

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 561**

51 Int. Cl.:

**C09J 197/00** (2006.01)

**C08L 97/00** (2006.01)

**C08L 97/02** (2006.01)

**C09D 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2019 E 23151828 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2024 EP 4183850**

54 Título: **Composición adhesiva acuosa para materiales lignocelulósicos tales como la madera, y un método de producción**

30 Prioridad:

**05.10.2018 EP 18198995**

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

**03.12.2024**

73 Titular/es:

**ROCKWOOL A/S (100.0%)**

**Hovedgaden 584**

**2640 Hedehusene, DK**

72 Inventor/es:

**JOHANSEN, IB;**

**KILSGAARD, BJØRN SJØGREN y**

**NIKOLIC, MIROSLAV**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 991 561 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 acuosa para materiales lignocelulósicos tales como la madera, y un método de producción

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición adhesiva acuosa para materiales lignocelulósicos tales como madera y a un método para producir un producto lignocelulósico unido, que comprende la etapa de poner en contacto uno o más materiales lignocelulósicos con el adhesivo y curar dicha composición

10

**Antecedentes de la invención**

La lista de tipos de adhesivos para materiales lignocelulósicos tales como la madera, es larga y contiene adhesivos tales como: resina alifática, pegamento de origen animal, caseína, cemento de contacto, epoxi, pegamento termofusible, fenol-formaldehído y urea-formaldehído.

15

Cada uno de estos tiene sus ventajas e inconvenientes. Algunos son fuertes, pero usan material nocivo o son caros, p. ej. los adhesivos basados en isocianato; otros son baratos, pero tienen baja resistencia al calor y/o a la humedad, por ejemplo, los adhesivos basados en poli(acetato de vinilo); y otros utilizan materiales renovables baratos, pero tienen una baja resistencia de unión.

20

Con este adhesivo basado en lignina oxidada, los presentes inventores tienen un producto que tiene buenas propiedades adhesivas, usa recursos de bajo coste y renovables, y es resistente a diversas condiciones tales como calor y humedad.

25

La lignina se usa principalmente quemándola para producir energía térmica, como forraje para el ganado, o simplemente se elimina como producto residual. Una pequeña parte de la lignina se usa en diferentes procesos, como dispersante en, por ejemplo, cemento y asfalto, o como material de partida para ciertos compuestos aromáticos tales como la vainillina.

Un uso potencial de las ligninas es en adhesivos, tales como adhesivos para madera.

30

Se pueden encontrar unos pocos productos lignocelulósicos de tipo adhesivo o adhesivo en la técnica anterior. El documento JP2014065779 describe una composición de resina que comprende una lignina soluble en disolvente orgánico junto con compuestos que contienen una pluralidad de anillos de oxazolina.

35

El documento WO18138450 describe tableros de fibra basados en lignina, a usar para fibras de carbono producidas a partir de biomateriales, donde lignina sin modificación química, plastificante y un agente de reticulación se extruyen por fusión, y a continuación se tratan por carbonización para formar dichas fibras de carbono. El documento US-2009169867 describe un material compuesto que comprende un material de sustrato y una composición adhesiva curada/seca de partículas de polímero, harina de soja desgrasada, cualquier mezcla de los siguientes agentes de reticulación: glicerol, derivados de glicerol, dietanolamina, trietanolamina, pentaeritritol, hidroxialquil urea, urea, oxazolina, poli(alcohol vinílico), circonio o zinc; Esta patente también aborda la adición de lignina o lignosulfonato, que en este caso se produce para actuar como un extensor o relleno.

40

El documento US-2010069533 describe un material compuesto de madera unido con una composición adhesiva de madera que comprende cualquier mezcla de aislado de proteína de soja, harina de soja, harina de lino molida, harina de lino, harina de cáñamo y harina de cereales; un componente que contenga uno o más grupos funcionales de oxazolina, y posiblemente lignina o lignosulfonato, y/o un compuesto generador de ácido. Es importante señalar que el documento US-2010069533 no describe ningún plastificante; no describe ningún tratamiento químico de la lignina o del lignosulfonato, tal como oxidación, y no usa lignina ni lignosulfonato como componente principal.

45

El documento US-2011159768 describe una composición adhesiva acuosa que comprende un componente de una o más ligninas o lignosulfonatos injertados con ácido carboxilo insaturado etilénicamente, y un componente de uno o más polímeros o resinas que contienen grupos funcionales de oxazolina. Es importante señalar que el documento US-2011159768 describe una composición adhesiva acuosa que contiene ligninas o lignosulfonatos químicamente tratados de manera significativamente diferente con respecto a la presente invención, y no describe el uso de plastificantes u oxidación.

50

XIANGWEI ZHU Y COL.: "Bio-Based Wood Adhesive from Camelina Protein (a Biodiesel Residue) and Depolymerized Lignin with Improved Water Resistance", ACS OMEGA, vol. 2, n.º 11, 16 de noviembre de 2017 (16-11-2017), páginas 7996-8004, XP055582474, ISSN: 2470-1343, DOI: 10.1021/acsomega.7b01093, se refiere a un adhesivo para madera de base biológica, que comprende proteína de camelina copolimerizada con lignina despolimerizada.

55

El documento WO 2011/042610 A1 se refiere a un bioadhesivo para biorreacción, seleccionado del grupo de esterificación, condensación y sus combinaciones, de material aglutinante natural que contiene grupos activos con un reactivo que tiene grupos reactivos que puedan formar enlaces con grupos -OH y/o NH<sub>2</sub> del material aglutinante. En los ejemplos, se preparan composiciones adhesivas que comprenden lignina despolimerizada como material aglutinante, y un agente de reticulación.

60

RICHARD J.A. GOSSELINK Y COL.: "Effect of periodate on lignin for wood adhesive application", HOLZFORSCHUNG: INTERNATIONAL JOURNAL OF THE BIOLOGY, CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF WOOD, vol. 65, n.º 2, 1 de enero de 2011 (01-01-2011), XP055582475, DE ISSN: 0018-3830, DOI: 10.1515/hf.2011.025, se refiere al desarrollo de aglutinantes ecológicos sin emisiones nocivas. Los aglutinantes descritos se basan en lignina activada y alcohol polivinílico y alternativamente se describen aglutinantes renovables de fenol-formaldehído (PF) a base de lignina.

El documento WO 2012/113058 A1 se refiere a un proceso con una modificación fúngica de lignina y el uso de tales ligninas modificadas como parte de un adhesivo para madera.

VENLA HEMMILÄ Y COL.: "Lignin: an adhesive raw material of the future or waste of research energy?", NORTHERN EUROPEAN NETWORK FOR WOOD SCIENCE AND ENGINEERING (WSE), 1 de enero de 2013 (01-01-2013), páginas 98-103, XP055582449, estudia las propiedades de los tableros de partículas producidas usando adhesivos de lignina Kraft oxidada y sin modificar.

El documento US-2011/159768 A1 describe una composición adhesiva acuosa que comprende un componente de una o más ligninas o lignosulfonatos injertados con ácido carboxilo insaturado etilénicamente, y un componente de uno o más polímeros o resinas que contienen grupos funcionales de oxazolona.

El documento WO 98/31763 A1 se refiere a un aglutinante adhesivo a base de lignina y/o carbohidratos para tableros de fibra, tableros de partículas y productos similares a base de madera, que comprende una mezcla espumada de una suspensión acuosa de lignina y/o carbohidratos obtenida a partir de un proceso de formación de pasta (pulpa) de materiales lignocelulósicos.

Existen varias características importantes de lignina en relación con los adhesivos. La lignina es un polímero aromático con una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) elevada. La lignina se descompone térmicamente en un amplio intervalo de temperaturas ya que diferentes restos que contienen oxígeno tienen diferente estabilidad, y las reacciones que se producen pueden ser consecutivas, pero también compiten debido a la estructura impedida del polímero de lignina. Las propiedades químicas de la superficie de la lignina (como los componentes de la tensión superficial) son similares a las mismas propiedades de los adhesivos curados con fenol formaldehído (PF). Esta situación hace suponer razonablemente que las propiedades de adhesión de la lignina puedan estar a un nivel similar al de los adhesivos PF usados desde hace tiempo en productos de madera y similares. Sin embargo, la lignina es un material inherentemente heterogéneo y, además, las propiedades y la estructura de la lignina son diferentes dependiendo de las diversas técnicas que se empleen para extraer la lignina de la biomasa, así como de la propia biomasa. Las diferencias se refieren a la estructura, patrón de unión de las unidades aromáticas de lignina, peso molecular, grupos funcionales, etc.

El grupo funcional reactivo que está presente en grandes cantidades en una lignina típica, es el grupo hidroxilo, siendo un grupo hidroxilo fenólico o alifático. La presencia de un grupo hidroxilo fenólico también activa el anillo aromático hacia reacciones con aldehídos. En general, puede decirse que la estructura de lignina limita la elección de agentes de reticulación a reactivos que más frecuentemente supongan un problema ambiental y, por lo tanto, esto limita la posibilidad de usar lignina como material de partida en procesos que incluyan reacciones químicas.

Para utilizar ligninas como materiales de partida en diferentes usos, se han propuesto derivatizaciones químicas de ligninas. Una de las formas de derivatización de lignina propuestas es la oxidación. La oxidación de lignina usualmente se lleva a cabo con agentes oxidantes fuertes en presencia de hidróxidos de metal alcalino.

### Resumen de la invención

Por tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar un adhesivo que sea especialmente adecuado para su adhesión a materiales lignocelulósicos tales como la madera, que utilice materiales renovables como materiales de partida, que reduzca o elimine materiales corrosivos y/o nocivos, y que sea comparativamente barato de producir.

Un objeto adicional de la presente invención era proporcionar un producto adherido a dicho adhesivo.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición adhesiva acuosa para materiales lignocelulósicos tales como madera que comprende:

- un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;
- un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolona;
- un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes seleccionados entre polietilenglicoles.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un producto lignocelulósico que comprende la etapa de poner en contacto uno o más materiales lignocelulósicos con la composición adhesiva acuosa descrita anteriormente.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un producto lignocelulósico que comprende uno o más materiales lignocelulósicos en contacto con la composición adhesiva curada según la presente invención.

