

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 080**

51 Int. Cl.:

**B27N 1/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2009** **E 09008805 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016** **EP 2272644**

54 Título: **Procedimiento para reducir la emisión de aldehídos y compuestos orgánicos volátiles de materiales a base de madera**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.05.2017**

73 Titular/es:

**SWISS KRONO TEC AG (100.0%)**  
**Museggstrasse 14**  
**6004 Luzern, CH**

72 Inventor/es:

**El inventor ha renunciado a ser mencionado**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

**ES 2 611 080 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).

**PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA EMISIÓN DE ALDEHÍDOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DE MATERIALES A BASE DE MADERA**

**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a la utilización de un aditivo en un procedimiento para fabricar materiales a base de  
 10 madera a partir de productos de trituración que contienen lignocelulosa, lográndose una reducción de la emisión de  
 compuestos orgánicos volátiles y aldehídos, inclusive formaldehído, a partir de la madera, los productos de  
 trituración y el material a base de madera fabricado. Más exactamente se refiere la presente invención a una  
 utilización de un aditivo para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles y de aldehídos, inclusive  
 15 formaldehído, tratándose la madera o los productos de trituración que contienen lignocelulosa con tiosulfatos, con  
 preferencia con una combinación determinada de compuestos de tiosulfatos y ureas, para impedir la emisión de  
 estos compuestos orgánicos volátiles, inclusive aldehídos a partir de la madera o del material a base de madera  
 fabricado. Además se refiere la presente invención a materiales a base de madera que pueden fabricarse utilizando  
 ese aditivo. En particular aporta la presente invención la utilización de agentes de tratamiento para tratar la madera o  
 productos de trituración que contienen lignocelulosa y materiales a base de madera fabricados a partir de los  
 20 mismos, que son adecuados para reducir la emisión de aldehídos, inclusive formaldehído y compuestos orgánicos  
 volátiles, así como la correspondiente utilización.

Estado de la técnica

20 La lignocelulosa o materiales que contienen lignocelulosa, como la madera y productos de la trituración de la  
 madera, así como materiales a base de madera fabricados a partir de los mismos, como placas de material a base  
 de madera, contienen, entre otros, compuestos orgánicos volátiles (VOC) y compuestos orgánicos muy volátiles  
 (VVOC), como formaldehído. Como compuestos orgánicos volátiles se incluyen todas las sustancias orgánicas  
 volátiles, cuyo tiempo de retención en el cromatograma de gases se encuentra entre el C6 (hexano) y el C16  
 (hexadecano). Entre los compuestos orgánicos muy volátiles se encuentran entre otros también el ácido fórmico y el  
 25 formaldehído. La expresión aldehídos, tal como se utiliza aquí, incluye no sólo los compuestos volátiles, sino  
 también todos los otros aldehídos, en particular formaldehído, salvo que se indique lo contrario.

Los compuestos orgánicos volátiles y los compuestos orgánicos muy volátiles se presentan según la clase y el  
 estado de las lignocelulosas, como el tipo de madera, la duración del almacenamiento, las condiciones de  
 almacenamiento de la madera o de los productos de la trituración de las lignocelulosas, en distintas cantidades y  
 composición química. Los VOC proceden al respecto esencialmente de sustancias de extracto de las lignocelulosas,  
 30 por ejemplo de la madera o productos de reacción. Representantes prominentes de ello son sustancias como alfa  
 pineno, beta pineno, delta-3-careno. Estos componentes se encuentran sobre todo en la madera de las coníferas.  
 Los productos de reacción que se presentan por ejemplo durante el almacenamiento y el mecanizado de la madera  
 y de los productos de trituración son por ejemplo pentanal y hexanal. Sobre todo las maderas de coníferas, a partir  
 de las que se fabrican predominantemente placas de aglomerado, placas de fibras de densidad media (MDF) o  
 35 placas OSB (de fibras orientadas), contienen grandes cantidades de resina y grasas, que originan la formación de  
 compuestos orgánicos volátiles del terpeno y aldehídos. En parte resultan estas sustancias también mediante  
 descomposición de los componentes principales de la madera, como lignina, celulosa y hemicelulosa. Los VOC,  
 inclusive aldehídos y formaldehídos, pueden también formarse cuando se utilizan determinados adhesivos para la  
 fabricación de los materiales a base de madera.

