinación. El valor no tiene ninguna relación cuantitativa con el contenido en formaldehído libre durante o después del procesamiento.

El Título VI de la TSCA (*Toxic Substances Control Act*) proporciona ensayos trimestrales y de control de calidad para la madera contrachapada de madera dura, tablero de partículas y MDF, utilizando métodos específicos desarrollados por la organización ASTM International (*American Society for Testing and Materials*), entre ellos merece la pena señalar:

ASTM D5582-00 (Reaprobada en 2006), Método de ensayo convencional para determinar los niveles de formaldehído a partir de productos de madera utilizando un desecador. Este método de ensayo describe un procedimiento a pequeña escala para medir el potencial de emisiones de formaldehído de los productos de madera. El nivel de formaldehído se determina recogiendo formaldehído transmitido por aire en un pequeño depósito de agua

destilada dentro de un desecador cerrado. La cantidad de formaldehído se determina mediante un procedimiento de ensayo de ácido cromotrópico.

ASTM D6007-02, Método de ensayo convencional para determinar las concentraciones de formaldehído en el aire de productos de madera utilizando una cámara a pequeña escala. Este método de ensayo mide las concentraciones de formaldehído en el aire de productos de madera en condiciones de ensayo definidas de temperatura y humedad relativa. Los resultados obtenidos con este método de ensayo de cámara a pequeña escala están destinados a ser comparables con los resultados obtenidos al probar muestras de productos más grandes mediante el método de ensayo de cámara grande para productos de madera, Método de ensayo E 1333.

ASTM E1333-10, Método de ensayo convencional para determinar las concentraciones de formaldehído en el aire y tasas de emisión de productos de madera utilizando una cámara grande. Este método de ensayo mide la concentración de formaldehído en el aire y la tasa de emisión de productos de madera que contienen formaldehído en condiciones diseñadas para simular el uso del producto. La concentración en el aire y la tasa de emisión se determinan en una cámara grande en condiciones de ensayo específicas de temperatura y humedad relativa. Los procedimientos generales también están destinados a probar combinaciones de productos a relaciones de carga de productos y a tasas de intercambio de aire típicas del ambiente interior.

BS EN 120:1992, Tableros derivados de la madera. Determinación del contenido de formaldehído. Método de extracción denominado del perforador, Versión inglesa. Esta norma europea describe un método de extracción, conocido como el método del perforador, para determinar el contenido en formaldehído en tableros derivados de la madera sin laminar y sin revestir.

BS EN 717-2:1995, Tableros derivados de la madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 2: emisión de formaldehído por el método de análisis de gas, Versión inglesa. Esta norma europea describe un procedimiento para determinar la emisión acelerada de formaldehído a partir de tableros derivados de la madera.

JIS A 1460:2001 Tableros de construcción-Determinación de la emisión de formaldehído-Método del desecador. Este método describe un método para probar las emisiones de formaldehído de tableros de construcción midiendo la concentración de formaldehído absorbido en agua destilada o desionizada de muestras de un área de superficie específica colocada en un desecador de vidrio durante 24 horas.

Neutralizadores del formaldehído

En el estado de la técnica, se conocen varios compuestos útiles como neutralizadores del formaldehído, tales como, por ejemplo, urea, derivados de urea, resinas de urea, metabisulfito de sodio, bisulfito de amonio.

Son varios los estudios del estado de la técnica que se refieren a los neutralizadores de catalizadores y a los sistemas de resinas, tales como algunos publicados por los investigadores del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Oporto,

"Sodium metabisulphite as a scavenger of air pollutants for wood-based building materials", N. A. Costa *et al.*, *International Wood Products Journal*, Volumen 4 (2013), Número 4, páginas 242-247, estudia las diferentes aplicaciones del metabisulfito sódico como neutralizador del formaldehído, pero no proporciona un análisis en profundidad de la pérdida de propiedades mecánicas y la resistencia al agua del tablero, lo que significa que esta opción no es factible a nivel industrial. También, desde el punto de vista del reglamento REACH, el bisulfato de amonio es una sustancia peligrosa; la manipulación de esta sustancia implica medidas importantes para evitar que los trabajadores respiren óxidos de azufre en el aire.

"Formaldehyde emission in wood based panels: effect of curing reactions", N. A. Costa *et al.* (2014), *International Wood Products Journal*, Volumen 5, Número 3, páginas 146-150, estudia el efecto de la hexamina como neutralizador de catalizadores del formaldehído, el uso de catalizadores ácidos frente a catalizadores latentes, y sus ventajas y desventajas. Establece que la mejor solución es la combinación de ácidos cítrico y oxálico en forma sólida con catalizadores de sulfato de amonio latente, combinado con una resina de baja relación molar, para obtener valores de menos de 4 mg de formaldehído por 100 g de tablero seco, aplicando el método del perforador EN120.

La relación molar de las resinas utilizadas es demasiado baja: 0,90 moles de formaldehído por mol de urea. En el artículo, las propiedades mecánicas de tracción son muy bajas para los estándares de calidad industrial aceptados por la EPF (*European Panel Federation*).

En las conclusiones del propio artículo, se justifica la necesidad de encontrar nuevos sistemas de neutralizador de catalizadores de formaldehído que cumplan los requisitos en términos de propiedades mecánicas y emisión de formaldehído del tablero, lo que confirma que lograr una solución que cumpla estos requisitos es actualmente un desafío industrial.

"Scavengers for achieving zero formaldehyde emission of wood-based panels", Nuno A. Costa *et al.*, *Wood Science*

and Technology (2013), 47, páginas 1261-1272, examinó el rendimiento de tres neutralizadores del formaldehído conocidos en la fabricación de tableros: metabisulfito sódico, bisulfito de amonio y urea.

Para obtener valores bajos de emisión de formaldehído con el método del desecador (método JIS), se debe añadir más del 5 % de catalizador a la resina, documentándose hasta el 15 %; esto significa que las propiedades de tracción disminuyen drásticamente; se encontró que los tableros presentados como conclusiones de este estudio no cumplen con los estándares mínimos de calidad para el mercado, entonces esta opción no es factible a nivel industrial.

Resorcinol

El resorcinol, es decir, 1,3-dihidroxibenceno, es un fenol natural, presente, por ejemplo, en el aceite de argán. Se usa como antiséptico y desinfectante, y también como producto químico intermedio para la síntesis de compuestos orgánicos.

Las resinas de fenol-formol-resorcinol son conocidas en el estado de la técnica; no obstante, dichas resinas son productos condensados (es decir, los componentes (fenol, formol y resorcinol) están unidos covalentemente entre sí, formando materiales poliméricos) y no tienen las propiedades ventajosas que proporciona la composición adhesiva de la presente invención: la composición de la invención tiene una mayor reactividad de la composición (lo que produce una temperatura de prensado y factores de prensado inferiores, e incluso permite una dosis inferior de adhesivo), así como una temperatura de prensado inferior, para lograr las propiedades deseadas en el material compuesto final.

Por ejemplo, el documento GB 612 525 A describe productos de condensación producidos a partir de resorcinol y formaldehído. Los productos de condensación deben usarse como colas de resina hidrosolubles para unir eficazmente una pluralidad de superficies de madera entre sí.

El documento GB 1 584 800 A desvela un método para fabricar un aglutinante que comprende una resina de fenol-formaldehído de resol modificada, que comprende efectuar reacciones de condensación entre fenol, formaldehído, hidróxido sódico, uno o más resorcinolos y urea, o diciandiamida, o melamina a una temperatura superior a 50 °C.

El documento US 4.172.042 A desvela un aglutinante para aplicar sobre lana mineral, siendo el aglutinante resina de fenol-formaldehído de resol modificada a base de fenol, formaldehído, hidróxido sódico, un aditivo impermeabilizante y un compuesto nitrogenado. El aditivo impermeabilizante puede ser resorcinol o un derivado de resorcinol. El fenol y el formaldehído se hacen reaccionar y, en una etapa posterior, se condensan con alquil-resorcinol a una temperatura de 50 a 70 °C.

El documento DE 27 56 848 A1 describe un proceso que incluye una primera etapa de policondensación, en donde se hacen reaccionar fenol y formaldehído. Luego, se hace reaccionar el producto de reacción, entre otros, con alquil-resorcinol. La temperatura de reacción es de 50 a 70 °C.