- 5 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que es posible obtener un producto lignocelulósico adherido como resultado del curado de un adhesivo, donde el componente principal del adhesivo es lignina oxidada como componente principal; producida a partir de materiales renovables económicos en cantidad importante, que no contiene, o contiene solo poca cantidad, de cualquier agente corrosivo y/o perjudicial.

## 10 Descripción de las realizaciones preferidas

La composición adhesiva acuosa para materiales lignocelulósicos, tales como madera según la presente invención, comprende

- 15 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;
- un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina;
- 20 - un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes seleccionados entre polietilenglicoles.

En una realización preferida, los adhesivos según la presente invención están exentos de formaldehído.

- 25 Para el fin de la presente solicitud, el término “exento de formaldehído” define que no se añade formaldehído durante la preparación de la composición adhesiva.

Componente (i)

- 30 El componente (i) es en forma de una o más ligninas oxidadas.

La lignina, celulosa y hemicelulosa son los tres compuestos orgánicos principales en la pared celular de una planta. La lignina puede considerarse como el pegamento que mantiene unidas las fibras de celulosa. La lignina contiene grupos tanto hidrófilos como hidrófobos. Es el segundo polímero natural más abundante en el mundo, solo superado por la celulosa, y se estima que representa hasta el 20-30 %% del carbono total contenido en la biomasa, que es más de 1 billón de toneladas globalmente.

35

La Figura 1 muestra una sección de una posible estructura de lignina.

- 40 Hay al menos cuatro grupos de ligninas técnicas disponibles en el mercado. Estos cuatro grupos se muestran en la Figura 3. Un posible quinto grupo, lignina de biorrefinería, es un poco diferente, ya que no se describe mediante el proceso de extracción, sino mediante el origen del proceso, por ejemplo, biorrefinado y, por lo tanto, puede ser similar o diferente a cualquiera de los otros grupos mencionados. Cada grupo es diferente entre sí, y cada uno es adecuado para distintas aplicaciones. La lignina es un material complejo y heterogéneo compuesto por hasta tres monómeros distintos de fenilpropano, dependiendo de la fuente. Las ligninas de madera blanda se fabrican principalmente con unidades de alcohol coniferílico, véase la Figura 2, y como resultado de ello, son más homogéneas que las ligninas de madera dura, que tienen un mayor contenido de alcohol siringílico, véase la Figura 2. El aspecto y la consistencia de la lignina son bastante variables, y dependen en gran medida del proceso.
- 45

- 50 Un resumen de las propiedades de estas ligninas técnicas se muestra en la Figura 4.

El lignosulfonato procedente del proceso de fabricación de pasta con sulfito sigue siendo la mayor fuente comercial disponible de lignina, con una capacidad de 1,4 millones de toneladas. Sin embargo, el proceso kraft es actualmente el proceso de formación de pasta más utilizado y está sustituyendo gradualmente al proceso de sulfito. Se estima que se producen 78 millones de toneladas anuales de lignina mediante la producción de pasta kraft, pero la mayoría de esta se quema para la obtención de vapor y energía. La capacidad actual para la recuperación kraft se estima en 160.000 toneladas, pero las fuentes indican que la recuperación actual es solo de aproximadamente 75.000 toneladas. La lignina kraft se desarrolla a partir de licor negro, el licor gastado del proceso de sulfato o kraft. Actualmente, se utilizan 3 procesos bien conocidos para producir la lignina kraft: LignoBoost, LignoForce y SLRP. Estos 3 procesos son similares, ya que implican la adición de CO<sub>2</sub> para reducir el pH a 9-10, seguido de acidificación para reducir aún más el pH a aproximadamente 2. La etapa final implica cierta combinación de lavado, lixiviación y filtración para eliminar la ceniza y otros contaminantes. Los tres procesos se encuentran globalmente en diversas etapas de comercialización.

55

60

El proceso kraft introduce grupos tiol, estilbena mientras que algo de carbohidrato permanece. El sulfato de sodio también está presente como una impureza debido a la precipitación de lignina del licor con ácido sulfúrico, pero puede evitarse potencialmente alterando la forma en que se aísla la lignina. El proceso kraft da lugar a una alta cantidad de grupos hidroxilo fenólicos, y esta lignina es soluble en agua cuando estos grupos están ionizados (por encima de pH~10).

65

La lignina kraft comercial tiene, de forma general, mayor pureza que los lignosulfonatos. El peso molecular es 1000-3000 g/mol.

5 La lignina de sosa se origina en procesos de fabricación de pasta de hidróxido de sodio, que se utilizan principalmente para paja de trigo, bagazo y linaza. Las propiedades de la lignina de sosa son similares a las de las ligninas kraft en términos de solubilidad y  $T_g$ . Este proceso no utiliza azufre y no hay azufre unido covalentemente. La concentración de cenizas es muy baja. La lignina de sosa tiene una baja solubilidad en medio neutro y ácido, pero es completamente soluble a pH 12 y superior.

10 El proceso de lignosulfonato introduce una gran cantidad de grupos sulfonato, que hacen que la lignina sea soluble en agua, pero también en soluciones acuosas ácidas. Los lignosulfonatos tienen hasta un 8 % de azufre en forma de sulfonato, mientras que la lignina kraft tiene 1-2 % de azufre, en su mayor parte unido a la lignina. El peso molecular del lignosulfonato es 15.000-50.000 g/mol. Esta lignina contiene más carbohidrato residual en comparación con otros tipos, y tiene un peso molecular promedio más alto. El núcleo hidrófobo típico de lignina, junto con un gran número de grupos de sulfonato ionizado, hacen que esta lignina sea atractiva como tensioactivo y, a menudo, encuentra aplicación en la dispersión de cemento, etc.

20 Otro grupo de ligninas disponibles son las ligninas resultantes de los procesos de biorrefino, en los que los carbohidratos se separan de la lignina mediante procesos químicos o bioquímicos para producir una fracción rica en carbohidratos. Esta lignina restante se denomina lignina de biorrefinería. Las biorrefinerías se centran en la producción de energía y producen sustitutos para productos obtenidos de combustibles fósiles y petroquímicos, así como lignina. La lignina de este proceso se considera en general un producto de bajo valor, o incluso un producto residual, utilizado principalmente para combustión térmica o utilizado como forraje de bajo grado, o se desecha de otra manera.

25 La disponibilidad de lignina organosolv aún se considera a escala piloto. El proceso implica la extracción de lignina utilizando agua junto con diversos disolventes orgánicos (más frecuentemente etanol) y algunos ácidos orgánicos. Una ventaja de este proceso es la mayor pureza de la lignina obtenida, pero a un coste mucho más alto en comparación con otras ligninas técnicas y con la solubilidad en disolventes orgánicos, y no en agua.

30 Los intentos anteriores de utilizar lignina como compuesto básico para composiciones adhesivas para fibras minerales lignocelulósicas fracasaron porque resultó difícil encontrar agentes de reticulación adecuados que logran propiedades mecánicas deseables del producto de lana mineral curada, y al mismo tiempo evitaran componentes nocivos y/o corrosivos. Actualmente, la lignina se utiliza para sustituir productos químicos derivados del petróleo, tales como fenol en resinas fenólicas en aplicaciones de adhesivo o en betún. También se utiliza como aditivos de cemento y hormigón y, en algunos aspectos, como dispersantes.

40 La reticulación de un polímero, en general debería proporcionar propiedades mejoradas como resistencia mecánica, química y térmica, etc. La lignina es especialmente abundante en grupos hidroxilo fenólicos y alifáticos que puedan hacerse reaccionar, dando lugar a una estructura reticulada de lignina. Distintas ligninas también tendrán otros grupos funcionales disponibles que puedan utilizarse potencialmente. La existencia de estos otros grupos depende en gran medida de la forma en que se separó la lignina de la celulosa y hemicelulosa (tíoles en lignina kraft, sulfonatos en lignosulfonato, etc.), dependiendo de la fuente.

45 El potencial de reticulación de los grupos hidroxilo es relativamente limitado. La lignina es, por supuesto, muy reactiva con isocianatos y puede formar poliuretanos. Sin embargo, los poliuretanos son de menor interés debido a la toxicidad de los isocianatos. De forma similar, los hidroxilos fenólicos pueden reaccionar en la apertura del anillo con epóxidos y participar en el curado estándar de epoxi/amina, pero, una vez más, los epóxidos son de menor interés debido a su toxicidad. Los hidroxilos fenólicos activan los anillos aromáticos para reaccionar en resinas fenólicas estándar, utilizando aldehídos como reticulantes, pero, de nuevo, esto es de menor interés debido a la toxicidad de los aldehídos. 50 Por ejemplo, se conoce bien la reticulación de ligninas con aldehídos, véase el documento EP3299421 A1, que describe un adhesivo que comprende lignina, glutaraldehído, amoníaco, glucosa y lisina. También se conocen varios ejemplos de adhesivos de lignina que comprenden formaldehído, tales como los de WO14080033 y US-3.227.667.

55 Los presentes inventores han descubierto de forma sorprendente que utilizando ligninas oxidadas pueden prepararse composiciones aglutinantes para materiales lignocelulósicos que permitan obtener excelentes propiedades del producto lignocelulósico unido producido con las mismas, y que al mismo tiempo no requieren que se incluyan componentes nocivos y/o corrosivos en las composiciones adhesivas.

60 En una realización, el componente (i) está en forma de una o más ligninas kraft oxidadas.

En una realización, el componente (i) está en forma de una o más ligninas de sosa oxidadas.

65 En una realización, el componente (i) está en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco. Para el propósito de la presente invención, la expresión "ligninas oxidadas con amoníaco", debe entenderse como una lignina que ha sido oxidada por un agente de oxidación en presencia de amoníaco. La expresión "lignina oxidada con amoníaco", se abrevia como LOA.

