

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 969 322**

(51) Int. Cl.:

C09J 179/02 (2006.01)
C08G 12/06 (2006.01)
C09J 161/22 (2006.01)
C08L 61/22 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2015 PCT/EP2015/060951**
(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15177114**
(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2015 E 15723506 (0)**
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023 EP 3146010**

(54) Título: **Aglutinantes**

(30) Prioridad:

20.05.2014 GB 201408909

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2024

(73) Titular/es:

KNAUF INSULATION, INC. (50.0%)
One Knauf Drive
Shelbyville, IN 46176, US y
KNAUF INSULATION SPRL (50.0%)

(72) Inventor/es:

HAMPSON, CARL;
HAND, RICHARD y
ROBINSON, JAMES

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 969 322 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

Aglutinantes

- 5 La presente invención se refiere a un método para fabricar un conjunto de materiales unidos mediante un aglutinante polimérico resultante de una composición de aglutinante prerreaccionado soluble en agua a base de carbohidratos y poliaminoácidos.
- 10 En general, los aglutinantes son útiles en la fabricación de artículos ya que son capaces de consolidar un material sin ensamblar o ligeramente ensamblado. Por ejemplo, los aglutinantes permiten la unión de dos o más superficies. En particular, los aglutinantes se pueden usar para producir productos que comprenden fibras consolidadas. Los aglutinantes termoendurecibles pueden caracterizarse por su transformación en materiales insolubles e infusibles por medio de una acción térmica o catalítica. Los ejemplos de un aglutinante termoendurecible incluyen una diversidad de aglutinantes de fenol-aldehído, de urea-aldehído y de melamina-aldehído, así como otros materiales de polimerización por condensación tales como, por ejemplo, resinas de furano y poliuretano. Las composiciones de aglutinante que contienen fenol-aldehído, resorcinol-aldehído, fenol/aldehído/urea, fenol/melamina/aldehído y similares se usan ampliamente para la unión de fibras, materiales textiles, plásticos, cauchos y muchos otros materiales.
- 15 Las industrias de lana mineral y de tableros de madera han usado históricamente un aglutinante a base de fenol formaldehído, generalmente ampliado con urea. Los aglutinantes de tipo fenol formaldehído proporcionan propiedades adecuadas a los productos finales; sin embargo, el deseo de una mayor sostenibilidad y consideraciones medioambientales ha motivado el desarrollo de aglutinantes alternativos. Un aglutinante alternativo de este tipo es un aglutinante a base de carbohidratos derivado de la reacción de un carbohidrato y un ácido, por ejemplo, de la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2007/0027283 y la solicitud PCT publicada WO2009/019235.
- 20 25 Otro aglutinante alternativo son los productos de esterificación de la reacción de un ácido policarboxílico y un poliol, por ejemplo, de la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2005/0202224. Debido a que estos aglutinantes no utilizan formaldehído como reactivo, se han denominado colectivamente aglutinantes sin formaldehído.
- 30 35 Un área de desarrollo actual es encontrar un sustituto de los aglutinantes de tipo fenol formaldehído a través de una gran variedad de productos, incluidos productos del sector de la construcción y de la automoción (por ejemplo, aislamiento de lana mineral, tableros de madera, tableros de partículas, madera contrachapada, paneles de oficina y aislamiento acústico). Los aglutinantes sin formaldehído previamente desarrollados no poseen todas las propiedades deseadas. Por ejemplo, los aglutinantes a base de ácido acrílico y a base de poli(alcohol vinílico) han mostrado características de rendimiento prometedoras para algunos, pero no todos, de los productos. Sin embargo, los aglutinantes antes mencionados son relativamente más costosos que los aglutinantes de fenol-formaldehído, se derivan esencialmente de recursos a base de petróleo, y tienen tendencia a exhibir velocidades de reacción más bajas en comparación con las composiciones de aglutinante a base de fenol-formaldehído, requiriendo así tiempos de curado prolongados o mayores temperaturas de curado.
- 40 45 50 55 Las composiciones de aglutinante a base de carbohidratos están fabricadas con precursores relativamente económicos y proceden principalmente de fuentes renovables. Estos aglutinantes también pueden requerir condiciones de reacción para el curado que son sustancialmente distintas a aquellas condiciones en las que se cura el sistema de aglutinante de fenol formaldehído convencional. Sin embargo, una alternativa versátil a los aglutinantes de fenol-formaldehído mencionados anteriormente es el uso de aglutinantes de carbohidrato-poliamina, que son aglutinantes poliméricos obtenidos tras la reacción de carbohidratos con poliaminas que tienen al menos un grupo amino primario. Estos aglutinantes de carbohidrato-poliamina son sustitutos eficaces de los aglutinantes de fenol-formaldehído, puesto que poseen características de unión similares o superiores y son altamente compatibles con los procedimientos de fabricación establecidos. El documento WO2011/138458A1 divulga un aglutinante a base de carbohidratos derivado de la reacción de un azúcar reductor y una poliamina, en particular poliaminas primarias. El documento WO2011/138459A1 divulga un aglutinante a base de carbohidratos derivado de la reacción de un azúcar reductor y un nucleófilo. El documento EP2386605A1 divulga una composición de aglutinante que comprende azúcares reductores y poliaminas primarias. El documento EP2386394A1 divulga composiciones aglutinantes que comprenden azúcares reductores de 5 átomos de carbono y poliaminas primarias. El documento WO2014/086775A2 divulga composiciones aglutinantes que comprenden productos poliméricos de un carbohidrato o carbohidratos y una diamina o diaminas primarias sustituidas o no sustituidas y/o una triamina o triaminas primarias sustituidas o no sustituidas.
- 60 65 Normalmente, los aglutinantes de carbohidrato-poliamina se preparan en forma de solución, tal como una solución acuosa, y se aplican posteriormente sobre el material ligeramente ensamblado que se va a unir. A continuación, tal material ligeramente ensamblado humedecido, por ejemplo, se trata térmicamente para curar el aglutinante de carbohidrato-poliamina. La concentración de sólidos bastante elevada en la solución de aglutinante de carbohidrato-poliamina está relacionada con una diversidad de desventajas, sin embargo, tales como la rápida gelificación o solidificación de la solución de aglutinante, así como la recristalización del componente o componentes de carbohidrato. Basándose en una vida útil bastante corta, se observan con frecuencia otros problemas con respecto al almacenamiento y el transporte de aglutinantes de carbohidrato-poliamina.