El documento EP 2 841 478 B1 se refiere a la preparación de una resina de fenol-formaldehído que tiene una baja cantidad de formaldehído libre, en particular, por debajo del 0,5 % en peso; particularmente, se describe un proceso para la preparación de una resina de fenol-formaldehído modificada, que incluye el uso de un derivado de fenol o de anilina para reducir el contenido de formaldehído libre; la resina se usa para la fabricación de productos aislantes de madera mineral. Se dice que la resina de fenol-formaldehído de la invención se obtiene modificando una resina de fenol-formaldehído que contiene de aproximadamente el 5 al 8,5 % en peso de formaldehído libre, que tiene una viscosidad inferior a 100 mPa.s a 20 °C, que se modifica mediante el derivado de fenol o de anilina, estando la resina resultante esencialmente compuesta de condensados producidos tras la condensación del fenol y del formaldehído, condensados producidos tras la condensación del derivado de fenol o de anilina y del formaldehído, y condensados producidos tras la condensación del fenol, del formaldehído y del derivado de fenol o de anilina. Se dice que la resina de fenol-formaldehído modificada resultante del proceso del documento EP 2 841 478 B1 tiene un contenido de formaldehído libre inferior al 0,5 % en peso, medido de acuerdo con el método ISO 11402. El documento EP 2 841 478 B1 describe además el uso de dicha resina de fenol-formaldehído modificada para la preparación de una composición aglutinante para sustratos fibrosos, particularmente, fibras de lana mineral, que puede comprender al menos un aditivo tal como, por ejemplo, urea. En los ejemplos solo se describe una resina de fenol-formaldehído modificada, obtenida partiendo de una resina que contiene el 6,9 % en peso de formaldehído libre, obteniéndose así una resina modificada con resorcinol, con el 0,48 % en peso de formaldehído libre.

Además, el resorcinol se ha usado a veces como catalizador, bien a bajas concentraciones o necesariamente junto con otros compuestos.

Por ejemplo, en la publicación "Effects of esters and resorcinol on phenolic resins as adhesives in medium-density fibreboard manufacturing" (2010), Martin W. Feng *et al.*, "Wood and fibre science", Número 2, páginas 192-201, se estudió la velocidad de curado de dos resinas fenólicas comerciales, mediante el uso de varios compuestos, incluyendo carbonato de etileno, carbonato de propileno, triacetina de glicerilo y resorcinol como catalizadores

externos.

Además, en el documento WO 2002102915, con el título "Resorcinol-glutaraldehyde resins as an accelerator for curing phenol-formaldehyde resins", se describe el uso de resorcinol como catalizador junto con glutaraldehído en resinas de fenol-formaldehído.

En el documento US 20080293911, con el título "Anhydride and resorcinol latent catalyst system for improving cure characteristics of phenolic resins", se describe el uso de resorcinol como catalizador junto con anhídrido en resinas de fenol-formaldehído.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Representación gráfica de la fuerza de adhesión (F. A.) y el porcentaje de hinchamiento, tanto antes como después de someterlos a una prueba de envejecimiento V-100 (EN-319 1087 Parte 1), de tableros de fibra fabricados usando las resinas de PF del Ejemplo 6, la resina de PF con resorcinol añadido posteriormente del Ejemplo 10, y las resinas de PF de los Ejemplos 11, 12 y 13, que contienen tanino añadido posteriormente (Bondtite 345).

Figura 2: Diagrama de flujo de una línea de producción de MDF (Metso Panelboard)

Descripción detallada de la invención

Definiciones

En el contexto de la presente invención, los siguientes términos tienen los significados indicados:

Las expresiones "resinas a base de formaldehído" o "resinas derivadas del formaldehído" se usan, en general, para referirse a cualquier resina o plástico que se produce a partir de formaldehído con otros reactivos, tales como urea, fenol o melamina. Por ejemplo, la resina de urea-formaldehído es una resina o un plástico termoestable no transparente, producida a partir de urea y formaldehído. Se usan en adhesivos, acabados, tablero de partículas, MDF y objetos moldeados. Las resinas de fenol-formaldehído (PF) o resinas fenólicas son polímeros sintéticos obtenidos por reacción de fenol o fenol sustituido con formaldehído. Se han usado ampliamente para la producción de productos moldeados, incluyendo bolas de billar, encimeras de laboratorio, y como revestimientos y adhesivos. No obstante, en el contexto de la presente invención, las expresiones "resinas a base de formaldehído" o "resinas derivadas del formaldehído" se refieren a una resina obtenida mediante la reacción de formaldehído con un segundo componente, en donde dicho segundo componente consiste en fenol, o dicho segundo componente es una mezcla de fenol y al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, en donde, en la resina de formaldehído-fenol, hasta el 50 % en peso del fenol se reemplaza por una cantidad equivalente en peso de al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales.

El término "monocomponente" en la expresión "composición adhesiva monocomponente" significa que no es necesaria una mezcla de dos o más composiciones para la obtención de una composición adhesiva utilizable, sino que la composición se puede utilizar directamente sin más adiciones, haciendo innecesaria la mezcla de otros componentes, por ejemplo, catalizadores, antes del uso de la composición.

"Neutralizador del formaldehído" en el contexto de la presente invención se refiere a cualquier compuesto que permita reducir el contenido de formaldehído libre en cualquier producto o composición. En el estado de la técnica, se puede utilizar cualquier neutralizador del formaldehído conocido. Por ejemplo, el neutralizador del formaldehído puede seleccionarse de, aunque no de forma limitativa, urea, derivados de urea, hexamina, compuestos que contienen grupos amino, hexamina, sales de sulfito y sales de metabisulfito.

"Residuos agroforestales", como se usa en el contexto de la presente invención, se refiere a cualquier tipo de residuo biodegradable de cultivos o árboles, tal como, por ejemplo, aunque no de forma limitativa, podas de árboles, paja de cereales, salvado de cereales, cáscaras de cereales, hojas de maíz, cáscaras de arroz, malezas, residuos de cultivos, virutas de madera, aserrín y materiales similares, etc.

"Hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales" se refiere al proceso de HTC (*HydroThermal Carbonization*, carbonización hidrotermal) que convierte la biomasa lignocelulósica en un material carbonoso del grado del lignito. El proceso se lleva a cabo a 200 °C en presencia de agua. Por consiguiente, el agua no debe eliminarse antes del proceso mediante secado, lo que es una ventaja desde el punto de vista energético, frente a otros procesos termoquímicos como la torrefacción, pirólisis o gasificación. Por otro lado, el agua genera una presión de 1600 kPa (16 bar) y el proceso debe llevarse a cabo en un reactor a presión de acero inoxidable adecuado.

"Aceite de pirólisis de biomasa" se refiere a un proceso de descomposición térmica en ausencia de oxígeno. En este proceso, se obtienen tres fracciones: sólido (carbón, hidrocarburo o carbón vegetal), gas (CO, CO₂, H₂, CH₄,

$C_2H_x, \dots$) y líquido (alquitrán, bioaceite). El aceite de pirólisis se refiere a la fracción líquida.

"Tableros compuestos 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, aunque no de forma limitativa, son aglomerados, tablero de fibra (MDF [*Medium Density Fiberboard*] y HDF [*High Density Fiberboard*]), aglomerados, tableros de filamentos orientados y contrachapado.

"Fibras sintéticas" en el contexto de la presente invención se refieren a fibras de poliéster, polietileno o polipropileno.

"Fibras naturales" en el contexto de la presente invención se refieren a fibras de madera, virutas, partículas, escamas o filamentos, y/u otras fibras naturales como lino, cáñamo, paja de centeno, paja de trigo, paja de arroz, tallos de cáñamo, tallos de kenaf o residuos de caña de azúcar.

La composición

La presente invención se refiere a una composición adhesiva monocomponente, que comprende una resina a base de formaldehído y resorcinol, alquilresorcinol y/o tanino, que no están condensados con la resina. La composición adhesiva tiene un contenido de formaldehído libre del 0,1 % en peso o inferior, cumpliendo con las cada vez más estrictas normas legales en materia de emisión de formaldehído. En la resina a base de formaldehído, el fenol se puede reemplazar parcialmente por materias primas de base biológica.

La composición adhesiva monocomponente de acuerdo con la invención es útil en la fabricación de varios materiales, por ejemplo, de tableros compuestos de madera, tales como tableros derivados de la madera, tableros de fibra, esteras de fibras tejidas o no tejidas, naturales o sintéticas, para el moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada y cartones, pero también de aislamientos de fibra de vidrio o lana de roca.

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición adhesiva acuosa monocomponente, que es útil como composición aglutinante para sustratos fibrosos. La composición adhesiva acuosa monocomponente de la invención se caracteriza por que comprende:

(A) del 5 % en peso al 75 % en peso de una resina a base de formaldehído; habiéndose obtenido dicha resina a base de formaldehído mediante la reacción de formaldehído con un segundo componente, comprendiendo dicha resina a base de formaldehído del 0,5 % en peso al 30 % en peso de un neutralizador del formaldehído, de manera que la resina a base de formaldehído comprende el 0,1 % en peso o menos de formaldehído libre, según lo determinado mediante el método ISO 11402:2004. Con respecto a dicho segundo componente de la resina a base de formaldehído, existen dos opciones:

- dicho segundo componente consiste en fenol, siendo la relación molar del formaldehído con respecto al fenol en la resina a base de formaldehído de entre 1,5 y 3,0; o

- dicho segundo componente es una mezcla de fenol y al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, en donde, en una resina de formaldehído-fenol que tiene una relación molar del formaldehído con respecto al fenol de entre 1,5 y 3,0, hasta el 50 % en peso del fenol se reemplaza por una cantidad en peso de al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, siendo dicha cantidad en peso exactamente la misma cantidad de fenol reemplazado o hasta un 25 % más o menos que la cantidad en peso de fenol reemplazado;

(B) del 0,5 al 10 % en peso de al menos un compuesto seleccionado de resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino, no condensado con la resina de fenol-formaldehído;

La composición adhesiva se caracteriza además por que el contenido de formaldehído libre es del 0,1 % en peso o inferior, según lo determinado mediante el método ISO 11402:2004.

