



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 712**

51 Int. Cl.:
C09J 161/30 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01910222 .7**
96 Fecha de presentación : **05.02.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1263914**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.12.2002**

54 Título: **Composición adhesiva con velocidad de curado incrementada.**

30 Prioridad: **18.02.2000 NL 1014433**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.07.2010

73 Titular/es: **DSM IP Assets B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Van der Waals, Adriaan, Cornelis,**
Lambertus, Maria;
Oosting, Gerard, Evert y
Mattheij, Jozef, Maria, Johannes

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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 con velocidad de curado incrementada.

5 La invención se refiere a un método para la preparación de material de tablero con aplicación de una composición adhesiva basada en una resina aminoplástica que contiene formaldehído con una velocidad de curado incrementada y un método para la preparación de la misma. Adicionalmente, la invención se refiere a un método para la preparación de material de tablero con aplicación de la composición adhesiva obtenida.

10 Una composición adhesiva basada en una resina aminoplástica que contiene formaldehído con una velocidad de curado incrementada y un método para la preparación de la misma se conoce por EP-A-436485. En esta publicación de patente, se describe un método para curado acelerado de adhesivos aminoplásticos y materiales basados en madera fabricados con aplicación de los mismos. Para el curado acelerado de los adhesivos aminoplásticos se utiliza un sistema acelerador-receptor, en el cual una mezcla urea-formaldehído como acelerador y un agente de barrido de formaldehído se añaden al adhesivo. La adición de un agente de barrido de formaldehído evita el aumento de la emisión de formaldehído. Como agente de barrido de formaldehído se utiliza urea en EP-A-436485. En el acelerador urea-formaldehído, la relación molar urea:formaldehído está comprendida entre 1:3 y 1:6. La cantidad de acelerador utilizada es 0,1-5% en peso con relación a la cantidad de adhesivo. La cantidad de agente de barrido de formaldehído puede ser hasta 10% en peso con relación a la cantidad de adhesivo.

20 En la práctica, es una desventaja de la adición subsiguiente de urea para fijar el formaldehído, el hecho de que el método es innecesariamente complicado. Otra desventaja de la adición subsiguiente de urea es que la resina tiene que curarse a una temperatura inferior para contrarrestar la descomposición de la urea y el desarrollo asociado de humos durante el curado. La adición subsiguiente de urea tiene también un efecto adverso sobre la estabilidad de la resina.

25 Se encontró que la velocidad de curado de un adhesivo aminoplástico puede incrementarse considerablemente con una composición adhesiva preparada a partir de una resina aminoplástica, con un compuesto libre semejante a formaldehído, tal como formaldehído o paraformaldehído, que está también presente y estando comprendida la cantidad del compuesto libre semejante a formaldehído entre 1 y 50% en peso con relación a la cantidad total de formaldehído añadida durante la preparación del adhesivo. Por "compuestos semejantes a formaldehído" se entienden compuestos que pueden reaccionar como formaldehído. Si se utiliza formaldehído como compuesto libre semejante a formaldehído, el mismo se utiliza preferiblemente en una cantidad comprendida entre 2 y 15% en peso con relación a la cantidad total de formaldehído añadida durante la preparación del adhesivo.

35 Se encontró en particular que la velocidad de curado de un adhesivo puede incrementarse considerablemente con una composición adhesiva constituida por una resina aminoplástica, estando también presente un compuesto libre semejante a formaldehído y estando comprendida la relación $F/(NH_2)_2$ de la composición adhesiva total entre 0,8 y 1,6. La relación $F/(NH_2)_2$ es la relación molar de los equivalentes de formaldehído y los grupos NH_2 presentes.

40 La relación $F/(NH_2)_2$ de la composición adhesiva total es preferiblemente 0,9-1,5.

Como resina aminoplástica se utilizan en la presente invención productos de condensación de un compuesto amínico con un compuesto libre semejante a formaldehído.