40 Es un hecho de conocimiento general que todos los materiales a base de madera, inclusive placas de aglomerado,  
 placas de fibras y placas OSB emiten tanto formaldehído como también VOC y aldehídos al aire del entorno. Tal  
 como ya se ha mencionado, se originan estas emisiones tanto mediante una descomposición química dentro de la  
 madera como también mediante descomposición química de los adhesivos utilizados que contienen formaldehído.  
 Por el contrario en la emisión de VOC existen liberaciones exclusivamente debidas a la madera, dividiéndose éstas  
 45 en las llamadas emisiones primarias de ingredientes de la madera muy volátiles, como terpenos o productos de la  
 descomposición química, como ácido acético y las llamadas emisiones secundarias y/o terciarias, por ejemplo  
 aldehídos de cadena larga, como pentanal, o ácidos carbónicos de cadena larga. Estos productos de  
 descomposición se forman mediante procesos de oxidación de larga duración de componentes de la madera, como  
 ácidos grasos, pero también lignina, celulosa y hemicelulosa.

50 Entre los adhesivos que se utilizan actualmente en la fabricación de materiales a base de madera, como placas  
 OSB, placas de fibras de densidad media, etc. se encuentran adhesivos aminoplásticos, como adhesivos de urea-  
 formaldehído (adhesivos UF), adhesivos de melamina-urea-fenol-formaldehído (adhesivos MUPF) o adhesivos de  
 melamina-urea-formaldehído (adhesivos MUF). Otros adhesivos, tal como se utilizan típicamente en materiales  
 derivados de la madera, incluyen adhesivos a base de diisocianatos (PMDI), adhesivos de poliuretano, adhesivos de  
 55 fenol-formaldehído (adhesivos PF) y/o adhesivos de tanino-formaldehído (adhesivos TF) o mezclas de los mismos.  
 En el sector de las placas de fibras se utilizan por ejemplo principalmente adhesivos aminoplásticos. La liberación de  
 los VOCs y del formaldehído tiene lugar tanto durante la fabricación de los materiales a base de madera como  
 también después de su fabricación o durante su utilización. En la fabricación de placas de fibras puede llegarse, por  
 ejemplo en el tratamiento termohidrolítico de los materiales que contienen lignocelulosa, a una descomposición

química parcial de la madera. Los compuestos que entonces se forman, muy volátiles, como aldehídos y ácidos, emiten a continuación durante el posterior proceso de fabricación o durante la posterior utilización de los materiales a base de madera fabricados. Los mismos pueden tener igualmente una influencia negativa sobre la resistencia del pegado y con ello influir negativamente sobre las propiedades de los materiales a base de madera fabricados.

5 El documento WO 02/072323 describe procedimientos para reducir la emisión de formaldehído de productos de recubrimiento que contienen al menos dos capas, tratándose la superficie de una placa o de un enchapado con una solución que contiene sulfito y/o bisulfito. En los ejemplos se expone que el enchapado se trata con una solución de sulfito, para reducir la emisión de formaldehído. Por el documento WO 2007/012350 se conocen procedimientos para fabricar artículos de materiales a base de madera con baja emisión de compuestos químicos, es decir, baja  
10 emisión de formaldehído, cuando se utilizan resinas que contienen formaldehído. Al respecto se propone el tratamiento de virutas de madera o fibras de madera con bisulfito.

Por el documento DE 10 2007 038 041 A1 se conocen procedimientos para reducir la emisión de aldehídos y compuestos orgánicos volátiles de materiales a base de madera, en los que se utilizan sales de sulfito o hidrogenosulfito, dado el caso junto con urea o derivados de la urea y dado el caso junto con hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos o hidróxidos de amonio, como aditivo.  
15

El documento JP-A-2001164235 da a conocer captoreos para formaldehído y procedimientos para tratar placas de madera.

Los materiales a base de madera fabricados con procedimientos correspondientes al estado de la técnica muestran, en particular cuando se utilizan durante mucho tiempo, una emisión de VOC y aldehído insatisfactoria.

20 Es un objetivo de la presente invención, utilizando aditivos químicos, limitar a un bajo nivel la emisión de VOC y preferiblemente también la emisión de formaldehído de materiales a base de madera. A la vez debería intervenir lo menos posible en el proceso tecnológico de la fabricación del material a base de madera, para evitar costosas adaptaciones tecnológicas o reformas. Además debe evitarse igualmente perturbar químicamente el proceso. Cuando se utilizan los adhesivos usuales que contienen formaldehído, se realiza su endurecimiento bajo elevadas  
25 temperaturas y elevada presión. Además es un objetivo de la presente invención mantener reducida la emisión de aldehídos y VOC a lo largo de todo el período de tiempo, es decir, durante la fabricación y la posterior utilización, más larga, de los materiales a base de madera fabricados.