De acuerdo con ello, el problema técnico que subyace a la presente invención es proporcionar aglutinantes mejorados, particularmente aglutinantes que i) sean compatibles con los procesos de fabricación establecidos, ii) sean aceptables desde el punto de vista medioambiental, y iii) superen los problemas anteriormente mencionados.

5 Con el fin de resolver el problema técnico anterior, como primer aspecto, la presente divulgación proporciona una composición de aglutinante prerreaccionado soluble en agua, que comprende el producto o productos de reacción de (i) al menos un componente de carbohidrato y (ii) al menos un componente de poliaminoácido. La invención se define en las reivindicaciones adjuntas. Cualquier divulgación que quede fuera del alcance de dichas reivindicaciones está destinada únicamente a fines ilustrativos, así como a fines comparativos.

10 10 El aglutinante prerreaccionado puede estar en forma de una solución o dispersión acuosa que contiene al menos el 20 % en peso, por ejemplo al menos el 25 % en peso, 30 % peso, 35 % peso, 40 % peso, 45 % en peso, 50 % en peso, 55 % en peso, 60 % en peso, 65 % en peso, 70 % en peso, 75 % en peso u 80 % en peso de la composición de aglutinante prerreaccionado y no más del 85 % en peso, por ejemplo, no más del 80 % en peso, 75 % en peso o 70 % en peso de la composición de aglutinante prerreaccionado.

15 20 De acuerdo con la presente invención, la expresión "composición de aglutinante prerreaccionado" no está particularmente limitada y generalmente incluye cualquiera composición química obtenible y/u obtenida mediante la reacción de un componente de carbohidrato y un componente de poliaminoácido, composición que se puede usar como aglutinante, por ejemplo, para unir materiales ligeramente ensamblados, bien como tal o bien tras una modificación adicional.

25 30 Las realizaciones preferentes de la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención se basan en un sistema aglutinante de componente de carbohidrato alcalino/componente de poliaminoácido, es decir, el componente o componentes de carbohidrato y el componente o componentes de poliaminoácido son los componentes reactivos principales del material o materiales de partida. De acuerdo con ello, la cantidad total del al menos un componente de carbohidrato y del al menos un componente de poliaminoácido en el material de partida usado para preparar la composición de aglutinante prerreaccionado puede ser de al menos el 20 % en peso, basado en el peso total de la composición de aglutinante antes de la prerreacción. Por ejemplo, la cantidad total del al menos un componente de carbohidrato y del al menos un componente de poliaminoácido puede ser de al menos el 30 % en peso, 40 % en peso, 50 % en peso, 60 % en peso, 70 % en peso, 80 % en peso, 90 % en peso, 95 % en peso o 98 % en peso antes de la prerreacción.