45 Como compuesto amínico pueden utilizarse urea, melamina, melam, melem, ureidomelamina y mezclas de estos compuestos. Preferentemente se utilizan urea y/o melamina, de modo más particular una mezcla de urea y melamina con una relación molar melamina/urea que varía entre 0,01 y 2, en particular entre 0,02 y 1.

50 Compuestos semejantes a formaldehído de acuerdo con la invención son formaldehído y paraformaldehído. El paraformaldehído es la forma de polímero u oligómero de formaldehído que desprende formaldehído en la despolimerización. El paraformaldehído con un grado de polimerización de n puede generar n moléculas de formaldehído y por tanto n equivalentes de formaldehído.

55 Sorprendentemente, se encontró que a pesar de la adición de un compuesto semejante a formaldehído durante la preparación del adhesivo, la emisión de formaldehído del material de tablero fabricado finalmente se mantiene dentro de los estándares aplicables internacionalmente.

El método para la preparación de un adhesivo aminoplástico con una velocidad de curado incrementada incluye:

60 - hacer reaccionar un compuesto amínico con un compuesto semejante a formaldehído para formar una resina, resina que se convierte en un adhesivo aminoplástico por adición de un compuesto semejante a formaldehído y un catalizador hasta que se obtiene una relación $F/(NH_2)_2$ de 0,8-1,6.

65 Catalizadores que junto con la resina forman el adhesivo son sales metálicas, preferiblemente sales de sodio, potasio, amonio, aluminio, magnesio y cinc. Ejemplos de sales adecuadas son nitrato de sodio, sulfato de aluminio, hidrogenofosfato de amonio, persulfato de amonio, cloruro de amonio, sulfato de amonio y nitrato de amonio. Preferiblemente se utilizan las sales de amonio y en particular cloruro de amonio o sulfato de amonio.

ES 2 342 712 T3

La invención se refiere a la fabricación de material de tablero por combinación de materiales que contienen celulosa con un adhesivo en una prensa y al procesamiento de dichos materiales en esta prensa para producir material de tablero a temperatura y presión elevadas, utilizando como adhesivo una composición adhesiva constituida por una resina aminoplástica, estando presente también un compuesto libre semejante a formaldehído que de tal manera que la relación $F/(NH_2)_2$ de la composición adhesiva total es igual a 0,8-1,6 como se define en las presentes reivindicaciones.

Preferiblemente, el método se utiliza en la producción de tablero de partículas, tablero MDF (tablero de fibras de densidad media), tablero HDF (tablero de fibras de densidad alta) o tablero OSB (tablero de cordones orientados).

La preparación del adhesivo de acuerdo con la invención por adición a la resina de un compuesto semejante a formaldehído y un catalizador tiene lugar poco tiempo antes de la producción del tablero. El orden en el que se añaden los dos componentes a la resina no es crítico. El catalizador y el compuesto semejante a formaldehído pueden añadirse también al mismo tiempo a la resina. La resina tiene a la temperatura ambiente estabilidad suficiente para poder almacenarse durante unos cuantos días. Después de la adición del compuesto semejante a formaldehído y el catalizador, el adhesivo se utiliza durante 10 segundos a 1 hora para la preparación del material de tablero, preferiblemente durante 30 segundos a 30 minutos.

Las condiciones de prensado durante la preparación del material de tablero dependen de la clase de material de tablero. Así, para la producción de tablero de partículas se aplica una presión de 2-5 MPa, preferiblemente 2-4 MPa, y para MDF una presión de 2-7 MPa, preferiblemente 3-6 MPa. La temperatura a la que se fabrica el material de tablero es generalmente 180-230°C para tablero de partículas y OSB, y 170-230°C para MDF. Para tablero de partículas, MDF y OSB se aplica un tiempo de prensado que se expresa en segundos por mm de espesor de tablero. Para tablero OSB, el tiempo de prensado es 4-12 s/mm, preferiblemente 6-10 s/mm. Para tablero de partículas se adopta generalmente un tiempo de prensado de 4-12 s/mm, preferiblemente 5-10 s/mm. Los tableros MDF se fabrican con un tiempo de prensado de 5-17 s/mm, en particular 8-14 s/mm.