#### Descripción de la invención

30 El objetivo se logra utilizando un aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, añadiendo una composición especial a la madera o a los productos de la trituración que contienen lignocelulosa para, mediante reacción con los VOCs y los aldehídos, modificar los mismos tal que ya no se emitan desde la madera o los productos de la trituración y/o desde los materiales a base de madera fabricados a partir de los productos de la trituración. Los compuestos que entonces resultan son de tan alta molecularidad que ya no son volátiles y por lo tanto ya no contribuyen, tampoco a largo plazo, a las emisiones de VOC y/o emisiones de aldehídos, inclusive emisiones de formaldehído.

35 Un problema en los materiales a base de madera que se fabrican a partir de madera o de los productos de trituración que contienen lignocelulosa es en particular la liberación de VOCs y aldehídos durante la utilización. Es decir, los materiales a base de madera emiten durante mucho tiempo VOCs y aldehídos existentes en la madera, inclusive formaldehído. Éstos aparecen en parte, tal como antes se ha indicado, a lo largo del tiempo debido a reacciones químicas en el material a base de madera que contiene lignocelulosa. Por ejemplo pueden formarse en  
40 el material a base de madera fabricado, debido a la acción de la luz, oxígeno, etc., los correspondientes productos de la descomposición de ingredientes de la madera, como ácidos grasos, pero también lignina, celulosa y hemicelulosa, que a continuación emiten a partir de la madera como la correspondiente emisión primaria o emisiones secundarias y/o terciarias, tal como antes se ha indicado.

45 En este caso se encontró que cuando se añaden al menos dos componentes, elegidos a partir de dos grupos diferentes entre sí i) a ii), tal como se indica posteriormente, quedan reducidos y/o limitados los inconvenientes descritos.

La adición del aditivo puede realizarse antes o después de la trituración y preparación de los productos de la trituración, por ejemplo en fibras tras el refinador. Al respecto puede impregnarse la madera con los aditivos y los productos de la trituración que contienen lignocelulosa pueden tratarse, por ejemplo impregnarse, con los aditivos.  
50 Con preferencia se aporta el aditivo inmediatamente antes del prensado en caliente o antes de la secadora. La adición del adhesivo puede realizarse entonces antes o después de aportar el aditivo. Los distintos componentes del aditivo pueden entonces aplicarse a la vez o separados uno de otro. Es decir, el aditivo puede aplicarse en una solución en ese momento sobre los productos de la trituración que contienen lignocelulosa con medidas usuales. Alternativamente pueden tratarse los productos de la trituración que contienen lignocelulosa individualmente con los  
55 componentes. Así por ejemplo en una forma de realización preferente, cuando se utiliza una combinación de tiosulfato y urea, o bien sus derivados, pueden aplicarse separadamente los componentes del grupo i) antes o

después de los componentes del grupo ii). Esta aplicación o tratamiento puede realizarse entonces antes o después de aplicar el adhesivo. El adhesivo puede también introducirse entre la aplicación de un primer componente del aditivo y la del segundo componente del aditivo.

5 Una ventaja esencial de la presente invención es entonces la aportación en aditivos, que en una etapa de reducción reducen aldehídos, pero también otros compuestos orgánicos volátiles, en particular los que tienen enlaces dobles, con lo que se reduce la emisión de estos VOCs y aldehídos, inclusive formaldehído, también a largo plazo y no se distorsiona la marcha del proceso tecnológico.

10 Se comprobó en el marco de la invención que cuando se utilizan tiosulfatos, en particular de la fórmula general  $\text{MeS}_2\text{O}_3$  o  $\text{Me}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ , siendo Me un metal alcalino, alcalinotérreo o amonio, pueden reducirse las emisiones a partir de la madera y materiales a base de madera, en particular la emisión a largo plazo, de VOCs y aldehídos, inclusive formaldehído.

Con preferencia pueden reducirse estos problemas, en particular a largo plazo, mediante la combinación de al menos dos componentes, elegidos a partir de dos grupos i) a ii) distintos entre sí. Con preferencia contiene por lo tanto el aditivo en cada caso al menos un componente de ambos grupos i) y ii).

15 El grupo i) incluye tiosulfatos. En particular se trata de tiosulfatos de la fórmula general  $\text{MeS}_2\text{O}_3$  o  $\text{Me}_2(\text{SO}_3)_2$ , siendo Me un metal alcalino, alcalinotérreo o amonio. Con preferencia el tiosulfato es uno del grupo tiosulfato sódico, tiosulfato amónico, tiosulfato de litio, tiosulfato potásico, tiosulfato cálcico, tiosulfato de magnesio. En particular se utiliza de acuerdo con la invención como sal de tiosulfato tiosulfato sódico o tiosulfato amónico, siendo muy especialmente preferido el tiosulfato amónico.