35 40 De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad total del producto o productos de reacción de (i) el al menos un componente de carbohidrato, (ii) el al menos un componente de poliaminoácido, el componente o componentes de carbohidrato sin reaccionar, y el componente o componentes de poliaminoácido sin reaccionar en la composición de aglutinante prerreaccionado (es decir, la cantidad de producto o productos de reacción de (i) y (ii) + la cantidad de componente o componentes de carbohidrato sin reaccionar + la cantidad de componente o componentes de poliaminoácido sin reaccionar es al menos el 20 % en peso, basado en el peso total de la composición de aglutinante prerreaccionado, por ejemplo, al menos el 30 % en peso, 40 % en peso, 50 % en peso, 60 % en peso, 70 % en peso, 80 % en peso, 90 % en peso, 95 % en peso o 98 % en peso.

45 50 En comparación con el estado de la técnica en donde los reactivos de carbohidrato y poliamina se disuelven para formar un aglutinante, el cual se aplica a un material ligeramente ensamblado y posteriormente se reticula mediante la aplicación de calor para producir un aglutinante polimérico, la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención es una composición que:

55 60 a) en comparación con tales aglutinantes de la técnica anterior aplicados a un material ligeramente ensamblado (en particular antes de la reticulación mediante aplicación de calor) puede tener una especie o especies de reacción intermedias tales como prepolímeros, en cantidades significativas, y/o una viscosidad por contenido de sólidos menor y/o un peso molecular promedio mayor y/o un color y/o una absorción de luz (por ejemplo, UV) mayores; y/o
b) en comparación con tales aglutinantes de la técnica anterior, una vez reticulado parcial o totalmente (especialmente después de la aplicación de calor) puede tener un grado significativamente menor y/o un tipo diferente de reticulación y/o una viscosidad menor.

65 60 Tal como se usa en el presente documento, el término "prepolímero" no está específicamente limitado e incluye cualquier producto o productos de reacción de (i) el al menos un componente de carbohidrato y (ii) el al menos un componente de poliaminoácido.

65 70 De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad del producto o productos de reacción de (i) el al menos un componente de carbohidrato y (ii) el al menos un componente de poliaminoácido es de al menos el 20 % en peso, basado en el peso total de prepolímeros en la composición de aglutinante prerreaccionado, por ejemplo, al menos el 30 % en peso, 40 % en peso, 50 % en peso, 60 % en peso, 70 % en peso, 80 % en peso, 90 % en peso, 95 % en peso o 98 % en peso. De acuerdo con una realización específica, la cantidad del producto o productos de reacción de (i) el al menos un componente de carbohidrato y (ii) el al menos un componente de poliaminoácido es del

100 % en peso, basado en el peso total de prepolímeros en la composición de aglutinante prerreaccionado.

La composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención comprende al menos un prepolímero que tiene un peso molecular en el intervalo de 1 a 100 kDa. Preferentemente, el al menos un prepolímero está contenido, 5 basado en el peso total de la composición de aglutinante, en una cantidad del 2 % en peso o más, por ejemplo, 5 % en peso o más, 10 % en peso o más, 15 % en peso o más, 20 % en peso o más, 25 % en peso o más, 30 % en peso o más, 35 % en peso o más, 40 % en peso o más, 45 % en peso o más o 50 % en peso o más.

De acuerdo con una realización adicional, la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención 10 comprende al menos un prepolímero que tiene un peso molecular en el intervalo de más de 80 a 100 kDa (en lo sucesivo en el presente documento "prepolímero de alto peso molecular"). Preferentemente, el al menos un prepolímero de alto peso molecular está contenido, basado en el peso total de la composición de aglutinante, en una cantidad del 0,2 % en peso o más, por ejemplo, 0,5 % en peso o más, 0,75 % en peso o más, 1 % en peso o más, 1,75 % en peso o más, 2,5 % en peso o más, 5 % en peso o más, 10 % en peso o más, 15 % en peso o más, 20 % 15 en peso o más, 30 % en peso o más, 40 % en peso o más o 50 % en peso o más.