Se encontró que se obtenía un aumento en la velocidad de curado hasta 40%.

Durante la preparación del adhesivo se añaden generalmente ceras a la composición adhesiva para hacer el material de tablero más resistente a la absorción de humedad. Las ceras son generalmente ceras en emulsión, o ceras sólidas y proceden por ejemplo de la industria del petróleo.

Debe indicarse que EP0001596 describe un proceso para la producción de productos de condensación acuosos urea-formaldehído.

Debe indicarse que CH188327 describe un método para producir Sperrholz (madera contrachapada) y Furnierholz (tipo de múltiplex conformado).

La invención se ilustrará adicionalmente por medio de los ejemplos que siguen.

Ejemplo I

Se introdujeron 269,2 gramos de un precondensado urea-formaldehído con una relación molar formaldehído/urea (F/U) de 5,0 y un contenido de sólidos de 80%, en un reactor a la temperatura ambiente, después de lo cual se añadieron 99,6 gramos de agua. La temperatura se aumentó a 65°C, después de lo cual se neutralizó la solución con NaOH 2N hasta que se alcanzó un pH de 7,3. Después de ello se añadieron 91,5 gramos de urea, de tal modo que se obtuvo una reacción molar formaldehído/urea (F/U) de 2,0. En el curso de 10 minutos, la temperatura se elevó gradualmente desde 65°C a 100°C, después de lo cual se realizó una metilolación durante 5 minutos. Se añadió luego ácido acético 2 N hasta que se alcanzó un pH de 5,5. La mezcla obtenida se condensó a 100°C hasta que se obtuvo una viscosidad de 450 MPa.s. Se añadieron 2,5 ml de NaOH 2N para obtener un pH de 8. La temperatura se redujo luego a 90°C, seguido por la adición de 240 gramos de melamina (m) y se añadieron subsiguientemente 166 gramos de formalina (formaldehído al 50% en agua) hasta una relación $F/(NH_2)_2$ de 1,452. Después de esto, se llevó a cabo la reacción de condensación durante 58 minutos, añadiéndose cada 10 minutos 1 ml de NaOH 2 N. Subsiguientemente, la mezcla de resina obtenida se enfrió a 25°C. Cuando se hubo alcanzado una temperatura de 60°C, se inició la adición de 120 gramos de urea, obteniéndose finalmente 1000 gramos de resina melamina-urea-formaldehído (MUF) con una relación $F/(NH_2)_2$ de 1,6. Esta resina MUF se convirtió en adhesivo MUF por adición de 2% molar de solución de sulfato de amonio (20% en peso en agua) y 18 gramos de formalina (50% en peso de formaldehído en agua), dando finalmente como resultado una relación $F/(NH_2)_2$ de 1,10. El adhesivo obtenido contenía 24% en peso de melamina y 27% en peso de urea.

Se midió el tiempo de gel del adhesivo MUF resultante. Este tiempo de gel es una medida de la velocidad de curado del adhesivo.

El tiempo de gel se mide como sigue. La resina se diluye con agua hasta un contenido de sólidos de 50%, después de lo cual se añade el catalizador a la temperatura ambiente. Se ponen 5 gramos de la mezcla de resina y catalizador en un tubo de ensayo, que se introduce luego en un baño de agua a una temperatura de 100°C. El tiempo de gel es el tiempo que transcurre entre la introducción del tubo de ensayo en el baño de agua y la formación de un gel en el tubo. El punto final de la reacción es inequívoco y reproducible.

ES 2 342 712 T3

En la Tabla 1 se muestra la cantidad de melamina aplicada en el adhesivo, la relación $F/(NH_2)_2$ antes y después de la adición del compuesto semejante a formaldehído (FH), la cantidad de catalizador y el tiempo de gel.

Ejemplos II-XVII

5

Análogamente al Ejemplo I, se prepararon composiciones adhesivas y se midieron los tiempos de gel, variándose la cantidad de melamina así como las cantidades de formaldehído adicional añadidas a la resina y las cantidades de catalizador. En la Tabla 1 se muestran las composiciones junto con los tiempos de gel medidos.