En una realización alternativa, el amoníaco es sustituido parcial o totalmente por un hidróxido de metal alcalino, en particular hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio.

Un agente de oxidación típico utilizado para preparar las ligninas oxidadas es peróxido de hidrógeno.

En una realización, la lignina oxidada con amoníaco comprende uno o más de los compuestos seleccionados del grupo de amoníaco, aminas, hidróxidos o cualquier sal de los mismos.

En una realización, el componente (i) tiene un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,05 a 10 mmol/g, tal como de 0,1 a 5 mmol/g, tal como de 0,20 a 1,5 mmol/g, tal como de 0,40 a 1,2 mmol/g, tal como de 0,45 a 1,0 mmol/g, respecto al peso seco del componente (i).

En una realización, el componente (i) tiene un contenido promedio de grupos ácido carboxílico superior a 1,5 grupos por macromolécula del componente (i), tal como superior a 2 grupos, tal como superior a 2,5 grupos.

Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que el contenido de grupos ácido carboxílico de las ligninas oxidadas desempeña un papel importante en las sorprendentes ventajas de las composiciones adhesivas acuosas para materiales lignocelulósicos según la presente invención. En particular, los presentes inventores creen que el grupo ácido carboxílico de las ligninas oxidadas mejora las propiedades de reticulación y, por lo tanto, permite mejores propiedades mecánicas de los productos lignocelulósicos unidos curados.

Componente (ii)

El componente (ii) está en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina.

Los reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida son un agente de curado para las macromoléculas con funcionalidad ácida. Proporciona una red polimérica reticulada dura, duradera, resistente a la corrosión y resistente a disolventes. Se cree que los reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida curan mediante reacción de esterificación para formar múltiples enlaces éster. La funcionalidad hidroxilo de los reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida debe ser un promedio de al menos 2, preferiblemente mayor que 2, y más preferiblemente 2-4, para obtener una respuesta de curado óptima.

Los reticulantes que contienen grupos oxazolina son polímeros que contienen uno o más grupos oxazolina en cada molécula, y de forma general, los reticulantes que contienen oxazolina pueden obtenerse fácilmente polimerizando un derivado de oxazolina. La patente US-6.818.699 B2 proporciona una descripción para dicho proceso.

Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que las muy ventajosas propiedades de las composiciones adhesivas acuosas según la presente invención se deben a la interacción de las ligninas oxidadas utilizadas como componente (i) y los reticulantes mencionados anteriormente. Se cree que la presencia de grupos ácido carboxílico en las ligninas oxidadas permite la reticulación muy efectiva de las ligninas oxidadas. Es un efecto ventajoso adicional que los reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y reticulantes de oxazolina que se utilizan como reticulantes en la composición adhesiva acuosa según la presente invención no sean nocivos, en particular no tóxicos y no corrosivos. Estos reticulantes interactúan de forma muy eficaz con las ligninas oxidadas que contienen mayores cantidades de grupos ácido carboxílico, habilitando de este modo las propiedades mecánicas ventajosas de los productos lignocelulósicos unidos según la presente invención.

En una realización, la composición adhesiva según la presente invención comprende el componente (ii) en una cantidad de 1 a 40 % en peso, tal como de 4 a 20 % en peso, tal como de 6 a 12 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

Componente (iii)

El componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes.

Se ha descubierto de forma sorprendente que la inclusión de plastificantes en las composiciones adhesivas acuosas según la presente invención mejora considerablemente las propiedades mecánicas de los productos lignocelulósicos unidos según la presente invención.

El término plastificante se refiere a una sustancia que se añade a un material para hacerlo más blando, más flexible (al disminuir la temperatura de transición vítrea  $T_g$ ) y más fácil de procesar.

El componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicoles.

Otro aspecto sorprendente particular de la presente invención es que el uso de plastificantes seleccionados entre polietilenglicoles y que tienen un punto de ebullición superior a 100 °C, en particular de 140 a 250 °C, mejora considerablemente las propiedades mecánicas de los productos lignocelulósicos unidos según la presente

invención, aunque, considerando su punto de ebullición, es probable que estos plastificantes se evaporen, al menos en parte, durante el curado de los adhesivos acuosos en contacto con los materiales lignocelulósicos.

5 En una realización, el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes que tienen un punto de ebullición superior a 100 °C, tal como de 110 a 280 °C, más preferido de 120 a 260 °C, más preferido de 140 a 250 °C.

10 Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que la eficacia de estos plastificantes en la composición adhesiva acuosa según la presente invención está asociada al efecto de aumentar la movilidad de las ligninas oxidadas durante el proceso de curado, por lo que se evaporan al mismo tiempo en el transcurso de este proceso de curado. Se cree que la mayor movilidad de las ligninas o de las ligninas oxidadas durante el proceso de curado, facilita una reticulación eficaz. Una ventaja adicional de este aspecto es que casi no hay plastificante en el producto lignocelulósico unido curado de modo que ningún efecto secundario del mismo; p. ej., absorción de agua o cambio de propiedades mecánicas con el envejecimiento, esté presente en el producto lignocelulósico unido curado.

15 En una realización, el componente (iii) es en forma de uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 150 a 50000 g/mol, en particular de 150 a 4000 g/mol, más en particular de 150 a 1000 g/mol, preferiblemente de 150 a 500 g/mol, más preferiblemente de 200 a 400 g/mol.

20 En una realización, el componente (iii) es en forma de uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 4000 a 25000 g/mol, en particular de 4000 a 15000 g/mol, más particular de 8000 a 12000 g/mol.

25 En una realización, el componente (iii) es capaz de formar enlaces covalentes con el componente (i) y/o el componente (ii) durante el proceso de curado. Dicho componente no se evaporaría, y permanecería formando parte de la composición, pero se alterará eficazmente para no introducir efectos secundarios no deseados, p. ej., absorción de agua en el producto curado.

En una realización, el componente (iii) está presente en una cantidad de 0,5 a 50, preferiblemente, de 2,5 a 25, más preferiblemente, de 3 a 15 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

30 Composición adhesiva acuosa para materiales lignocelulósicos que comprende los componentes (i) y (iia) que no es según la invención reivindicada

Se describe una composición adhesiva acuosa para materiales lignocelulósicos no según la invención reivindicada que comprende:

- 35 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;  
- un componente (iia) en forma de uno o más modificadores.

40 Los presentes inventores han descubierto que las excelentes propiedades adhesivas también pueden lograrse mediante un sistema de dos componentes que comprende el componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas y un componente (iia) en forma de uno o más modificadores y, opcionalmente, cualquiera de los otros componentes mencionados anteriormente y a continuación.

45 En una realización preferida, el componente (iia) es un modificador en forma de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en aceites epoxidados basados en triglicéridos de ácidos grasos.

En una realización, el componente (iia) es un modificador en forma de uno o más compuestos seleccionados de moléculas que tienen 3 o más grupos epoxi.

50 En una realización, el componente (iia) es un modificador en forma de uno o más oligómeros o polímeros flexibles, tal como un polímero basado en acrílico de baja T<sub>g</sub>, tal como un polímero basado en vinilo de baja T<sub>g</sub>, tal como un poliéter de baja T<sub>g</sub>, que contiene grupos funcionales reactivos tales como grupos carbodiimida, tales como grupos anhídrido, tales como grupos oxazolina, tales como grupos amino, tales como grupos epoxi.

55 Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que las excelentes propiedades adhesivas conseguidas por la composición adhesiva para materiales lignocelulósicos que comprenden los componentes (i) y (iia), y otros componentes opcionales, se deben al menos en parte al efecto de que los modificadores utilizados como componentes (iia) cumplen al menos parcialmente la función de un plastificante y un reticulante.

60 En una realización, la composición adhesiva acuosa comprende el componente (iia) en una cantidad de 1 a 40 % en peso, tal como de 4 a 20 % en peso, tal como de 6 a 12 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

Componentes adicionales

65 En algunas realizaciones, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende otros componentes.

- 5 En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende un catalizador seleccionado entre ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido nítrico, ácido bórico, ácido hipofosforoso y/o ácido fosfórico, y/o cualquier sal de los mismos tales como hipofosfito de sodio, y/o sales de amonio, tales como sales de amonio de ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido nítrico, ácido bórico, ácido hipofosforoso y/o ácido fosfórico. La presencia de dicho catalizador puede mejorar las propiedades de curado de las composiciones adhesiva acuosas según la presente invención.
- 10 En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende un catalizador seleccionado entre ácidos de Lewis, que puede aceptar un par de electrones de un compuesto donador que forme un aducto de Lewis, tal como  $ZnCl_2$ ,  $Mg(ClO_4)_2$ ,  $Sn [N(SO_2-n-C_8F_{17})_2]_4$ .
- 15 En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende un catalizador seleccionado entre cloruros metálicos, tales como  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$  y  $SnCl_2$ .
- 20 En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende un catalizador seleccionado entre compuestos organometálicos, tales como catalizadores basados en titanato y catalizadores basados en estaño.
- En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende un catalizador seleccionado entre agentes quelantes, tales como metales de transición, tales como iones de hierro, iones de cromo, iones de manganeso, iones de cobre. En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende además un componente en forma de uno o más componentes seleccionados del grupo de amoníaco, aminas o cualquier sal de los mismos.
- 25 Los presentes inventores han descubierto que la inclusión de amoníaco, aminas o cualquier sal de los mismos como componente adicional puede ser útil en particular cuando se utilicen ligninas oxidadas en el componente (i), lignina oxidada que no se ha oxidado en presencia de amoníaco.
- 30 En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende además un componente adicional en forma de urea, en particular en una cantidad de 5 a 40 % en peso, tal como de 10 a 30 % en peso, de 15 a 25 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).
- 35 En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende además un componente adicional en forma de uno o más carbohidratos seleccionados del grupo que consiste en sacarosa, azúcares reductores, en particular dextrosa, polícarbohidratos y mezclas de los mismos, preferiblemente dextrinas y maltodextrinas, más preferiblemente jarabes de glucosa, y más preferiblemente jarabes de glucosa con un valor de equivalente de dextrosa de  $ED = 30$  a menos de 100, tal como de  $ED = 60$  a menos de 100, tal como  $ED = 60-99$ , tal como  $ED = 85-99$ , tal como  $ED = 95-99$ .
- 40 En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende además un componente adicional en forma de uno o más carbohidratos seleccionados del grupo que consiste en sacarosa y azúcares reductores en una cantidad de 5 a 50 % en peso, tal como 5 a menos de 50 % en peso, tal como 10 a 40 % en peso, tal como 15 a 30 % en peso respecto al peso seco del componente (i).
- 45 En el contexto de la presente invención, una composición adhesiva que tiene un contenido de azúcar del 50 % en peso o más, respecto al peso seco total de los componentes adhesivos, se considera un adhesivo basado en azúcar. En el contexto de la presente invención, una composición adhesiva que tiene un contenido de azúcar inferior al 50 % en peso respecto al peso seco total de los componentes adhesivos, se considera un adhesivo no basado en azúcar.
- 50 En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende además un componente adicional en forma de uno o más agentes tensioactivos que están en forma de emulsionantes no iónicos y/o iónicos tales como polioxietileno (4) lauril éter, tal como lecitina de soja, tal como dodecil sulfato de sodio.
- 55 En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende
- un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco que tienen un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,05 a 10 mmol/g, tal como de 0,1 a 5 mmol/g, tal como de 0,20 a 1,5 mmol/g, tal como de 0,40 a 1,2 mmol/g, tal como de 0,45 a 1,0 mmol/g, respecto al peso seco del componente (i);
  - un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina;
  - un componente (iii) en forma de uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 150 a 50000 g/mol, en particular, de 150 a 4000 g/mol, más en particular, de 150 a 1000 g/mol, preferiblemente, de 150 a 500 g/mol, más preferiblemente, de 150 a 300 g/mol, o uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 4000 a 25000 g/mol, en particular, de 4000 a 15000 g/mol, más en particular, de 8000 a 12000 g/mol; en donde preferiblemente la composición adhesiva acuosa comprende el componente (ii) en una
- 65