El porcentaje en peso indicado para el componente (B) se refiere a la suma total de las cantidades de resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino en la composición adhesiva.

El neutralizador del formaldehído puede seleccionarse de, aunque no de forma limitativa, urea, derivados de urea, hexamina, compuestos que contienen grupos amino, hexamina, sales de sulfito y sales de metabisulfito. El neutralizador puede estar contenido en la resina a base de formaldehído a concentraciones, por ejemplo, entre el 0,5 % en peso y el 20 % en peso, o entre el 0,5 % en peso y el 15 % en peso, o entre el 1 % en peso y el 30 % en peso, o entre el 1 % en peso y el 20 % en peso, o entre el 1 % en peso y el 15 % en peso, o entre el 2 % en peso y el 20 % en peso, o entre el 5 % en peso y el 20 % en peso, o entre el 5 % en peso y el 15 % en peso, entre otros.

Cuando el segundo componente es una mezcla de fenol y al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, significa que, en una resina de formaldehído-fenol que tiene una relación molar teórica del formaldehído con respecto al fenol que es de entre 1,5 y 3,0, antes de hacer reaccionar dicho formaldehído con el segundo componente, hasta el 50 % en peso del fenol se reemplaza por al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales. La cantidad en peso de fenol extraída se reemplaza por una cantidad en peso que es exactamente la misma cantidad en peso del fenol reemplazado, o hasta el 3 %, hasta el 5 %, hasta el 10 %, hasta el 20 % o hasta el 25 % más o menos que la cantidad en peso del fenol reemplazado, de uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, o por una cantidad en peso que es exactamente la misma cantidad en peso del fenol reemplazado, o hasta el 3 %, hasta el 5 %, hasta el 10 %, hasta el 20 % o hasta el 25 % más o menos que la cantidad en peso del fenol reemplazado, de una mezcla que comprende dos o más de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales. Preferentemente, el fenol se reemplaza por una cantidad en peso de uno de, o una mezcla de dos o más, de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, que es exactamente la misma cantidad en peso del fenol reemplazado, o hasta el 3 % más o menos que dicha cantidad en peso. Preferentemente, aunque no de forma limitativa, en el segundo componente, la lignina se selecciona de lignina de tipo kraft y organosolv; el lignosulfonato se selecciona de sales de sodio, de potasio y de amonio; y el tanino se selecciona de tanino de quebracho, mimosa, pino o abeto.

De acuerdo con una realización, la composición adhesiva monocomponente de la invención comprende del 30 % en peso al 65 % en peso de la resina a base de formaldehído definida anteriormente. De acuerdo con una realización adicional, la composición comprende del 40 % en peso al 55 % en peso de la resina a base de formaldehído.

Como se ha indicado anteriormente, la composición adhesiva monocomponente de la invención comprende entre el 0,5 % en peso y el 10 % en peso de uno de resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino, o entre el 0,5 % en peso y el 10 % en peso de una mezcla de dos o más de resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino. De acuerdo con realizaciones particulares, la composición comprende entre el 2 % en peso y el 8 % en peso de resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino, o entre el 2 % en peso y el 8 % en peso de una mezcla de dos o más de los mismos; o entre el 3 % en peso y el 8 % en peso, o entre el 4 % en peso y el 8 % en peso o entre el 4 % en peso y el 6 % en peso de resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino, o de una mezcla de dos o más de los mismos. El resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino no se condensa con la resina de fenol-formaldehído, es decir, la composición está libre de condensados de fenol-formaldehído-(resorcinol/metilresorcinol/etilresorcinol/tanino). Esto se consigue, como se detallará además a continuación en el presente documento, mediante la adición del resorcinol a la composición una vez concluida la reacción o condensación del fenol y formaldehído, en condiciones que eviten una mayor condensación, es decir, a temperaturas de 20 °C o inferiores, preferentemente, a temperaturas de 15 °C o inferiores, por ejemplo, de entre 10 y 20 °C o, por ejemplo, de entre 14 y 16 °C.

La relación molar del formaldehído con respecto al fenol en la resina a base de formaldehído que forma parte de la composición adhesiva monocomponente de la invención puede estar entre 1,5 y 3, o entre 1,6 y 2,7.

De acuerdo con un aspecto adicional, la invención se refiere a un proceso para obtener la composición adhesiva monocomponente de la invención, como se ha definido anteriormente. Comprendiendo el proceso las etapas de:

a) proporcionar una resina a base de formaldehído, obtenida mediante la reacción de formaldehído con un segundo componente, en donde

- dicho segundo componente consiste en fenol, siendo la relación molar del formaldehído con respecto al fenol en la resina a base de formaldehído de entre 1,5 y 3,0; o

- dicho segundo componente es una mezcla de fenol y al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, en donde, en una resina de formaldehído-fenol que tiene una relación molar del formaldehído con respecto al fenol de entre 1,5 y 3,0, hasta el 50 % en peso del fenol se reemplaza por una cantidad en peso de al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, siendo dicha cantidad en peso exactamente la misma cantidad de fenol reemplazado o hasta un 25 % más o menos que la cantidad en peso de fenol reemplazado;

b) añadir del 0,5 % en peso al 30 % en peso de un neutralizador del formaldehído seleccionado de urea, derivados de urea, hexamina, compuestos que contienen grupos amino, hexamina, sales de sulfito y sales de metabisulfito, a una temperatura de 20 a 60 °C, obteniéndose una resina a base de formaldehído que comprende el 0,1 % en peso o menos de formaldehído libre determinado mediante el método ISO 11402:2004;

c) enfriar hasta 10-20 °C y añadir del 1 al 10 % en peso de al menos un compuesto seleccionado de resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino.

Mediante el enfriamiento de la mezcla hasta una temperatura tan baja como de 10-20 °C, se evita la formación de condensados de fenol-formaldehído-(resorcinol/metilresorcinol/etilresorcinol/tanino).

De acuerdo con una realización, en la etapa a) del proceso descrito anteriormente, la resina a base de formaldehído se prepara mediante una reacción de condensación de formaldehído con un segundo componente, en un medio acuoso, en presencia del 0,5 % en peso al 15 % en peso de un catalizador básico, a un pH inicial de 8 a 13, y a temperaturas de entre 55 °C y 90 °C.

En el proceso anterior, el catalizador básico se selecciona de NaOH, KOH y Ca(OH)₂, aunque se pueden usar otros catalizadores básicos y se pretende que estén incluidos en el alcance de la presente invención.

Otro aspecto de la invención es una composición aglutinante para sustratos fibrosos, que comprende la composición adhesiva monocomponente definida anteriormente, u que se obtiene de acuerdo con el proceso definido anteriormente. La composición aglutinante puede comprender además uno o más aditivos, que pueden seleccionarse de, aunque no de forma limitativa, emulsión hidrófoba, ablandadores de fibras (por ejemplo, aunque no de forma limitativa, sales de sulfito y bisulfito), promotores de la adhesión (por ejemplo, aunque no de forma limitativa, aminosilanos, etilsilanos, metilsilanos y vinilsilanos), agentes ignífugos (por ejemplo, aunque no de forma limitativa, sales de polifosfato y fosfato de amonio), agentes de reticulación (por ejemplo, aunque no de forma limitativa, dicianidamina y guanidina), catalizadores (por ejemplo, aunque no de forma limitativa, ácidos y sales) y colorantes (por ejemplo, aunque no de forma limitativa, verde malaquita).

De acuerdo con un aspecto adicional, la invención se refiere al uso de la composición aglutinante anterior para unir diferentes materiales tales como fibras de madera, virutas, partículas, escamas o filamentos, y/o fibras sintéticas tales como fibras obtenidas a partir de poliéster, polietileno o polipropileno, o fibra de vidrio o lana de roca, y/o fibras naturales como el lino, cáñamo, paja de centeno, paja de trigo, paja de arroz, tallos de cáñamo, tallos de kenaf o residuos de caña de azúcar, y/o fibras de celulosa y/o partículas de celulosa. Las fibras o partículas de celulosa son preferentemente de tamaño micrométrico o nanométrico, por ejemplo, de entre 70 nm y 700 µm, o de entre 100 nm y 100 µm.

La composición aglutinante definida anteriormente puede usarse, por ejemplo, aunque no de forma limitativa, para la fabricación de tableros compuestos de madera, tales como tableros derivados de la madera, tableros de fibra, esteras de fibras tejidas o no tejidas, naturales o sintéticas, para el moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada y cartones; o aislamientos de fibra de vidrio o lana de roca.