10 Ejemplos Comparativos IA-XVIIA

Análogamente al Ejemplo I, se preparó una composición adhesiva por adición a la resina de un catalizador, pero sin añadir formaldehído adicional a la resina durante la preparación del adhesivo. Las composiciones y tiempos de gel se muestran también en la Tabla 1.

15

(Tabla pasa página siguiente)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1

Ejemplo	Melamina, % p.	Relación $F/(NH_2)_2$ antes de la adición de F	Relación $F/(NH_2)_2$ después de la adición de F	Catalizador en % molar	Tiempo de gel en segundos
IA	24	1.10	-	2.0	78
I	24	1.06	1.10	2.0	70
IIA	24	1.10	-	2.0	81
II	24	1.00	1.10	2.0	70
IIIA	24	1.10	-	3.0	74
IIJ	24	1.00	1.10	3.0	62
IVA	24	1.10	-	5.0	70
IV	24	1.00	1.10	5.0	60
VA	24	1.10	-	2.0	60
V	24	0.90	1.10	2.0	67
VIA	24	1.10	-	3.0	73
VI	24	0.90	1.10	3.0	60
VIA	24	1.10	-	5.0	70
VII	24	0.90	1.10	5.0	57
VIIA	24	1.10	-	3.0	72
VIII	24	1.06	1.10	3.0	65
IXA	24	1.10	-	5.0	69
IX	24	1.06	1.10	5.0	62

Ejemplo	Melamina, % p	Relación F/(NH ₂) ₂ antes de la adición de F	Relación F/(NH ₂) ₂ después de la adición de F	Catalizador en % molar	Tiempo de gel en segundos
XA	24	1.20	-	2.0	74
X	24	1.10	1.20	2.0	66
XIA	24	1.20	-	3.0	69
XI	24	1.10	1.20	3.0	58
XIIA	24	1.20	-	5.0	64
XII	24	1.10	1.20	5.0	53
XIIIA	24	1.00	-	2.0	94
XIII	24	0.90	1.00	2.0	82
XIVA	24	1.00	-	3.0	85
XIV	24	0.90	1.00	3.0	73
XVA	24	1.00	-	5.0	83
XV	24	0.90	1.00	5.0	71
XVIA	12	1.10	-	3	88
XVI	12	1.00	1.10	3	72
XVIA	0	1.12	-	2	70
XVII	0	1.08	1.12	2	47

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de material de tablero que comprende los pasos de

- (I) preponer una composición adhesiva de aminoplástico sobre la base de una resina de aminoplástico que contiene formaldehído utilizando los pasos de
 - (Ia) hacer reaccionar un compuesto amínico con una cantidad de formaldehído o paraformaldehído para dar una resina aminoplástica; y
 - (Ib) convertir esta resina en una composición adhesiva de aminoplástico por adición de un catalizador y de formaldehído o paraformaldehído hasta que se alcanza una relación $F/(NH_2)_2$ de 0,8-1,6 y la cantidad de formaldehído libre presente está comprendida entre 1 y 50% en peso con relación a la cantidad total de formaldehído añadida durante la preparación del adhesivo; y
- (II) dentro de 10 segundos a 1 hora después del paso (Ib) combinar la composición adhesiva obtenida en el paso (I) con materiales que contienen celulosa en una prensa; y
- (III) prensar los materiales que contienen celulosa combinados y el adhesivo para dar un material de tablero a una temperatura de 180-230°C y una presión de 2-7 MPa.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque está presente formaldehído libre en una cantidad comprendida entre 2 y 15% en peso con relación a la cantidad total de formaldehído añadida durante la preparación del adhesivo en el paso (Ib).

3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la relación $F/(NH_2)_2$ de la composición adhesiva es 0,9-1,5.

4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se utiliza una mezcla de urea y melamina como compuesto amínico en la resina aminoplástica.

5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque la relación molar melamina/urea es 0,01-2.

6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el material de tablero es tablero de partículas, tablero de cordones orientados, tablero de fibras de densidad media o tableros de fibras de densidad alta.