cantidad de 1 a 40 % en peso, tal como de 4 a 20 % en peso, de 6 a 12 % en peso, respecto al peso seco del componente (i), y (iii) está presente en una cantidad de 0,5 a 50, preferiblemente de 2,5 a 25, más preferiblemente de 3 a 15 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

5 En una realización, la composición adhesiva acuosa que no es según la invención reivindicada comprende

- un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco que tienen un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,05 a 10 mmol/g, tal como de 0,1 a 5 mmol/g, tal como de 0,20 a 1,5 mmol/g, tal como de 0,40 a 1,2 mmol/g, tal como de 0,45 a 1,0 mmol/g, respecto al peso seco del componente (i);

10 - un componente (iia) en forma de uno o más modificadores seleccionados entre aceites epoxidados basados en triglicéridos de ácidos grasos.

En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención comprende

15 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco que tienen un contenido promedio de grupos ácido carboxílico de más de 1,5 grupos por macromolécula del componente (i), tal como más de 2 grupos, tal como más de 2,5 grupos;

20 - un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina;

25 - un componente (iii) en forma de uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 150 a 50000 g/mol, en particular, de 150 a 4000 g/mol, más en particular, de 150 a 1000 g/mol, preferiblemente, de 150 a 500 g/mol, más preferiblemente, de 150 a 300 g/mol, o uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 4000 a 25000 g/mol, en particular, de 4000 a 15000 g/mol, más en particular, de 8000 a 12000 g/mol; en donde preferiblemente la composición adhesiva acuosa comprende el componente (ii) en una cantidad de 1 a 40 % en peso, tal como de 4 a 20 % en peso, de 6 a 12 % en peso, respecto al peso seco del componente (i), y (iii) está presente en una cantidad de 0,5 a 50, preferiblemente de 2,5 a 25, más preferiblemente de 3 a 15 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).

En una realización, la composición adhesiva acuosa que no es según la invención reivindicada comprende

35 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco que tienen un contenido promedio de grupos ácido carboxílico de más de 1,5 grupos por macromolécula del componente (i), tal como más de 2 grupos, tal como más de 2,5 grupos;

40 - un componente (iia) en forma de uno o más modificadores seleccionados entre aceites epoxidados basados en triglicéridos de ácidos grasos.

En una realización, la composición adhesiva acuosa según la presente invención consiste esencialmente en

- un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;

45 - un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina;

- un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes seleccionados entre polietilenglicoles;

50 - opcionalmente, un componente en forma de uno o más compuestos seleccionados del grupo de amoníaco, aminas, o cualquier sal de los mismos;

- opcionalmente, un componente en forma de urea;

55 - opcionalmente, un componente en forma de siliconas más reactivas o no reactivas;

- opcionalmente, un aceite de hidrocarburo;

- opcionalmente, uno o más agentes tensioactivos;

60 - agua.

En una realización, la composición adhesiva acuosa que no es según la invención reivindicada consiste esencialmente en

65 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;

- un componente (iia) en forma de uno o más modificadores seleccionados entre aceites epoxidados basados en triglicéridos de ácidos grasos;

5 - opcionalmente, un componente en forma de uno o más compuestos seleccionados del grupo de amoníaco, aminas, o cualquier sal de los mismos;

- opcionalmente, un componente en forma de urea;

10 - opcionalmente, un componente en forma de siliconas más reactivas o no reactivas;

- opcionalmente, un aceite de hidrocarburo;

- opcionalmente, uno o más agentes tensioactivos;

15 - agua.

Un método para producir un producto lignocelulósico unido

20 La presente invención también proporciona un método para producir un producto lignocelulósico unido, uniendo uno o más materiales lignocelulósicos con la composición adhesiva.

Por tanto, la presente invención también se refiere a un método para producir un producto lignocelulósico unido, que comprende la etapa de poner en contacto uno o más materiales lignocelulósicos con la composición adhesiva que comprende

25 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;

30 - un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina;

- un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes seleccionados entre polietilenglicoles.

35 Los ejemplos de productos de material lignocelulósico incluyen, aunque no de forma limitativa, tableros de fibras de densidad media, tableros de hebras orientadas, tableros de aglomerado, madera laminada pegadas, madera contrachapada.

El método comprende etapas de puesta en contacto de materiales lignocelulósicos con una composición adhesiva que comprende

40 - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;

- un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina;

45 - un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes seleccionados entre polietilenglicoles.

Los ejemplos de materiales lignocelulósicos incluyen, pero no se limitan a, madera sólida, fibras de madera, serrín, papel, paja.

50 En el método, los componentes de la presente invención se mezclan completamente entre sí antes de poner la mezcla en contacto con los materiales lignocelulósicos.

La composición adhesiva de la presente invención, puede ponerse en contacto con el material lignocelulósico de diversas formas, tales como por dispersión, tal como por pulverización, tal como por mezclado, etc.

55 Después del contacto, el material lignocelulósico se prensa durante un tiempo específico y con una presión específica. En una realización, el nivel de presión usado es de 0,1 a 10 MPa, tal como de 0,5 a 6 MPa. En una realización, el prensado tiene lugar durante un tiempo de 30 segundos a 20 minutos, tal como de 2 a 10 minutos. El prensado se realiza comúnmente en una prensa caliente por encima de la temperatura ambiente de 100 a 250 °C, tal como de 140 a 180 °C.

60 Producto lignocelulósico unido según la presente invención

La presente invención se refiere también a un producto lignocelulósico unido que comprende uno o más materiales lignocelulósicos en contacto con la composición adhesiva curada anteriormente descrita según la invención.

65 Ligninas oxidadas que pueden utilizarse como componente (i) en la composición adhesiva acuosa para materiales lignocelulósicos según la presente invención y método para preparar dichas ligninas oxidadas

A continuación, se describen ligninas oxidadas que pueden utilizarse como componente (i), y su preparación.

5 Las ligninas oxidadas, que pueden utilizarse como componente (i) para los adhesivos según la presente invención, pueden prepararse mediante un método que comprende poner en contacto

- un componente (a) que comprende una o más ligninas
- 10 - un componente (b) que comprende amoníaco, uno o más componentes de amina, y/o cualquier sal de los mismos.
- un componente (c) que comprende uno o más agentes de oxidación.

Componente (a)

15 El componente (a) comprende una o más ligninas.

En una realización del método según la presente invención, el componente (a) comprende una o más ligninas kraft, una o más ligninas de sosa, una o más ligninas lignosulfonato, una o más ligninas organosolv, una o más ligninas de procesos de biorrefinado de materias primas lignocelulósicas, o cualquier mezcla de las mismas.

20 En una realización, el componente (a) comprende una o más ligninas kraft.

Componente (b)

25 En una realización según la presente invención, el componente (b) comprende amoníaco, uno o más componentes amino, y/o cualquier sal de los mismos. Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que, en la sustitución de los hidróxidos alcalinos utilizados en los procesos de oxidación previamente conocidos de lignina por amoníaco, uno o más componentes amino, y/o cualquier sal del mismo, desempeña un papel importante en las propiedades mejoradas de las ligninas oxidadas preparadas según el método de la presente invención.

30 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que las ligninas oxidadas por un agente de oxidación en presencia de amoníaco o aminas, contienen cantidades significativas de nitrógeno como parte de la estructura de las ligninas oxidadas. Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que las propiedades mejoradas de resistencia al fuego de las ligninas oxidadas cuando se utilizan en productos donde están comprendidas en una composición adhesiva, dichas ligninas oxidadas preparadas por el método según la presente invención se deben al menos en parte al contenido de nitrógeno de la estructura de las ligninas oxidadas.

35 En una realización, el componente (b) comprende amoníaco y/o cualquier sal del mismo.

40 Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que las propiedades de estabilidad mejoradas de las ligninas derivatizadas preparadas según la presente invención se deben al menos en parte al hecho de que el amoníaco es un compuesto volátil y, por lo tanto, se evapora del producto final o puede eliminarse y reutilizarse fácilmente. Por el contrario, ha resultado difícil eliminar las cantidades residuales de los hidróxidos alcalinos utilizados en el proceso de oxidación previamente conocido.