20 Contrariamente a la utilización descrita por ejemplo en el documento WO 2009/021702 A1 de compuestos de sulfito/hidrogenosulfito, no reaccionan rápidamente los componentes de los tiosulfatos con compuestos de aldehídos, como formaldehído, formando por ejemplo compuestos de adición difícilmente solubles. Por el contrario la reacción tiene lugar sólo con retardo. El tiosulfato se oxida en una primera etapa, formándose sulfito como producto intermedio y sulfato como uno de los productos. Correspondientemente, puede proporcionarse a largo plazo un  
25 ingrediente para la reacción para aldehídos y compuestos orgánicos volátiles que se forman a partir de la madera y material a base de madera. De esta manera es posible reducir de manera muy efectiva y a largo plazo las emisiones procedentes de estas maderas y materiales a base de madera. Además tienen los citados componentes propiedades antioxidantes y pueden así suprimir las emisiones de VOC que se originan por ejemplo mediante oxidación. El producto intermedio sulfito, que se forma a partir del tiosulfato, puede reaccionar por ejemplo con  
30 enlaces dobles aislados, tal como los contenidos entre otros en terpenos, grasas o ácidos grasos, mediante reducción o adición con estos compuestos.

En una forma de realización preferente, se añade en la utilización correspondiente a la invención al menos un tiosulfato a los productos de trituración. Con preferencia son las sales entonces utilizadas el tiosulfato amónico y/o tiosulfato sódico.

35 El grupo ii) incluye urea y derivados de la urea, como urea de monometilol o urea de metileno. Preferiblemente se utiliza urea.

La urea reacciona igualmente con formaldehído, formando urea de mono- y dimetilol. Esta reacción se realiza muy lentamente y permite así igualmente una reducción a largo plazo del nivel de formaldehído en los materiales a base de madera. No obstante la utilización de urea aislada no es procedente, ya que la reacción con formaldehído se  
40 realiza muy lentamente y se trata de una reacción de equilibrio, con lo que el formaldehído puede también emitirse de nuevo en un momento posterior.

En otra forma de realización preferente de la presente invención se utiliza de acuerdo con la invención una combinación de al menos un componente del grupo i) y al menos un componente del grupo ii) para la madera o los productos de la trituración o los materiales a base de madera. Debido a las distintas formas de reacción y/o tiempos de reacción de los componentes añadidos en cuanto al formaldehído y a los VOCs, puede modificarse muy efectivamente la emisión a largo plazo de VOC y formaldehído, optimizándose así las características de los materiales a base de madera. Además son adecuadas las sales de tiosulfato del grupo i) para estabilizar ureas del grupo ii), impidiéndose la hidrólisis de la urea. Así puede presuponerse una mejor efectividad del grupo ii).

Preferiblemente se añade la sal de tiosulfato, de las que al menos hay una, en una cantidad de 0,1% en peso a 5% en peso referido a lignocelulosa atro (producto en seco). Preferiblemente se añaden dosificadamente cantidades de en cada caso un 0,2% en peso a 1,5% en peso, por ejemplo una mezcla con aprox. un 57% de contenido en sólido con 1% sobre madera atro. La cantidad de urea se encuentra preferiblemente en la gama de 0,5% en peso a 5% en peso, referido a lignocelulosa atro.

55 Los medios de tratamiento descritos pueden utilizarse para reducir las emisiones procedentes de la madera, productos de la trituración que contienen lignocelulosa o materiales a base de madera, por ejemplo en la fabricación

- de materiales a base de madera, realizándose la adición de acuerdo con el procedimiento de la invención de manera conveniente mediante instalaciones de fabricación usuales para la dosificación de aglutinante, como tambor de encolado, encolado blow-line (de tubería de soplado) o encolado en seco. Además es posible en el marco de la invención la adición de la solución a la estera mediante boquillas directamente antes de la prensa en caliente.
- 5 Preferiblemente no se mezcla el aditivo con el adhesivo, sino que se añade antes o después de aportar el adhesivo a los productos de trituración inmediatamente antes del prensado en caliente. Al respecto no existe limitación exclusivamente a adhesivos que contienen formaldehído, sino que se extiende también a todos los otros adhesivos termoplásticos o duroplásticos que se utilizan en materiales a base de madera, como por ejemplo PMDI.
- 10 Pero alternativamente puede impregnarse también la madera directamente con los aditivos de acuerdo con la invención. Esta impregnación puede realizarse antes de triturar la madera; pero es igualmente posible una impregnación después de fabricar el material a base de madera.