La presente invención también se refiere a cualquier producto obtenido mediante el uso de la composición aglutinante definida anteriormente, en especial, aunque no de forma limitativa, cualquier tablero compuesto o de madera fabricado uniendo diferentes materiales, tales como fibras de madera, virutas, partículas, escamas o filamentos, y/o fibras sintéticas tales como fibras obtenidas a partir de poliéster, polietileno o polipropileno, o fibra de vidrio o lana de roca, y/o fibras naturales como el lino, cáñamo, paja de centeno, paja de trigo, paja de arroz, tallos de cáñamo, tallos de kenaf o residuos de caña de azúcar, y/o fibras de celulosa y/o partículas de celulosa. Es decir, los tableros se pueden fabricar únicamente mediante la unión, con la composición aglutinante definida anteriormente, de fibras derivadas de la madera o de otras fibras naturales o fibras/partículas de celulosa, o pueden fabricarse mediante la unión, con la composición aglutinante definida anteriormente, de fibras derivadas de la madera combinadas con fibras sintéticas, o fibras sintéticas combinadas con otras fibras naturales como se ha definido anteriormente, o una combinación de fibras derivadas de la madera, fibras sintéticas y otras fibras naturales, como se ha definido anteriormente.

Ejemplos

A continuación, la invención se ilustrará además por medio de ejemplos y ejemplos comparativos. Los ejemplos no deben interpretarse en ningún caso como limitantes del alcance de la invención, sino solo como una ilustración de la invención.

Ejemplo 1: Preparación de una resina de fenol-formaldehído de 140 y 160 mPa.s (140 y 160 cP) a 20 °C

Se cargaron 270 g de solución acuosa de formaldehído al 55 % en peso en un recipiente de 1 l y se encendió el agitador. Se cargaron 429 g de agua. Se cargaron 240 g de fenol. Se enfrió la mezcla hasta 29-31 °C. Se añadieron 20 g de hidróxido de sodio en una solución acuosa al 50 % en peso; se calentó la mezcla hasta 63-65 °C.

En este momento, comenzó la reacción exotérmica. En esta primera fase, se llevó a cabo la condensación a 85 °C. Por lo tanto, se tuvo que controlar la reacción exotérmica minuciosamente hasta que se alcanzó esta temperatura. Cuando se alcanzaron 65° C, se enfrió la mezcla hasta 63 °C. Cuando se alcanzaron 75 °C, se enfrió la mezcla

hasta 73 °C. Cuando se alcanzaron 85 °C, se enfrió la mezcla hasta 84 °C. A continuación, se mantuvo la mezcla a entre 84 y 86 °C, hasta que se alcanzó una viscosidad de 20-30 mPa.s (20-30 cP).

Después, se tomaron alícuotas de 50 ml (las alícuotas se devuelven al recipiente tras medir la viscosidad de las mismas), y se midió su viscosidad a 20 °C, en intervalos de 15 minutos, y se registraron los valores obtenidos en una gráfica correspondiente. Cuando se alcanzó una viscosidad a 20 °C de entre 20-30 mPa.s (20-30 cP), se enfrió la mezcla hasta 74-76 °C; cuando se alcanzó una viscosidad a 20 °C de 40-50 mPa.s (40-50 cP), se enfrió la mezcla a 58-62 °C, para controlar mejor el corte de condensación. Luego se midió la viscosidad a 20 °C a intervalos de 10-15 minutos, hasta que se alcanzó una viscosidad a 20 °C de entre 140-160 mPa.s (140 y 160 cP) (medida con el viscosímetro rotacional Brookfield).

Una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla lo más rápidamente posible.

Cuando la mezcla se hubo enfriado hasta 55-60 °C, Se añadieron 40 g de urea.

Se enfrió la mezcla adicionalmente hasta 12-15 °C.

Ejemplo 2: Preparación de una resina de la invención, que comprende resorcinol añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 1; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 20 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 3: Preparación de una resina de la invención, que comprende resorcinol añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 1; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 40 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 4: Preparación de una resina de la invención, que comprende resorcinol añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 1; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 60 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 5: Preparación de una resina de la invención, que comprende resorcinol añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 1; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 80 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 6: Preparación de una resina de PF de 240-280 mPa.s (240-280 cP) a 25 °C

Se cargaron 364 g de solución acuosa de formaldehído al 55 % en peso en un recipiente de 1 l y se encendió el agitador. Se cargaron 230 g de agua. Se cargaron 295 g de fenol. Se enfrió la mezcla hasta 29-31 °C. Se añadieron 33 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso.

En este momento, comenzó la reacción exotérmica.

Se calentó la mezcla hasta 60 °C y se llevó a 85 °C mediante una reacción exotérmica controlada.

Cuando se alcanzaron 56° C, se enfrió la mezcla hasta 55 °C.

Cuando se alcanzaron 65° C, se enfrió la mezcla hasta 64 °C.

Cuando se alcanzaron 73° C, se enfrió la mezcla hasta 72 °C.

Cuando se alcanzaron 78° C, se enfrió la mezcla hasta 77 °C.

Cuando se alcanzaron 86° C, se enfrió la mezcla hasta 85 °C.

Se mantuvo la mezcla a 84-86 °C durante la condensación.

Se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos (las alícuotas se devuelven al recipiente tras medir la viscosidad de las mismas), se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C era de entre 30-35 mPa.s (30-35 cP), se enfrió la mezcla hasta 78-80 °C.

De nuevo, se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos, se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 40-60 mPa.s (40-60 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, hasta alcanzar 74-76 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C

mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la primera condensación.

Una vez alcanzada dicha temperatura de 74-76 °C, se añadieron 33 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 78-80 °C, aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

A 78-80 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, a intervalos de 15 minutos, y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 100-130 mPa.s (100-130 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, para alcanzar 72-74 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la segunda condensación.

Una vez alcanzada dicha temperatura de 72-74 °C, se añadieron 33 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 76-78 °C, aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

A 76-78 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C, en intervalos de 15 minutos, por medio de una alícuota de 50 ml, y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 140-180 mPa.s (140-180 cP), se enfrió la mezcla de reacción entre 3 y 5 °C por debajo de la temperatura anterior, para controlar mejor la reacción, hasta alcanzar una viscosidad de 240-280 mPa.s (240-280 cP) a 25 °C; una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápido posible para detener la reacción, hasta alcanzar 59-61 °C. A esta temperatura, se determinó la viscosidad a 25 °C, por medio de una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la tercera condensación.

Una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápidamente posible.

Cuando la mezcla se hubo enfriado hasta 55-60 °C, se añadieron 10 g de urea.

Se enfrió la mezcla hasta 12-15 °C.

Ejemplo 7: Preparación de una resina de la invención, que comprende resorcinol añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 6; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 20 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 8: Preparación de una resina de la invención, que comprende resorcinol añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 6; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 40 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 9: Preparación de una resina de la invención, que comprende resorcinol añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 6; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 60 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 10: Preparación de una resina de la invención, que comprende resorcinol añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 6; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 80 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 11: Preparación de una resina de la invención, que comprende tanino añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 6; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 40 g de una solución acuosa de tanino de mimosa al 50 % en peso (Bondtite 345).

Ejemplo 12: Preparación de una resina de la invención, que comprende tanino añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 6; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 80 g de una solución de tanino de mimosa al 50 % en peso (Bondtite 345).

Ejemplo 13: Preparación de una resina de la invención, que comprende tanino añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 6; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 120 g de una solución de tanino de mimosa al 50 % en peso (Bondtite 345).

Ejemplo 14: Preparación de una resina de la invención, que comprende alquilresorcinol añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 1; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 40 g de una solución de alquilresorcinol al 50 % en peso (una mezcla de metilresorcinol (superior al 48 % en peso) y etilresorcinol (inferior al 12 % en peso)) en agua.

Ejemplo 15: Preparación de una resina de la invención, que comprende alquilresorcinol añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 1; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 60 g de una solución de alquilresorcinol al 50 % en peso (una mezcla de metilresorcinol (superior al 48 % en peso) y etilresorcinol (inferior al 12 % en peso)) en agua.

Ejemplo 16: Preparación de una resina de la invención, que comprende alquilresorcinol añadido posteriormente

Se preparó una resina de acuerdo con el Ejemplo 1; una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 80 g de una solución de alquilresorcinol al 50 % en peso (una mezcla de metilresorcinol (superior al 48 % en peso) y etilresorcinol (inferior al 12 % en peso)) en agua.

Ejemplo 17: Fabricación de tableros de fibra

Se fabricaron tableros de fibra a escala industrial en la fábrica de MDF de FINSA ubicada en Padrón (A Coruña), 6 de septiembre de 2017, usando la resina de PF del Ejemplo 6 y la resina de PF con resorcinol añadido posteriormente del Ejemplo 10. Se añadió la resina a la fibra de madera de *Pinus pinaster* en un sistema de línea de soplado y, tras el secado en dos etapas, se formó la estera y se prensó en una prensa continua. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Figura 2. Se modificaron condiciones tales como el porcentaje de pegamento, el factor de prensado y la temperatura, y se probó y comparó la calidad de los tableros obtenidos.

Los resultados se muestran en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 18: Factor de prensado

Se fabricaron tableros de fibra a escala industrial de acuerdo con el Ejemplo 17.