De acuerdo con una realización adicional, la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención 20 comprende al menos un prepolímero que tiene un peso molecular en el intervalo de más de 10 a 80 kDa (en lo sucesivo en el presente documento "prepolímero de peso molecular medio"). Preferentemente, el al menos un prepolímero de peso molecular medio está contenido, basado en el peso total de la composición de aglutinante, en una cantidad del 0,3 % en peso o más, por ejemplo, 0,5 % en peso o más, 1 % en peso o más, 1,5 % en peso o más, 2 % en peso o más, 2,5 % en peso o más, 5 % en peso o más, 10 % en peso o más, 15 % en peso o más, 20 % en peso o más, 30 % en peso o más, 40 % en peso o más o 50 % en peso o más.

De acuerdo con una realización adicional, la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención 25 comprende uno o más compuestos que tienen un peso molecular en el intervalo de 10 kDa o menos, que pueden incluir un prepolímero denominado en el presente documento "prepolímero de bajo peso molecular", y que son diferentes de (i) el al menos un componente de carbohidrato y (ii) el al menos un componente de poliaminoácido. De acuerdo con una realización específica, los compuestos de bajo peso molecular comprenden uno o más de un 30 glicoaldehído, gliceraldehído, 2-oxopropanal, acetol, dihidrioxiacetona, acetoína, butanodiona, etanal, glucosona, 1-desoxihexulosa, 3-desoxihexulosa, 3-desoxipentulosa, 1,4-didesoxihexulosa, gioxal, metilgioxal, diacetil y 5-(hidroximetil)furfural.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "soluble en agua" no está específicamente limitada e incluye 35 todos los grados de solubilidad en agua de la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente. En particular, la expresión "soluble en agua" incluye una solubilidad en agua a 20 °C de 100 g/l o más, 150 g/l o más, 200 g/l o más o 250 g/l o más. Por ejemplo, la expresión "soluble en agua" puede incluir una solubilidad en agua para la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente de 300 g/l o más, 400 g/l o más, 500 g/l o más o 600 g/l o más (a 20 °C). También se puede considerar que la prácticamente infinita solubilidad 40 en agua está dentro del alcance de la presente invención.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "insoluble en agua" de acuerdo con la presente invención se refiere a casos en los que la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente es 45 esencialmente insoluble en agua a 20 °C. Por ejemplo, el término "insoluble" incluye una solubilidad en agua a 20 °C de 50 g/l o menos, 40 g/l o menos, 30 g/l o menos, o 20 g/l o menos. Preferentemente, la expresión "insoluble en agua" incluye casos de solubilidad en agua de 10 g/l o menos, 5 g/l o menos, 1 g/l o menos o 0,1 g/l o menos.

La composición de aglutinante prerreaccionado puede ser diluyible en agua, en donde esto significa que 1 parte en 50 peso de la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente mezclada con al menos 25 partes, en particular al menos 50 partes o 100 partes, de agua desionizada no produce precipitación durante la mezcla.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, una solución acuosa que contiene el 70 % en 55 peso de la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención tiene una viscosidad a 20 °C de como máximo 2000 cP. Por ejemplo, una solución acuosa que contiene el 70 % en peso de la composición de aglutinante prerreaccionado anteriormente definida (es decir, una solución acuosa que contiene el 70 % en peso de sólidos) puede tener una viscosidad inicial después de su preparación de 100 cP a 1500 cP, de 150 cP a 1200 cP, de 200 cP a 800 cP, de 220 cP a 600 cP o de 250 cP a 400 cP. Desde el punto de vista de manipulación, una viscosidad preferente 60 se encuentra en el intervalo de 280 cP a 350 cP, en donde la viscosidad se puede medir usando un Viscosímetro Brookfield de par LV, husillo de LV-63 a 60 rpm. Para fibras, sin embargo, la viscosidad sería mucho menor (< 30 cP) debido al menor contenido de sólidos y se mediría usando un Brookfield DV-II+ Pro a 20 °C, husillo SC4-18.