45 Sin embargo, puede ser ventajoso en el método según la presente invención que el componente (b), además del amoníaco, uno o más componentes amino y/o cualquier sal del mismo, también comprenda una cantidad comparativamente pequeña de un hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo, tal como hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio.

50 En las realizaciones en las que el componente (b) comprende hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio, como un componente además del amoníaco, uno o más componentes amino y/o cualquier sal del mismo, la cantidad de hidróxidos de metal alcalino y/o alcalinotérreo suele ser pequeña, tal como de 5 a 70 partes en peso, tal como de 10 a 20 partes en peso de hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo, respecto al amoníaco.

55 Componente (c)

En el método según la presente invención, el componente (c) comprende uno o más agentes de oxidación.

60 En una realización, el componente (c) comprende uno o más agentes de oxidación en forma de peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos o inorgánicos, oxígeno molecular, ozono, agentes de oxidación que contienen halógeno, o cualquier mezcla de los mismos.

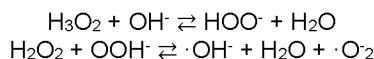
65 En las etapas iniciales de la oxidación, los radicales activos del oxidante extraerán, de forma típica, el protón del grupo fenólico, ya que ese enlace tiene la energía de disociación más baja en la lignina. Debido al potencial de lignina para estabilizar los radicales a través de mesomerismo, se abren múltiples vías para continuar (pero también

terminar) la reacción, y se obtienen diversos productos intermedios y finales. El peso molecular promedio puede aumentar y disminuir debido a esta complejidad (y a las condiciones elegidas), y en sus experimentos los inventores han observado, de forma típica, un aumento moderado del peso molecular promedio de alrededor de un 30 %.

5 En una realización, el componente (c) comprende peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno es quizá el oxidante más comúnmente empleado debido a la combinación de bajo precio, buena eficiencia y un impacto medioambiental relativamente bajo. Cuando se utiliza peróxido de hidrógeno sin la presencia de catalizadores, las condiciones alcalinas y la temperatura son importantes debido a las siguientes reacciones que conducen a la formación de radicales:

10



15 Los presentes inventores han descubierto que las ligninas derivatizadas preparadas con el método según la presente invención contienen mayores cantidades de grupos ácido carboxílico como resultado del proceso de oxidación. Sin pretender imponer ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que el contenido de grupos ácido carboxílico de las ligninas oxidadas preparadas en el proceso según la presente invención desempeña un papel importante en las propiedades de reactividad deseables de las ligninas derivatizadas preparadas por el método según la presente invención.

20

Otra ventaja del proceso de oxidación es que la lignina oxidada es más hidrófila. Una hidrofiliidad más alta puede mejorar la solubilidad en agua y facilitar la adhesión a sustratos polares, tales como los materiales lignocelulósicos.

Componentes adicionales

25

En una realización, el método según la presente invención comprende componentes adicionales, en particular, un componente (d) en forma de un catalizador de oxidación, tal como uno o más catalizadores de metales de transición, tal como sulfato de hierro, tal como catalizadores que contienen manganeso, paladio, selenio, tungsteno.

30 Dichos catalizadores de oxidación pueden aumentar la velocidad de reacción, mejorando de este modo las propiedades de las ligninas oxidadas preparadas mediante el método según la presente invención.

Relaciones de masa de los componentes

35 El experto en la técnica utilizará los componentes (a), (b) y (c) en cantidades relativas, de modo que se logre el grado deseado de oxidación de las ligninas.

En una realización,

40 - un componente (a) comprende una o más ligninas

- un componente (b) comprende amoníaco

45 - un componente (c) comprende uno o más agentes de oxidación en forma de peróxido de hidrógeno,

en donde las relaciones de masa de lignina, amoníaco y peróxido de hidrógeno, son tales que la cantidad de amoníaco es de 0,01 a 0,5 partes en peso, tal como de 0,1 a 0,3, tal como de 0,15 a 0,25 partes en peso de amoníaco, respecto al peso seco de lignina, y en donde la cantidad de peróxido de hidrógeno es de 0,025 a 1,0 partes en peso, tal como de 0,05 a 0,2 partes en peso, tal como de 0,075 a 0,125 partes en peso de peróxido de hidrógeno, respecto al peso seco de lignina.

50

Proceso

Hay más de una posibilidad de poner en contacto los componentes (a), (b) y (c) para conseguir la reacción de oxidación deseada.

55

En una realización, el método comprende las etapas de:

60 - una etapa de proporcionar el componente (a) en forma de una solución acuosa y/o dispersión de una o más ligninas, siendo el contenido de lignina de la solución acuosa de 1 a 50 % en peso, tal como de 5 a 25 % en peso, tal como de 15 a 22 % en peso, tal como de 18 a 20 % en peso, respecto al peso total de la solución acuosa;

- una etapa de ajuste del pH añadiendo el componente (b) que comprende una disolución acuosa de amoníaco, uno o más componentes de amina, y/o cualquier sal del mismo;

65 - una etapa de oxidación añadiendo el componente (c) que comprende un agente de oxidación.

En una realización, la etapa de ajuste del pH se lleva a cabo de forma que la solución y/o dispersión acuosa resultante tenga un pH  $\geq 9$ , tal como  $\geq 10$ , tal como  $\geq 10,5$ .

5 En una realización, la etapa de ajuste del pH se lleva a cabo de forma que la solución y/o dispersión acuosa resultante tenga un pH en el intervalo de 10,5 a 12.

En una realización, la etapa de ajuste del pH se lleva a cabo de forma que se permita que la temperatura se eleve hasta  $\geq 25$  °C, y a continuación se controle en el intervalo de 25-50 °C, tal como 30-45 C, tal como 35-40 °C.

10 En una realización, durante la etapa de oxidación, la temperatura se deja elevar  $\geq 35$  °C y a continuación se controla en el intervalo de 35-150 °C, tal como 40-90 °C, tal como 45-80 °C.

En una realización, la etapa de oxidación se lleva a cabo durante un tiempo de 1 segundo a 48 horas, tal como de 10 segundos a 36 horas, tal como de 1 minuto a 24 horas, tal como 2-5 horas.

15 Producto de reacción

La presente invención también se refiere a ligninas oxidadas preparadas mediante el método según la presente invención.

20 Los presentes inventores han descubierto de forma sorprendente que las ligninas oxidadas preparadas según el método de la presente invención tienen propiedades de reactividad muy deseables y, al mismo tiempo, muestran propiedades mejoradas de resistencia al fuego cuando se utilizan en productos donde están comprendidas en una composición adhesiva, y una estabilidad a largo plazo mejorada respecto a ligninas oxidadas previamente conocidas.

25 La lignina oxidada también muestra una hidrofiliidad mejorada.

Un parámetro importante para la reactividad de las ligninas oxidadas preparadas por el método según la presente invención es el contenido de grupos ácido carboxílico de las ligninas oxidadas.

30 En una realización, la lignina oxidada preparada según la presente invención tiene un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,05 a 10 mmol/g, tal como de 0,1 a 5 mmol/g, tal como de 0,20 a 1,5 mmol/g, tal como de 0,40 a 1,2 mmol/g, tal como de 0,45 a 1,0 mmol/g, respecto al peso seco del componente (a).

35 Otra forma de describir el contenido de grupos ácido carboxílico, es mediante el uso del contenido promedio de grupos ácido carboxílico por macromolécula de lignina según la siguiente fórmula:

$$\text{Funcionalidad promedio COOH} = \frac{\text{moles totales de COOH}}{\text{moles totales de lignina}}$$

40 En una realización, la lignina oxidada preparada según la presente invención tiene un contenido promedio de grupos ácido carboxílico superior a 1,5 grupos por macromolécula del componente (a), tal como superior a 2 grupos, tal como superior a 2,5 grupos.

45 Los siguientes ejemplos están previstos para ilustrar de forma adicional la invención, sin limitar su alcance.

### Ejemplos

50 En los siguientes ejemplos se prepararon varios adhesivos, y se compararon con los adhesivos disponibles comercialmente, para ilustrar adicionalmente la invención, sin limitar su alcance.

La lignina Kraft fue suministrada por UPM como Lignoost™ en forma de polvo, la lignina oxidada (LOA) se fabricó en la Universidad de Aarhus como una solución de agua-amoniaco al 18,3 % en peso de materia seca y un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,80 mmol/g, peso molecular promedio en número, Mn, de 2503 g/mol, y peso molecular promedio en peso, Mw, de 34503 g/mol. Primid XL552 fue suministrado por EMS-CHEMIE AG, 100 % de materia seca. El poli(etilenglicol) 300 y el poli(alcohol vinílico), Mw 9000-10000 g/mol, 80 % hidrolizado, fueron suministrados por Sigma-Aldrich, y se asumieron anhidros para simplificar.

SikaBond 540 y 545 obtenidos de Sika, se usaron como ejemplos de referencia.

60 Prueba de resistencia a cizalladura en la unión adhesiva solapada:

65 Las propiedades mecánicas de los adhesivos se cuantificaron utilizando una única prueba de cizalla superpuesta, que es un método de ensayo bien conocido para comparar la resistencia a la cizalladura de los adhesivos, y existen normas para diversos sustratos que se unen. El método usado fue el EN205, con modificaciones para hacer coincidir la configuración de laboratorio disponible. La preparación de muestras incluye la aplicación de un adhesivo a un

## ES 2 991 561 T3

sustrato, solapándolo con otra pieza del área de solapamiento designada, aplicando presión sobre el área de solapamiento, y curando el adhesivo en las condiciones especificadas. El tamaño de las muestras de madera fue de 75 x 5 x 1,3 mm. El área de solapamiento fue de 10 x 5 mm. Se prepararon doce muestras para cada formulación.