El tablero de fibra FB1 se fabricó usando la resina de acuerdo con el Ejemplo 6; Los tableros de fibra FB2 a FB6 se fabricaron usando la resina de acuerdo con el Ejemplo 10.

Para la fabricación de los tableros de fibra FB1 y FB2, se aplicó un factor de prensado de aproximadamente 14,5. Para el tablero de fibra FB3, se redujo el factor de prensado hasta aproximadamente 13,5; para los tableros de fibra FB4 y FB5, hasta aproximadamente 13,0; y para FB6, hasta aproximadamente 12,5.

Para la fabricación de los tableros de fibra FB1 a FB4, se usó el 17 % en peso de resina, para los tableros de fibra FB5 y FB6, este porcentaje se redujo (véase la Tabla 1 que se presenta a continuación).

Tabla 1

NÚMERO DE PRUEBA	DATOS DE PRODUCCION				
	% DE CAPA EXT. DE PEGAMENTO	% DE CAPA INT. DE PEGAMENTO	% RESORCINA	VELOCIDAD (mm/s)	FACTOR DE PRENSADO
FB1	14,5	17	0	145	14,4
FB2	14,5	17	4	145	14,5
FB3	14,5	17	4	155	13,5
FB4	14,5	17	4	165	12,6
FB5	14,5	16	4	165	12,5
FB6	14,5	16	4	175	11,9

Tabla 2

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS											
NÚMERO DE PRUEBA	DENSIDAD MEDIA (kg/m³)	F.A. (N/mm²)	SONIDO DE LA SUPERFICIE SUPERIOR (N/mm²)	SONIDO DE LA SUPERFICIE INFERIOR (N/mm²)	HINCHAMIENTO (%)	ABS. (%)	HUMEDAD (%)	% DE PERFIL	Densidad mínima **	HINCHAMIENTO. V-100 (%)	F.A. V-100 (N/mm²)
FB1	1073	3,1	3,2	3,4	3,1	10,0	3,5	98,2	1049	4,1	1,3
FB2	1089	3,7	4,0	3,2	3,1	9,0	3,5	98,6	1077	2,8	2,3
FB3	1088	3,0	2,7	2,4	3,1	8,7	3,4	98,0	1075	3,3	2,2
FB4	1067	3,7	3,8	3,4	3,0	10,1	3,4	94,5	1001	2,7	2,4
FB5	1069	4,7	3,1	2,4	3,5	9,2	3,3	94,7	1014	2,5	2,3
FB6	1077	3,2	4,4	3,0	3,1	8,3	3,4	89,9	993	3,2	2,3

Como puede observarse, los tableros de fibra obtenidos con la resina de PF con resorcinol añadido posteriormente, es decir, los tableros de fibra FB2 a FB6, tienen todos una fuerza de adhesión (F.A.) interna similar o incluso mayor. La F.A. tras someter los tableros a una prueba de envejecimiento V-100 (EN-319 1087 Parte 1) es mucho mejor en los tableros de fibra fabricados usando resina con resorcinol añadido posteriormente (FB2 a FB6), independientemente de condiciones tales como factor de prensado o % de pegamento, que en la resina sin resorcinol añadido posteriormente (FB1). Otras propiedades, tales como el hinchamiento, la absorbancia de agua o la humedad, no se alteran usando resina con resorcinol añadido posteriormente.

Ejemplo 19: Temperatura de prensado

Se fabricaron tableros de fibra usando la resina de PF del Ejemplo 1, una resina de PF comercial (RES 3250®), la resina de PF con resorcinol añadido posteriormente del Ejemplo 5 (que contenía resorcinol al 4 % en peso) y dicha resina de PF comercial, añadiendo resorcinol al 4 % en peso a la misma. Se mezclaron fibra de madera de *Pinus pinaster* y resina (15 % en peso de resina, seco/seco) en la planta piloto de FORESA (empresa española FORESA, S.A. (<http://www.foresa.com/en>), usando una licuadora para pulverizar la resina sobre la fibra, una formación manual de la estera y la prensa de placa de formación de materiales compuestos. En la fabricación de tableros de fibra usando la resina de PF del Ejemplo 1, se fue reduciendo la temperatura de prensado gradualmente de 200 °C (tablero 1,1 de la Tabla 3) a 135 °C (tablero 1,6 de la Tabla 3). Todos los tableros restantes se fabricaron mediante el uso de la temperatura de prensado más baja, es decir, 135 °C. Se examinó el aspecto del material compuesto con respecto a las ampollas y manchas. Los resultados se recogen en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Tablero N.º	Temperatura de prensado	Espesor	Mediciones	Peso de la estera	Aspecto del material compuesto
1. RESINA DE PF					
1,1	200	1,7 mm	21,5 x 21,5	69	Perfecto
1,2	160	1,7 mm	23 x 23	79	Formación de ampollas
1,3	155	1,7 mm	23 x 23	79	Formación de ampollas
1,4	150	1,7 mm	23 x 23	79	Formación de ampollas
1,5	140	1,7 mm	23 x 23	79	Formación de ampollas
1,6	135	1,7 mm	23 x 23	79	Formación de ampollas
2. RESINA DE PF + Resorcinol al 4 %					
2,1	135	1,7 mm	23 x 23	79	Perfecto (manchas)
2,2	135	1,7 mm	23 x 23	79	Perfecto
2,3	135	1,7 mm	23 x 23	79	Perfecto (manchas)
2,4	135	1,7 mm	23 x 23	79	Perfecto
3. RESINA DE PF COMERCIAL					
3,1	135	1,7 mm	23 x 23	79	Formación de ampollas
3,2	135	1,7 mm	23 x 23	79	Formación de ampollas
3,3	135	1,7 mm	23 x 23	79	Formación de ampollas
3,4	135	1,7 mm	23 x 23	79	Formación de ampollas
3,5	135	1,7 mm	24 x 23	80	Formación de ampollas
4. RESINA DE PF + Resorcinol al 4 %					
4,1	135	1,7 mm	23 x 23	79	Perfecto (manchas)
4,2	135	1,7 mm	23 x 23	79	Perfecto
4,3	135	1,7 mm	23 x 23	79	Perfecto (manchas)
4,4	135	1,7 mm	23 x 23	79	Perfecto

Los tableros fabricados con la resina de acuerdo con el Ejemplo 1 (sin resorcinol: tableros 1,1 a 1,6 de la Tabla 3) solo presentaron un aspecto perfecto cuando se fabricaron a la temperatura de prensado convencional de 200 °C (tablero 1,1 de la Tabla 3). Tan pronto como la temperatura de prensado fue de 160 °C o inferior, aparecieron ampollas, y los tableros no cumplían con los requisitos de calidad (tableros 1,2 a 1,6 de la Tabla 3). Todos los tableros fabricados con resina de PF comercial a 135 °C presentaron ampollas, por lo que los tableros no cumplían con los requisitos de calidad (tableros 2,1 a 3,5 de la Tabla 3).

Ambos tableros fabricados con la resina de acuerdo con el Ejemplo 5 (con resorcinol añadido posteriormente: tableros 2,1 a 2,4 de la Tabla 3) y la resina de PF comercial que contenía resorcinol añadido posteriormente (tableros 4,1 a 4,4 de la Tabla 3), fabricados a una temperatura de prensado de 135 °C, resultaron tener un aspecto perfecto, a excepción de manchas ocasionales. Por lo tanto, incluso con una temperatura de prensado mucho más baja (135 °C frente a los 200 °C convencionales), los tableros fabricados con resinas que contenían resorcinol añadido posteriormente tenían un aspecto perfecto y cumplían con los requisitos de calidad.

Ejemplo 20: Fabricación de tableros de fibra con resinas que contienen taninos

Se fabricaron tableros de fibra usando las resinas de PF del Ejemplo 6, la resina de PF con resorcinol añadido posteriormente del Ejemplo 10, y las resinas de PF de los Ejemplos 11, 12 y 13, que contenían tanino añadido posteriormente (Bondtite 345). Se mezclaron fibra de madera de *Pinus pinaster* y resina en condiciones conocidas en el estado de la técnica, en la planta piloto de FORESA usando un mezclador para pulverizar la resina sobre la fibra, una formación manual de la estera y la prensa de placa de formación de materiales compuestos. Se determinaron la F.A. y el porcentaje de hinchamiento para todos los tableros, tanto antes como después de someterlos a una prueba de envejecimiento V-100 (EN-319 1087 Parte 1). Los resultados se muestran en la Tabla 4 y en la Figura 1.