De manera especialmente preferente se trata de una composición que contiene:

- 0 a 90% en peso de tiosulfato amónico
- 15 0 a 90% en peso de tiosulfato sódico
- 0 a 90% en peso de urea,
- existiendo en cada caso componentes de los grupos i) y ii) en una cantidad de al menos 0,1% en peso.
- Además se describen composiciones (medios de tratamiento) para tratar la madera, productos de la trituración que contienen lignocelulosa y materiales a base de madera y para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y aldehídos, inclusive formaldehído, incluyendo al menos i) una sal de tiosulfato, con preferencia en combinación con ii) urea y derivados de la urea.
- 20
- Con preferencia la sal de tiosulfato es una derivada del sodio y el amoniaco.
- Otra forma de realización preferente se refiere a una composición (medio de tratamiento) de la clase antes citada, en la que se utiliza al menos una sal de tiosulfato en combinación con urea y/o un derivado de la urea.
- 25 Finalmente proporciona la presente invención materiales a base de madera que pueden obtenerse según la utilización de acuerdo con la invención. Estos materiales a base de madera se caracterizan por una reducida emisión de compuestos orgánicos volátiles, en particular los aldehídos, inclusive formaldehído. Al respecto se trata en particular de placas de fibras como placas HDF o MDF, placas de aglomerado o placas OSB.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de un aditivo de al menos un tiosulfato de la fórmula general  $\text{MeS}_2\text{O}_3$  o  $\text{Me}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ , siendo Me un metal alcalino, alcalinotérreo o amonio, para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles, cuyo tiempo de retención en el cromatograma de gases se encuentra entre el hexano y el hexadecano, de productos de la trituración que contienen lignocelulosa o materiales a base de madera fabricados a partir de los mismos, fabricándose los materiales a base de madera aportando productos de la trituración que contienen lignocelulosa, añadiendo el aditivo para tratar los productos de la trituración que contienen lignocelulosa y dado el caso prensando los productos de la trituración que contienen lignocelulosa mezclados con el aditivo con adhesivo bajo la acción del calor para fabricar un material a base de madera
- 10 2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el aditivo es una combinación de al menos dos componentes, siendo el primer componente al menos uno del grupo i) tiosulfatos de la fórmula general  $\text{MeS}_2\text{O}_3$  o  $\text{Me}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ , siendo Me un metal alcalino, alcalinotérreo o amonio; y el segundo componente al menos uno del grupo ii) urea o derivados de la urea.
- 15 3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** los productos de la trituración que contienen lignocelulosa están elegidos a partir de virutas de madera, hebras de madera y fibras de madera.
- 20 4. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los materiales a base de madera son placas de madera.
- 25 5. Utilización de acuerdo con la reivindicación 4, en la que las placas de madera son placas de aglomerado, placas de fibras, placas MDF (de fibras de densidad media) y placas OSB (de fibras orientadas).
- 30 6. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el tiosulfato del grupo i) está elegido de entre tiosulfato sódico, tiosulfato amónico, tiosulfato de litio, tiosulfato potásico, tiosulfato cálcico, tiosulfato de magnesio o mezclas de los mismos, en particular tiosulfato sódico o tiosulfato amónico.
- 35 7. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizada porque** el componente del grupo ii) es urea o un derivado de la urea de urea de monometilol, urea de metileno, preferiblemente urea.
- 40 8. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la cantidad de tiosulfato es de un 0,1% a un 5% en peso de sustancia sólida referida a lignocelulosa atro.
- 45 9. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 8, en la que la cantidad de urea o derivado de la urea es de un 0,1% a un 5% en peso de sustancia sólida referida a lignocelulosa atro.
- 50 10. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 9, en la que los componentes del grupo i) y ii) se aplican por separado a los productos de la trituración que contienen lignocelulosa.
- 55 11. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el aditivo se añade antes del prensado, pero después del desfibrado o desvirutado a los productos de la trituración.
- 60 12. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la adición del aditivo se realiza antes o después del encolado de los productos de la trituración que contienen lignocelulosa desfibrados o desvirutados.
- 65 13. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el adhesivo utilizado es un adhesivo de fenol-formaldehído, un adhesivo a base de isocianatos (PMDI), un adhesivo de urea-formaldehído, un adhesivo de melamina-urea-formaldehído, un adhesivo de melamina-urea-fenol-formaldehído, un adhesivo de tanino-formaldehído o una mezcla de los mismos.
- 70 14. Material a base de madera que puede obtenerse utilizando un aditivo de acuerdo con la reivindicación 4, de placas de fibras, placas de aglomerado o placas OSB.

15. Material a base de madera de acuerdo con la reivindicación 14, en el que las placas de fibras son placas HDF y MDF.