### 5 Prueba de resistencia al agua:

Algunos de los especímenes unidos fabricados para la prueba de resistencia a cizalladura en la junta adhesiva, también se sometieron a agua a 70 °C durante tres horas. Se prepararon doce muestras por cada formulación probada. Después de retirar las muestras del agua, se probó la resistencia residual de las muestras mientras los especímenes seguían húmedos.

10

#### Ejemplo A de referencia

SikaBond 540 es un adhesivo para madera basado en poli(acetato de vinilo), con aproximadamente un 46 % en peso de sólidos, que se adapta a la durabilidad EN 204/205 de clase D3. Las pruebas de cizalla superpuesta se realizaron siguiendo las condiciones sugeridas por el fabricante (ficha técnica de datos y etiqueta del producto). La cantidad de carga adhesiva fue de 100 g/m<sup>2</sup>, y las muestras se prensaron a 22±1 °C, con 1,5 MPa de presión, durante 30 minutos.

15

#### Ejemplo B de referencia

SikaBond 545 es un adhesivo para madera basado en metilendifenilo diisocianato (Methylene Diphenyl Diisocyanate - MDI), con aproximadamente 100 % en peso de sólidos, curable con humedad, y cumple con la durabilidad EN 204/205 clase D4. Las pruebas de cizalla superpuesta se realizaron siguiendo las condiciones sugeridas por el fabricante (ficha técnica de datos y etiqueta del producto). La cantidad de carga fue de 100 g/m<sup>2</sup>, y las muestras se prensaron a 21±1 °C, con 1,5 MPa de presión, durante 7 horas. La humedad relativa en el laboratorio fue aproximadamente 41 %, y las muestras de madera tenían aproximadamente un 9 % en peso de humedad.

20

25

#### Ejemplos de adhesivos basados en lignina oxidada:

Todas las muestras para probar las propiedades mecánicas se fabricaron con una cantidad de carga de 100 g/m<sup>2</sup>, y las muestras se prensaron con 1,5 MPa de presión durante 5 minutos. La temperatura de curado se varió para diferentes muestras, y se presenta en las tablas 1.1-1.2

30

#### Ejemplo 1 de adhesivo:

A una mezcla de una solución ac. al 18,3 % de LOA (100 g, eficazmente, por lo tanto, 18,3 g de LOA) agitada a temperatura ambiente, se añadieron 2,5 g de Primid XL552.

35

#### Ejemplo 2 de adhesivo:

Se disolvió poli(alcohol vinílico), Mw 9000-10000 g/mol, hidrolizado 80 % en agua a 80 °C como solución, al 7 % en peso, y se enfrió a temperatura ambiente. A una mezcla de una solución ac. al 18,3 % de LOA (100 g, eficazmente, por lo tanto, 18,3 g de LOA) agitada a temperatura ambiente, se añadieron 40 g de poli(alcohol vinílico), Mw 9000-10000 g/mol, 80 % de hidrolizado [solución al 7 % en peso, eficazmente, por lo tanto, 2,8 g de poli(alcohol vinílico)].

40

#### 45 Ejemplo 3 de adhesivo:

A una mezcla de una solución ac. al 18,3 % de LOA (100 g, eficazmente, por lo tanto, 18,3 g de LOA) agitada a temperatura ambiente, se añadieron 5,0 g de polietilenglicol 300 y 2,5 g de Primid XL552.

50

Pueden extraerse las siguientes observaciones y conclusiones de las Tablas 1.1 y 1.2.

Es evidente que la lignina oxidada sin modificadores no tiene resistencia de unión. Solo después de la adición de uno o más modificadores puede este adhesivo unir materiales lignocelulósicos, tales como la madera. Diferentes modificadores pueden proporcionar una resistencia final diferente del material unido.

55

También se puede observar que, al combinar diferentes modificadores, se pueden obtener propiedades mecánicas incluso mayores en comparación con el uso de los mismos modificadores individualmente.

En la Tabla 1.2 también se muestra la influencia de la temperatura de curado sobre el reticulante Primid XL552. Una mayor temperatura de curado, si se mantienen otras condiciones (como tiempo de prensado, por ejemplo) sin cambios, condujo a propiedades mecánicas más altas.

60

Las formulaciones específicas mostradas en las tablas, también tienen resistencias comparables a los adhesivos comerciales probados de la misma manera (formulación 5 frente a la Ref. A; formulación 7 frente a la Ref. A y la Ref. B). Una formulación de este tipo (formulación 7), también se probó para establecer su resistencia al agua, y

65

mostró de nuevo propiedades de resistencia residuales comparables al producto comercial de referencia (Ref. B, adhesivo curable por humedad basado en MDI).

En general, esto significa que se puede producir una composición adhesiva con un alto contenido de material renovable basado en lignina, que tiene propiedades mecánicas comparables a los sistemas de referencia.

Tabla 1.1

|   | Ref A | Ref B | 1*  | 2*  | 3*  | 4*  | 5   |
|---|-------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| <b>Composición adhesiva</b>                                       |       |       |     |     |     |     |     |
| Lignina Kraft oxidada (g)   | -     | -     | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Primid XL552 (g)  | -     | -     | -   | 2,5 | -   | -   | 2,5 |
| PEG 300 (g)   | -     | -     | -   | -   | 5   | -   | 5   |
| poli(alcohol vinílico), Mw 9000-10000 g/mol, 80 % hidrolizado (g) | -     | -     | -   | -   | -   | 40  | -   |
| Propiedades adhesivas Resistencia al cizallamiento                | 4,4   | 6,5   | 0   | 2,9 | 3,5 | 2,7 | 4,3 |
| Temperatura de curado (°C)  | 22    | 21    | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 |
| * Ejemplo de referencia   |       |       |     |     |     |     |     |

Tabla 1.2

|   | (continuación) |       |     |     |     |
|---|----------------|-------|-----|-----|-----|
|   | Ref A          | Ref B | 6   | 5   | 7   |
| <b>Composición adhesiva</b>   |                |       |     |     |     |
| Lignina Kraft oxidada (g)   | -              | -     | 100 | 100 | 100 |
| Primid XL552 (g)  | -              | -     | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| PEG 300 (g)   | -              | -     | 5   | 5   | 5   |
| poli(alcohol vinílico), Mw 9000-10000 g/mol, 80 % hidrolizado (g)       | -              | -     | -   | -   | -   |
| Propiedades adhesivas   |                |       |     |     |     |
| Resistencia a la cizalladura (MPa)                                      | 4,4            | 6,5   | 3,2 | 4,3 | 5,6 |
| Resistencia residual, después de la prueba de resistencia al agua (MPa) | -              | 3,5   | -   | -   | 3,9 |
| Temperatura de curado (°C)  | 22             | 21    | 155 | 175 | 195 |

Los siguientes ejemplos se dirigen a la preparación de una lignina oxidada, que puede utilizarse como componente (i) de la composición adhesiva acuosa según la presente invención.

### Ejemplos

Ejemplo A - oxidación de lignina en solución acuosa de amoníaco mediante peróxido de hidrógeno:

Las cantidades de ingredientes utilizados según el Ejemplo A se proporcionan en la Tabla A 1.1 y A 1.2

Durante el desarrollo del método según la presente invención, los inventores comenzaron primero con experimentos a escala de laboratorio que se realizaron en la escala de aproximadamente 1 litro.

Aunque la lignina kraft es soluble en agua a un pH relativamente elevado, se sabe que a un determinado porcentaje en peso la viscosidad de la solución aumentará considerablemente. Se cree, de forma típica, que la razón para el aumento de la viscosidad se encuentra en una combinación de enlaces de hidrógeno fuertes e interacciones de n electrones de numerosos anillos aromáticos presentes en la lignina. Para la lignina kraft, se observó un aumento brusco de viscosidad de alrededor del 21-22 % en peso en agua, y se usó un 19 % en peso de lignina kraft en el ejemplo presentado.

La solución acuosa de amoníaco se usó como base en la etapa de ajuste del pH. La cantidad se fijó en el 4 % en peso respecto al peso total de la reacción. El pH después de la etapa de ajuste del pH y al comienzo de la oxidación, fue de 10,7.

La Tabla A 2 muestra los resultados del análisis elemental de CHNS, antes y después de la oxidación de la lignina kraft. Antes del análisis, las muestras se trataron térmicamente a 160 °C para eliminar el amoníaco adsorbido. El análisis mostró que una determinada cantidad de nitrógeno se convirtió en una parte de la estructura de la lignina oxidada durante el proceso de oxidación.

Durante las pruebas en experimentos por lotes, se determinó que es beneficioso para la oxidación añadir toda la cantidad de peróxido de hidrógeno durante un pequeño intervalo de tiempo, al contrario de añadir el peróxido en pequeñas partes durante un período de tiempo prolongado. En el presente ejemplo, se utilizó un 2,0 % en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respecto al peso total de la reacción.

La oxidación es una reacción exotérmica, y se observa un aumento de la temperatura tras la adición de peróxido. En este ejemplo, la temperatura se mantuvo a 60 °C durante tres horas de reacción.

Tras la oxidación, la cantidad de grupos funcionales de lignina por gramo de muestra aumentó según se determinó por RMN <sup>31</sup>P y valoración acuosa. La preparación de la muestra para la RMN <sup>31</sup>P se hizo utilizando 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano (TMDP) como reactivo de fosfitilación, y colesterol como patrón interno. Los espectros de RMN de la lignina kraft, antes y después de la oxidación, se muestran en la Figura 4, y los resultados se resumen en la Tabla A 3.

La Figura 5 muestra la RMN <sup>31</sup>P de lignina kraft y de lignina kraft oxidada con amoníaco (LOA). En el gráfico se muestran los diferentes grupos hidroxilo, así como el patrón interno, donde S, G y H se refieren a siringilo, guayacilo y cumarilo (hidroxifenilo), respectivamente. El inserto muestra las señales de grupos carboxilo sin compensación. El cambio en los grupos COOH también se determinó mediante valoración acuosa, y utilizando la siguiente fórmula:

$$C_{(COOH,mmol/g)} = \frac{(V_{2sm} - V_{1s,m}) - (V_{2b,m} - V_{1b,m}) * C_{ácido mol/l}}{m_{s,g}}$$

Donde  $V_{2s}$  y  $V_{1s}$  son volúmenes finales de una muestra, mientras que  $V_{2b}$  y  $V_{1b}$  son el volumen de la muestra en blanco.  $C_{ácido}$  es HCl 0,1 M, en este caso, y  $m_s$  es el peso de la muestra. Los valores obtenidos de la valoración acuosa, antes y después de la oxidación, se muestran en la Tabla A 4.