Tabla 4

RESINA	F.A.	% DE HINCHAMIENTO	F.A. (tras V-100)	% DE HINCHAMIENTO (tras V-100)
PF	9	16,63	3,0	14,72
Ejemplo 10				
PF + RESORCINOL AL 4 %	8,8	14,32	3,5	13,05
Ejemplo 11				
PF+ BONDITITE 345 AL 2 %	9,1	14,22	4,1	11,73
Ejemplo 12				
PF+ BONDITITE 345 AL 4 %	7,2	15,02	3,5	16,62
Ejemplo 13				
PF+ BONDITITE 345 AL 6 %	6,8	18,50	2,5	18,66

Ejemplo 21: Preparación de una resina de fenol/lignina-formaldehído que comprende resorcinol añadido posteriormente

Se cargaron 364 g de solución acuosa de formaldehído al 55 % en peso en un recipiente de 1 l y se encendió el agitador. Se cargaron 230 g de agua. Se cargaron 220 g de fenol y se añadieron 75 g de lignina de tipo kraft. Se enfrió la mezcla hasta 29-31 °C. Se añadieron 40 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso.

En este momento, comenzó la reacción exotérmica.

Se calentó la mezcla hasta 60 °C y se llevó a 85 °C mediante una reacción exotérmica controlada.

Cuando se alcanzaron 56° C, se enfrió la mezcla hasta 55 °C.

Cuando se alcanzaron 65° C, se enfrió la mezcla hasta 64 °C.

Cuando se alcanzaron 73° C, se enfrió la mezcla hasta 72 °C.

Cuando se alcanzaron 78° C, se enfrió la mezcla hasta 77 °C.

Cuando se alcanzaron 86° C, se enfrió la mezcla hasta 85 °C.

Se mantuvo la mezcla a 84-86 °C durante la condensación.

Se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos (las alícuotas se devuelven al recipiente tras medir la viscosidad de las mismas), se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C era de entre 30-35 mPa.s (30-35 cP), se enfrió la mezcla hasta 78-80 °C.

De nuevo, se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos, se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron

los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 40-60 mPa.s (40-60 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, hasta alcanzar 74-76 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la primera condensación.

- 5 Una vez alcanzada dicha temperatura de 74-76 °C, se añadieron 40 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 78-80 °C, aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

- 10 A 78-80 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, a intervalos de 15 minutos, y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 100-130 mPa.s (100-130 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, para alcanzar 72-74 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la segunda condensación.

- 15 Una vez alcanzada dicha temperatura de 72-74 °C, se añadieron 40 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 76-78 °C, aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

- 20 A 76-78 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C, en intervalos de 15 minutos, por medio de una alícuota de 50 ml, y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 140-180 mPa.s (140-180 cP), se enfrió la mezcla de reacción entre 3 y 5 °C por debajo de la temperatura anterior, para controlar mejor la reacción, hasta alcanzar una viscosidad de 240-280 mPa.s (240-280 cP) a 25 °C; una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápido posible para detener la reacción, hasta alcanzar 59-61 °C. A esta temperatura, se determinó la viscosidad a 25 °C, por medio de una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la tercera condensación.

Una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápidamente posible.

- 30 Cuando la mezcla se hubo enfriado hasta 55-60 °C, se añadieron 10 g de urea.

Se enfrió la mezcla hasta 12-15 °C.

- 35 Una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 80 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 22: Preparación de una resina de fenol/aceite de pirólisis-formaldehído que comprende resorcinol añadido posteriormente

- 40 Se cargaron 364 g de solución acuosa de formaldehído al 55 % en peso en un recipiente de 1 l y se encendió el agitador. Se cargaron 230 g de agua. Se cargaron 220 g de fenol y se añadieron 75 g de aceite de pirólisis. Se enfrió la mezcla hasta 29-31 °C. Se añadieron 40 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso.

En este momento, comenzó la reacción exotérmica.

- 45 Se calentó la mezcla hasta 60 °C y se llevó a 85 °C mediante una reacción exotérmica controlada.

Cuando se alcanzaron 56° C, se enfrió la mezcla hasta 55 °C.

- 50 Cuando se alcanzaron 65° C, se enfrió la mezcla hasta 64 °C.

Cuando se alcanzaron 73° C, se enfrió la mezcla hasta 72 °C.

Cuando se alcanzaron 78° C, se enfrió la mezcla hasta 77 °C.

- 55 Cuando se alcanzaron 86° C, se enfrió la mezcla hasta 85 °C.

Se mantuvo la mezcla a 84-86 °C durante la condensación.

- 60 Se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos (las alícuotas se devuelven al recipiente tras medir la viscosidad de las mismas), se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C era de entre 30-35 mPa.s (30-35 cP), se enfrió la mezcla hasta 78-80 °C.

- 65 De nuevo, se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos, se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 40-60 mPa.s (40-60 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, hasta alcanzar 74-76 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la primera condensación.

Una vez alcanzada dicha temperatura de 74-76 °C, se añadieron 40 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 78-80 °C, aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

5 A 78-80 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, a intervalos de 15 minutos, y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 100-130 mPa.s (100-130 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, para alcanzar 72-74 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la segunda condensación.

10 Una vez alcanzada dicha temperatura de 72-74 °C, se añadieron 40 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 76-78 °C, aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

15 A 76-78 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C, en intervalos de 15 minutos, por medio de una alícuota de 50 ml, y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 140-180 mPa.s (140-180 cP), se enfrió la mezcla de reacción entre 3 y 5 °C por debajo de la temperatura anterior, para controlar mejor la reacción, hasta alcanzar una viscosidad de 240-280 mPa.s (240-280 cP) a 25 °C; una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápido posible para detener la reacción, hasta alcanzar 59-61 °C. A esta temperatura, se determinó la viscosidad a 25 °C, por medio de una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la tercera condensación.

20 Una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápidamente posible.

25 Cuando la mezcla se hubo enfriado hasta 55-60 °C, se añadieron 10 g de urea.

Se enfrió la mezcla hasta 12-15 °C.

30 Una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 80 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 23: Preparación de una resina de fenol/cardanol-formaldehído que comprende resorcinol añadido posteriormente

35 Se cargaron 364 g de solución acuosa de formaldehído al 55 % en peso en un recipiente de 1 l y se encendió el agitador. Se cargaron 230 g de agua. Se cargaron 220 g de fenol y se añadieron 75 g de cardanol. Se enfrió la mezcla hasta 29-31 °C. Se añadieron 40 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso.

40 En este momento, comenzó la reacción exotérmica.

Se calentó la mezcla hasta 60 °C y se llevó a 85 °C mediante una reacción exotérmica controlada.

45 Cuando se alcanzaron 56° C, se enfrió la mezcla hasta 55 °C.

Cuando se alcanzaron 65° C, se enfrió la mezcla hasta 64 °C.

Cuando se alcanzaron 73° C, se enfrió la mezcla hasta 72 °C.

50 Cuando se alcanzaron 78° C, se enfrió la mezcla hasta 77 °C.

Cuando se alcanzaron 86° C, se enfrió la mezcla hasta 85 °C.

Se mantuvo la mezcla a 84-86 °C durante la condensación.

55 Se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos (las alícuotas se devuelven al recipiente tras medir la viscosidad de las mismas), se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C era de entre 30-35 mPa.s (30-35 cP), se enfrió la mezcla hasta 78-80 °C.

60 De nuevo, se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos, se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 40-60 mPa.s (40-60 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, hasta alcanzar 74-76 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la primera condensación.

65 Una vez alcanzada dicha temperatura de 74-76 °C, se añadieron 40 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 78-80 °C,

aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

A 78-80 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, a intervalos de 15 minutos, y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 100-130 mPa.s (100-130 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, para alcanzar 72-74 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la segunda condensación.

Una vez alcanzada dicha temperatura de 72-74 °C, se añadieron 40 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 76-78 °C, aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

A 76-78 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C, en intervalos de 15 minutos, por medio de una alícuota de 50 ml, y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 140-180 mPa.s (140-180 cP), se enfrió la mezcla de reacción entre 3 y 5 °C por debajo de la temperatura anterior, para controlar mejor la reacción, hasta alcanzar una viscosidad de 240-280 mPa.s (240-280 cP) a 25 °C; una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápido posible para detener la reacción, hasta alcanzar 59-61 °C. A esta temperatura, se determinó la viscosidad a 25 °C, por medio de una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la tercera condensación.

Una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápidamente posible.

Cuando la mezcla se hubo enfriado hasta 55-60 °C, se añadieron 10 g de urea.

Se enfrió la mezcla hasta 12-15 °C.

Una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 80 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 24: Preparación de una resina de fenol/lignosulfonato-formaldehído que comprende resorcinol añadido posteriormente

Se cargaron 364 g de solución acuosa de formaldehído al 55 % en peso en un recipiente de 1 l y se encendió el agitador. Se cargaron 230 g de agua. Se cargaron 220 g de fenol y se añadieron 75 g de lignosulfonato. Se enfrió la mezcla hasta 29-31 °C. Se añadieron 40 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso.

En este momento, comenzó la reacción exotérmica.

Se calentó la mezcla hasta 60 °C y se llevó a 85 °C mediante una reacción exotérmica controlada.

Cuando se alcanzaron 56° C, se enfrió la mezcla hasta 55 °C.

Cuando se alcanzaron 65° C, se enfrió la mezcla hasta 64 °C.

Cuando se alcanzaron 73° C, se enfrió la mezcla hasta 72 °C.

Cuando se alcanzaron 78° C, se enfrió la mezcla hasta 77 °C.