La funcionalidad COOH promedio también puede cuantificarse mediante un valor de saponificación, que representa la cantidad de mg de KOH requerida para saponificar 1 g de lignina. Dicho método puede encontrarse en el Método oficial de AOCS Cd 3-25.

El peso molecular promedio también se determinó antes y después de la oxidación, con una columna PolarSil de PSS [eluyente de dimetilsulfóxido/agua9:1 (v/v) con LiBr 0,05 M] y detector de UV a 280 nm. La combinación de concentración de COOH y peso molecular promedio, también permitió calcular el contenido promedio de grupos ácido carboxílico por macromolécula de lignina, y estos resultados se muestran en la Tabla A 5.

Ejemplo B - aumento a escala de la oxidación de lignina en amoníaco por peróxido de hidrógeno a escala piloto

La oxidación de lignina con peróxido de hidrógeno es un proceso exotérmico, e incluso a escala de laboratorio se observaron aumentos de temperatura significativos tras la adición de peróxido. Esto es una preocupación natural cuando se aumenta la escala los procesos químicos, ya que la cantidad de calor producido está relacionada con las dimensiones al cubo (volumen), mientras que el enfriamiento, normalmente solo aumenta con la dimensión al cuadrado (área). Además, debido a la alta viscosidad de los adhesivos intermedios, el equipo de proceso debe seleccionarse o diseñarse cuidadosamente. Por lo tanto, el aumento de escala se diseñó cuidadosamente, y se realizó en varias etapas.

La primera etapa de aumento de escala se realizó a partir de 1 l (escala de laboratorio) a 9 l, utilizando un mezclador profesional de acero inoxidable, con una mezcla mecánica muy eficiente. El aumento de escala dio lugar únicamente a una temperatura final ligeramente más alta que la obtenida en escala de laboratorio, que se atribuyó a un enfriamiento por aire eficiente del reactor y a la adición lenta de peróxido de hidrógeno

La siguiente etapa del aumento de escala se llevó a cabo en un reactor cerrado de 200 l con camisa de agua eficiente y un agitador de hélice eficiente. La escala fue esta vez de 180 l, y se añadió peróxido de hidrógeno en dos etapas con aprox. 30 minutos de separación. Este aumento de escala fue relativamente bien, aunque la formación de una gran cantidad espuma era un problema debido al alto grado de llenado del reactor. Para controlar la formación de espuma se roció una pequeña cantidad de antiespumante de calidad alimentaria sobre la espuma. Lo más importante es que se obtuvieron una temperatura controlable y una temperatura final por debajo de 70 °C, utilizando enfriamiento con agua externo.

Las reacciones a escala piloto se llevaron a cabo en un reactor de 800 l con camisa de enfriamiento con agua, y una agitación de hélice de doble pala. Se desmenuzaron 158 kg de lignina (UPM LignoBoost TM BioPiva 100) con un contenido de materia seca de 67 % en peso, y se suspendieron en 224 kg de agua, y se agitó para formar una suspensión homogénea. Con agitación continua, se bombearon 103 kg de amoníaco al 25 % en agua al reactor, y se agitó durante otras 2 horas, para formar una solución viscosa oscura de lignina.

A la solución de lignina agitada se añadieron 140 kg de peróxido de hidrógeno al 7,5 % en peso a 20-25 °C durante 15 minutos. Se monitorizó cuidadosamente la temperatura y el nivel de espuma, durante y después de añadir peróxido de hidrógeno y agua de enfriamiento a la camisa de enfriamiento, para mantener un nivel de espuma

aceptable, y un aumento de temperatura inferior a 4 °C por minuto, así como una temperatura final por debajo de 70 °C. Una vez que se detuvo el aumento de temperatura, se apagó la refrigeración, y se agitó la mezcla del producto durante otras 2 horas, antes de transferirla al recipiente de transporte.

5 Basándose en las series de escalado, podría concluirse que, aunque las reacciones son exotérmicas, una gran parte del calor de reacción se equilibra realmente por la capacidad calorífica del agua, que va de temperatura ambiente a aproximadamente 60 °C, y solo la última parte debe eliminarse mediante enfriamiento. Cabe señalar que, debido a esto y debido al corto tiempo de reacción, este proceso sería ideal para un aumento e intensificación del proceso utilizando reactores continuos, tales como mezcladores en línea, reactores tubulares o reactores de tipo CSTR. Esto garantizaría un buen control de la temperatura y un proceso de reacción mejor definido.

Las pruebas de los lotes de aumento de escala indicaron que la lignina oxidada producida tenía propiedades conformes con los lotes producidos en el laboratorio.

15 Tabla A 1.1

Las cantidades de materiales utilizados en su forma suministrada:

| Material   | % en peso |
|--|-----------|
| UPM BioPiva 100, lignina kraft                                   | 28        |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 30 % en peso de solución en agua | 6,6       |
| NH <sub>3</sub> , 25 % en peso, solución acuosa                  | 16        |
| Agua   | 49,4      |

Tabla A 1.2

Las cantidades de material activo utilizado:

| Material                      | % en peso |
|-------------------------------|-----------|
| Lignina kraft                 | 19        |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 2         |
| NH <sub>3</sub>               | 4         |
| Agua                          | 75        |

Tabla A 2

Análisis de elementos de la lignina kraft, antes y después de la oxidación:

| Muestra                            | N (% en peso) | C (% en peso) | H (% en peso) | S (% en peso) |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Lignina kraft                      | 0,1           | 64,9          | 5,8           | 1,7           |
| lignina kraft oxidada con amoníaco | 1,6           | 65,5          | 5,7           | 1,6           |

Tabla A 3

Distribución de grupos funcionales de lignina kraft, antes y después de la oxidación obtenida por <sup>31</sup>P-RMN:

| Muestra                            | Concentración (mmol/g) |             |          |
|------------------------------------|------------------------|-------------|----------|
|                                    | OH alifático           | OH fenólico | OH ácido |
| Lignina kraft                      | 1,60                   | 3,20        | 0,46     |
| lignina kraft oxidada con amoníaco | 2,11                   | 3,60        | 0,80     |

Tabla A 4

Contenido de grupos COOH en mmol/g determinado por valoración acuosa:

| Muestra                            | Grupos COOH (mmol/g) |
|------------------------------------|----------------------|
| Lignina kraft                      | 0,5                  |
| lignina kraft oxidada con amoníaco | 0,9                  |

Tabla A 5

Tabla A 5. Masas molares promedio en número (Mn) y peso (Mw), determinadas mediante cromatografía de exclusión por tamaño, expresadas en g/mol, junto con el contenido promedio de grupos ácido carboxílico por macromolécula de lignina, antes y después de la oxidación

| Muestra                            | Mn, g/mol | Mw, g/mol | Funcionalidad promedio COOH |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|
| Lignina kraft                      | 1 968     | 21 105    | 0,9                         |
| lignina kraft oxidada con amoníaco | 2503      | 34 503    | 2,0                         |

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva acuosa para materiales lignocelulósicos, tales como la madera, que comprende:
  - 5 -un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;
  - un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina;
  - un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes seleccionados entre polietilenglicoles.
- 10 2. Una composición adhesiva acuosa según la reivindicación 1, en donde el componente (i) está en forma de una o más ligninas oxidadas, seleccionándose dicha lignina del grupo de ligninas kraft, ligninas sódicas, ligninas de lignosulfonato, ligninas organosolv, ligninas procedentes de procesos de biorrefinería de materias primas lignocelulósicas, o cualquier mezcla de las mismas.
- 15 3. Una composición adhesiva acuosa según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el componente (i) está en forma de una o más ligninas kraft oxidadas.
4. Una composición adhesiva acuosa según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el componente (i) está en forma de una o más ligninas de sosa oxidadas.
- 20 5. Una composición adhesiva acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (i) está en forma de una o más ligninas oxidadas con amoníaco (LOA).
6. Una composición adhesiva acuosa según la reivindicación 5, en donde la lignina oxidada con amoníaco comprende uno o más de los compuestos seleccionados del grupo de amoníaco, aminas, o cualesquiera sales de los mismos.
- 25 7. Una composición adhesiva acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (i) tiene un contenido de grupos ácido carboxílico de 0,05 a 10 mmol/g, tal como de 0,1 a 5 mmol/g, tal como de 0,20 a 1,5 mmol/g, tal como de 0,40 a 1,2 mmol/g, tal como de 0,45 a 1,0 mmol/g, respecto al peso seco del componente (i).
- 30 8. Una composición adhesiva acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (i) tiene un contenido promedio de grupos ácido carboxílico superior a 1,5 grupos por macromolécula del componente (i), tal como más de 2 grupos, tal como más de 2,5 grupos.
- 35 9. Una composición adhesiva acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende el componente (ii) en una cantidad de 1 a 40 % en peso, tal como de 4 a 20 % en peso, tal como de 6 a 12 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).
- 40 10. Una composición adhesiva acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (iii) está en forma de uno o más plastificantes que tienen un punto de ebullición de 100 a 280 °C, más preferido de 120 a 260 °C, más preferido de 140 a 250 °C.
- 45 11. Una composición adhesiva acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (iii) está en forma de uno o más polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 150 a 50000 g/mol, en particular de 150 a 4000 g/mol, más particular de 150 a 1000 g/mol, preferiblemente de 150 a 500 g/mol, más preferiblemente de 200 a 400 g/mol.
- 50 12. Una composición adhesiva acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (iii) está presente en una cantidad de 0,5 a 50, preferiblemente de 2,5 a 25, más preferiblemente de 3 a 15 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).
- 55 13. Una composición adhesiva acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, un componente en forma de uno o más componentes seleccionados del grupo de amoníaco, aminas, o cualesquiera sales de los mismos.
- 60 14. Una composición adhesiva acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un componente adicional en forma de urea, en particular en una cantidad de 5 a 40 % en peso, tal como de 10 a 30 % en peso, tal como de 15 a 25 % en peso, respecto al peso seco del componente (i).
- 65 15. Una composición adhesiva acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que consiste esencialmente en
  - un componente (i) en forma de una o más ligninas oxidadas;
  - un componente (ii) en forma de uno o más reticulantes seleccionados entre reticulantes de  $\beta$ -hidroxialquilamida y/o reticulantes de oxazolina;

## ES 2 991 561 T3

-un componente (iii) en forma de uno o más plastificantes seleccionados entre polietilenglicoles;  
-opcionalmente, un componente en forma de uno o más compuestos seleccionados del grupo de amoníaco, aminas, o cualquier sal de los mismos;  
-opcionalmente, un componente en forma de urea;  
-opcionalmente, un componente en forma de siliconas más reactivas o no reactivas;  
-opcionalmente, un aceite de hidrocarburo;  
-opcionalmente, uno o más agentes tensioactivos;  
-agua.

- 5
- 10 16. Un método para producir un producto lignocelulósico unido, que comprende la etapa de poner en contacto uno o más materiales lignocelulósicos con la composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1-15, y curar la composición adhesiva.
- 15 17. Producto lignocelulósico unido que comprende uno o más materiales lignocelulósicos en contacto con el adhesivo curado, que resulta del curado de la composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1-15.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

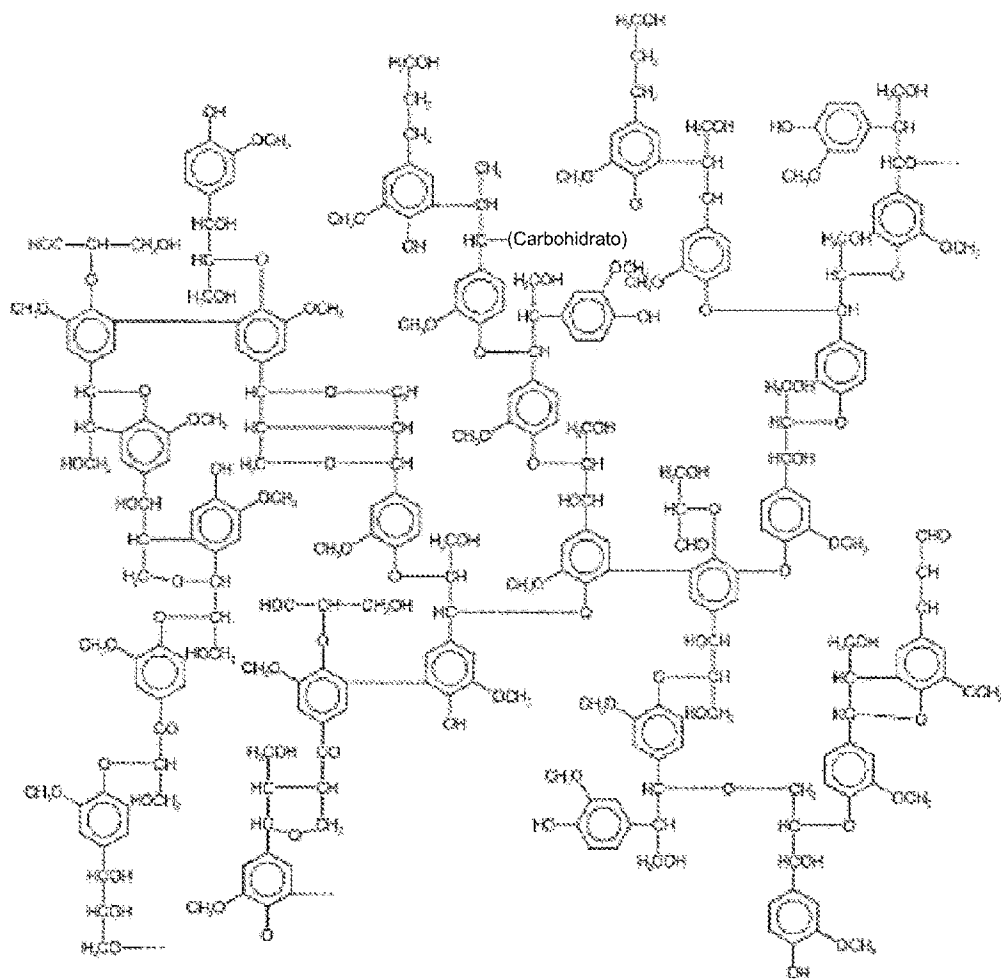


Figura 2

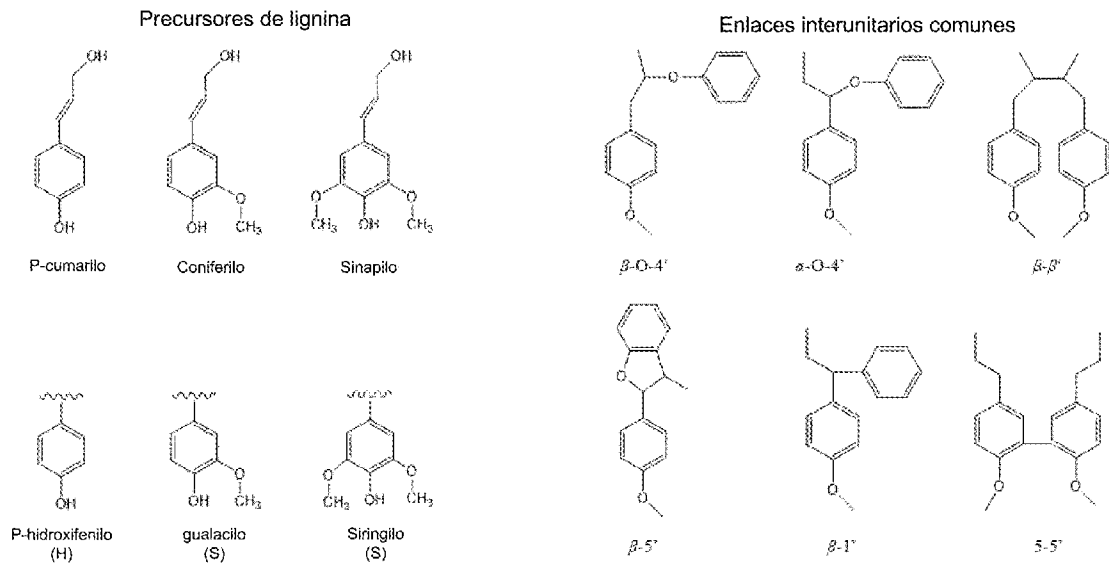


Figura 3

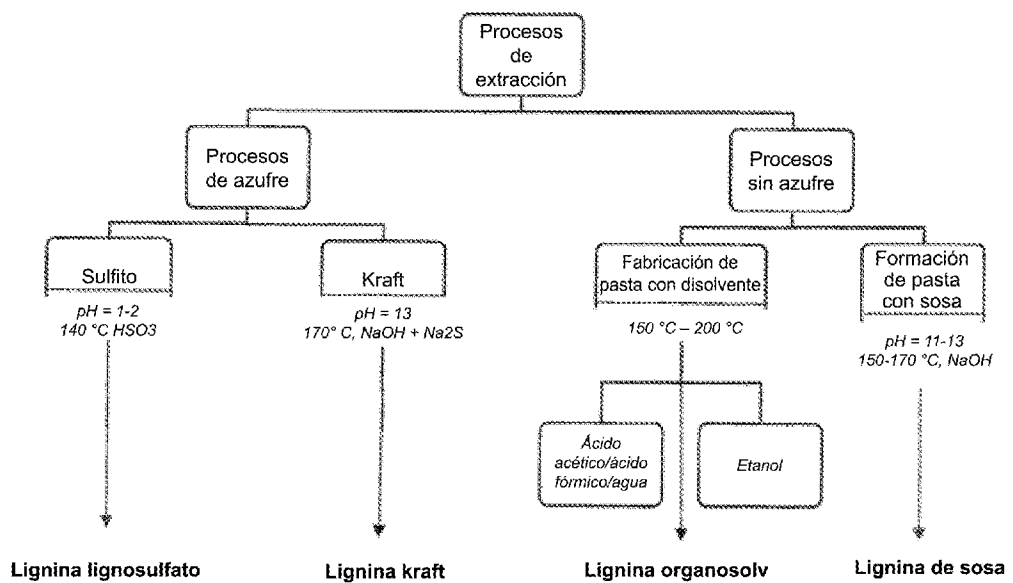


Figura 4

| Propiedades de las ligninas técnicas   |                                    |                              |                            |  |
|--|------------------------------------|------------------------------|----------------------------|--|
| Tipo de lignina  | Ligninas azufradas                 |                              | Ligninas exentas de azufre |  |
|  | Kraft                              | Lignosulfato                 | Sosa                       | Organosolv                                   |
| <b>Materias primas</b>   | Madera blanda<br>Madera dura       | Madera blanda<br>Madera dura | Plantas anuales            | Plantas anuales de<br>madera dura blanda     |
| <b>Solubilidad</b>   | Disolventes<br>orgánicos alcalinos | Agua                         | Alcalino                   | Amplio intervalo de<br>disolventes orgánicos |
| <b>Masa molar promedio en<br/>número (<math>M_n</math>-g/mol<sup>-1</sup>)</b> | 1000-3000                          | 15.000-50.000                | 800-3000                   | 500-5000                                     |
| <b>Polidispersión</b>  | 2,5-3,5                            | 6-8                          | 2,5-3,5                    | 1,5-2,5                                      |
| <b>T<sub>g</sub> (°C)</b>  | 140-150                            | 130                          | 140                        | 90-110                                       |

Figura 5