Cuando se alcanzaron 86° C, se enfrió la mezcla hasta 85 °C.

Se mantuvo la mezcla a 84-86 °C durante la condensación.

Se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos, se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C era de entre 30-35 mPa.s (30-35 cP), se enfrió la mezcla hasta 78-80 °C.

De nuevo, se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos, se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 40-60 mPa.s (40-60 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, hasta alcanzar 74-76 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la primera condensación.

Una vez alcanzada dicha temperatura de 74-76 °C, se añadieron 40 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 78-80 °C, aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

A 78-80 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, a intervalos de 15 minutos, y se

registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 100-130 mPa.s (100-130 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, para alcanzar 72-74 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la segunda condensación.

5 Una vez alcanzada dicha temperatura de 72-74 °C, se añadieron 40 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 76-78 °C, aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

10 A 76-78 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C, en intervalos de 15 minutos, por medio de una alícuota de 50 ml, y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 140-180 mPa.s (140-180 cP), se enfrió la mezcla de reacción entre 3 y 5 °C por debajo de la temperatura anterior, para controlar mejor la reacción, hasta alcanzar una viscosidad de 240-280 mPa.s (240-280 cP) a 25 °C; una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápido posible para detener la reacción, hasta alcanzar 59-61 °C.

15 A esta temperatura, se determinó la viscosidad a 25 °C, por medio de una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la tercera condensación.

Una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápidamente posible.

20 Cuando la mezcla se hubo enfriado hasta 55-60 °C, se añadieron 10 g de urea.

Se enfrió la mezcla hasta 12-15 °C.

25 Una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 80 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 25: Preparación de una resina de PF que comprende resorcinol añadido posteriormente

30 Se cargaron 364 g de solución acuosa de formaldehído al 55 % en peso en un recipiente de 1 l y se encendió el agitador. Se cargaron 230 g de agua. Se cargaron 295 g de fenol. Se enfrió la mezcla hasta 29-31 °C. Se añadieron 40 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso.

En este momento, comenzó la reacción exotérmica.

35 Se calentó la mezcla hasta 60 °C y se llevó a 85 °C mediante una reacción exotérmica controlada.

Cuando se alcanzaron 56° C, se enfrió la mezcla hasta 55 °C.

Cuando se alcanzaron 65° C, se enfrió la mezcla hasta 64 °C.

40 Cuando se alcanzaron 73° C, se enfrió la mezcla hasta 72 °C.

Cuando se alcanzaron 78° C, se enfrió la mezcla hasta 77 °C.

45 Cuando se alcanzaron 86° C, se enfrió la mezcla hasta 85 °C.

Se mantuvo la mezcla a 84-86 °C durante la condensación.

50 Se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos (las alícuotas se devuelven al recipiente tras medir la viscosidad de las mismas), se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C era de entre 30-35 mPa.s (30-35 cP), se enfrió la mezcla hasta 78-80 °C.

55 De nuevo, se tomaron alícuotas de 50 ml en intervalos de 15 minutos, se midió la viscosidad a 25 °C y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 40-60 mPa.s (40-60 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, hasta alcanzar 74-76 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la primera condensación.

60 Una vez alcanzada dicha temperatura de 74-76 °C, se añadieron 40 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 78-80 °C, aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

65 A 78-80 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, a intervalos de 15 minutos, y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 100-130 mPa.s (100-130 cP), la reacción se detuvo mediante enfriamiento rápido, para alcanzar 72-74 °C. Se volvió a determinar la viscosidad a 25 °C mediante una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la segunda condensación.

Una vez alcanzada dicha temperatura de 72-74 °C, se añadieron 40 g de hidróxido de sodio. Se desarrolló una reacción exotérmica, que tuvo que controlarse evitando que la temperatura ascendiera por encima de 76-78 °C, aplicando enfriamiento, cuando fue necesario.

A 76-78 °C, se determinó la viscosidad a 25 °C, en intervalos de 15 minutos, por medio de una alícuota de 50 ml, y se registraron los valores en la gráfica correspondiente. Cuando la viscosidad a 25 °C alcanzó 140-180 mPa.s (140-180 cP), se enfrió la mezcla de reacción entre 3 y 5 °C por debajo de la temperatura anterior, para controlar mejor la reacción, hasta alcanzar una viscosidad de 240-280 mPa.s (240-280 cP) a 25 °C; una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápido posible para detener la reacción, hasta alcanzar 59-61 °C. A esta temperatura, se determinó la viscosidad a 25 °C, por medio de una alícuota de 50 ml, señalando el valor como la viscosidad de corte de la tercera condensación.

Una vez que se alcanzó esta viscosidad, se enfrió la mezcla de reacción lo más rápidamente posible.

Cuando la mezcla se hubo enfriado hasta 55-60 °C, se añadieron 10 g de urea.

Se enfrió la mezcla hasta 12-15 °C.

Una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 12-15 °C, se añadieron 80 g de una solución de resorcinol al 50 % en peso en agua.

Ejemplo 26: Fabricación de madera contrachapada.

La madera contrachapada se fabricó usando la resina de PF del Ejemplo 25 y la resina de PF con resorcinol añadido posteriormente del Ejemplo 26.

Las composiciones de resina se formularon de la siguiente manera:

100 kg de resina
37,5 kg de carbonato de calcio
12,5 kg de hueso de aceituna en polvo
1,5 kg de agua.

Se produjo una madera contrachapada de 12 mm de espesor, y los resultados de acuerdo con la norma EN-314 se muestran en la Tabla 4 a continuación:

Tabla 4

Resina	Temperatura de prensado	Tiempo de prensado	Resistencia N/mm ²	No apta
Ejemplo 25	120 °C	11 minutos	1,36	61 %
Ejemplo 26	109 °C	13 minutos	1,25	74 %
Ejemplo 26	109 °C	11 minutos	1,59	52 %

La temperatura de prensado puede reducirse en 10 °C sin afectar al rendimiento del contrachapado (o, sorprendentemente, incluso mejorándolo).

Ejemplo 27: Gráfica reométrica para diferentes concentraciones de solución de tanino de mimosa

Se obtuvo una gráfica de un reómetro (Discovery HR-2 (TA Instruments)), para comparar el efecto de la adición de diferentes concentraciones de tanino de mimosa (Bondtite 345) a una resina de PF comercial (RES 3250®); se representa el módulo de almacenamiento frente al aumento de la temperatura. Como puede observarse, incluso cuando se añade tan poco como el 0,5 % en peso de tanino de mimosa a la resina de PF comercial, se puede observar una reducción de la temperatura a la que se cura el polímero.

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva acuosa monocomponente, útil como composición aglutinante para sustratos fibrosos, **caracterizada por que** la composición adhesiva comprende:

(A) del 5 % en peso al 75 % en peso de una resina a base de formaldehído, obtenida mediante la reacción de formaldehído con un segundo componente, y que comprende del 0,5 % en peso al 30 % en peso de al menos un neutralizador del formaldehído, y que comprende el 0,1 % en peso o menos de formaldehído libre determinado mediante el método ISO 11402:2004; en donde

- dicho segundo componente consiste en fenol, siendo la relación molar del formaldehído con respecto al fenol en la resina a base de formaldehído de entre 1,5 y 3,0; o

- dicho segundo componente es una mezcla de fenol y al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, en donde, en una resina de formaldehído-fenol que tiene una relación molar del formaldehído con respecto al fenol de entre 1,5 y 3,0, hasta el 50 % en peso del fenol está reemplazado por una cantidad en peso de al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, siendo dicha cantidad en peso exactamente la misma cantidad en peso de fenol reemplazado o hasta un 25 % más o menos que la cantidad en peso de fenol reemplazado;

(B) del 0,5 % en peso al 10 % en peso de al menos un compuesto seleccionado de resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino, que no está condensado con la resina de fenol-formaldehído;

y por que la composición adhesiva tiene un contenido de formaldehído libre del 0,1 % en peso o inferior, según lo determinado mediante el método ISO 11402:2004.

2. Composición adhesiva monocomponente de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende del 30 % en peso al 65 % en peso de la resina a base de formaldehído de acuerdo con lo definido en la reivindicación 1.

3. Composición adhesiva monocomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, en el segundo componente, la lignina se selecciona de lignina de tipo kraft y lignina organosolv.

4. Composición adhesiva monocomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, en el segundo componente; el lignosulfonato se selecciona de sales de sodio, de potasio y de amonio.

5. Composición adhesiva monocomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, en el segundo componente, el tanino se selecciona de tanino de quebracho, de mimosa, de pino o de abeto.

6. Composición adhesiva monocomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende entre el 2 % en peso y el 8 % en peso del al menos un compuesto seleccionado de resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino, no condensado con la resina de fenol-formaldehído.

7. Composición adhesiva monocomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar del formaldehído con respecto al fenol en la resina a base de formaldehído es de entre 1,6 y 2,7.

8. Composición adhesiva monocomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un neutralizador del formaldehído se selecciona de urea, derivados de urea, hexamina, compuestos que contienen grupos amino, hexamina, sales de sulfito y sales de metabisulfito.

9. Composición adhesiva monocomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, obtenida mediante la adición de al menos uno de resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino a la resina a base de formaldehído a una temperatura de 20 °C o inferior, preferentemente, de 15 °C o inferior.

10. Proceso para la obtención de una composición adhesiva monocomponente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:

a) proporcionar una resina a base de formaldehído, obtenida mediante la reacción de formaldehído con un segundo componente, en donde:

- dicho segundo componente consiste en fenol, siendo la relación molar del formaldehído con respecto al fenol en la resina a base de formaldehído de entre 1,5 y 3,0; o

- dicho segundo componente es una mezcla de fenol y al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, en donde, en una resina de formaldehído-fenol que tiene una relación molar del formaldehído

- 5 con respecto al fenol de entre 1,5 y 3,0, hasta el 50 % en peso del fenol está reemplazado por una cantidad en peso de al menos uno de lignina, lignosulfonato, tanino, cardanol, aceite de pirólisis de biomasa o hidrocarburo obtenido mediante el tratamiento térmico de residuos agroforestales, siendo dicha cantidad en peso exactamente la misma cantidad en peso de fenol reemplazado o hasta un 25 % más o menos que la cantidad en peso de fenol reemplazado;
- 10 b) añadir del 0,5 % en peso al 30 % en peso de al menos un neutralizador del formaldehído, a una temperatura de 20 °C a 60 °C, obteniéndose una resina a base de formaldehído que comprende el 0,1 % en peso o menos de formaldehído libre determinado mediante el método ISO 11402:2004;
- 10 c) enfriar hasta 10-20 °C y añadir del 1 % en peso al 10 % en peso de al menos un compuesto seleccionado de resorcinol, metilresorcinol, etilresorcinol o tanino.
- 15 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde, en la etapa a), la resina a base de formaldehído se prepara mediante una reacción de condensación de formaldehído con el segundo componente, en un medio acuoso, en presencia del 0,5 % en peso al 15 % en peso de un catalizador básico, a un pH inicial de 8 a 13, y a temperaturas de entre 55 °C y 90 °C.
- 20 12. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, en donde el catalizador básico se selecciona de NaOH, KOH y Ca(OH)₂.
- 25 13. Composición aglutinante para sustratos fibrosos, que comprende la composición adhesiva monocomponente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 u obtenida mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.
- 30 14. Composición aglutinante de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende además una o más de emulsión hidrófoba, ablandadores de fibras, promotores de la adhesión, agentes ignífugos, agente de reticulación, catalizadores y colorantes.
- 35 15. Uso de la composición aglutinante de cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, para unir diferentes materiales tales como fibras de madera, virutas, partículas, escamas o filamentos, y/o fibras sintéticas tales como poliéster, polietileno o polipropileno, fibra de vidrio o lana de roca, y/o fibras naturales como lino, cáñamo, paja de centeno, paja de trigo, paja de arroz, tallos de cáñamo, tallos de kenaf o residuos de caña de azúcar, y/o fibras de celulosa y/o partículas de celulosa.
- 40 16. Uso de acuerdo con la reivindicación 15, para la fabricación de tableros compuestos de madera, tales como tableros derivados de la madera, tableros de fibra, esteras de fibras tejidas o no tejidas, naturales o sintéticas, para el moldeo por compresión y los materiales compuestos resultantes, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada; y cartones o aislamientos de fibra de vidrio o de lana de roca.
- 45 17. Los tableros compuestos de madera, obtenidos mediante el uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 y 16.
18. Aislamientos de fibra de vidrio o de lana de roca, obtenidos mediante el uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 y 16.

Fig. 1

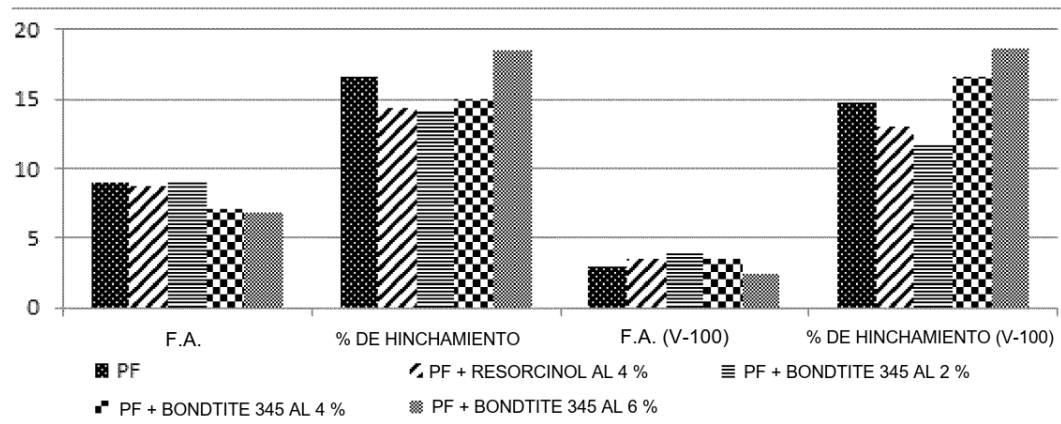
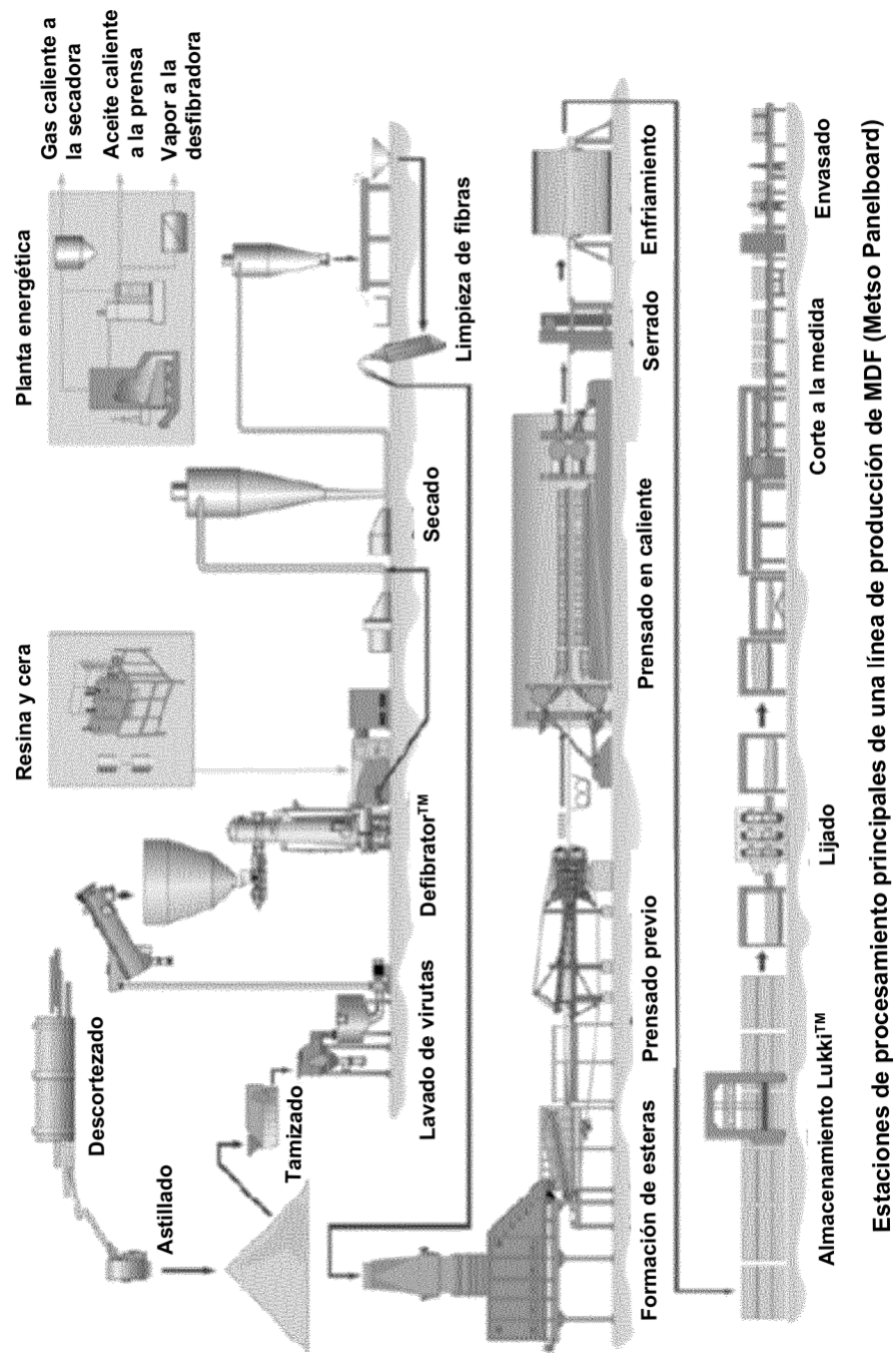


Fig.2



Estaciones de procesamiento principales de una línea de producción de MDF (Metso Panelboard)

Fig. 3