Asimismo, la viscosidad de una solución acuosa de la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención preferentemente no debe aumentar en más de 500 cP cuando se deja reposar a 20 °C durante 12 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas o 96 horas. De acuerdo con una realización preferente adicional, la viscosidad de la solución acuosa no debe aumentar en más de 500 cP en una semana, 10 días, 12 días o dos semanas. Períodos más largos, tales como de tres o cuatro semanas o incluso de dos, tres o más meses, en donde la viscosidad no aumentará en 65

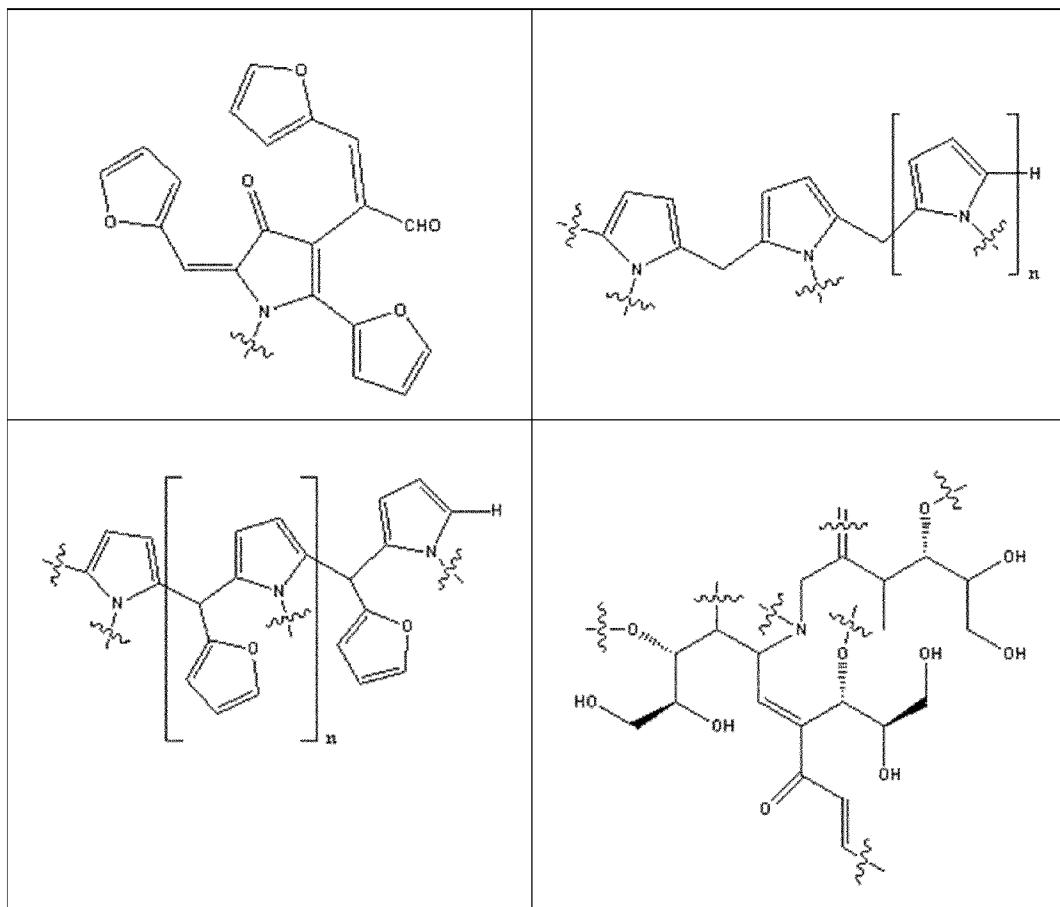
más de 500 cP, son incluso más preferentes.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, la cantidad en la que aumenta la viscosidad en las primeras 12 horas cuando se deja reposar una solución acuosa del 70 % en peso de la composición de aglutinante prerreaccionado a 20 °C no debe exceder preferentemente los 450 cP o los 400 cP o incluso los 350 cP. Aumentos preferentes de la viscosidad incluyen aumentos de 300 cP o menos, 280 cP o menos, 250 cP o menos y 200 cP o menos.

De acuerdo con la presente invención, los períodos de tiempo y aumentos de viscosidad anteriormente definidos no se limitan a los ejemplos mencionados previamente y se pueden combinar libremente. Por ejemplo, preferentemente, la solución acuosa del 70 % en peso anteriormente mencionada de la composición de aglutinante prerreaccionado no aumenta en viscosidad en más de 300 cP en las primeras 48 horas después de su preparación o en más de 400 cP en las dos semanas siguientes a su preparación. En general, si la viscosidad de una solución acuosa representativa llega a ser demasiado alta, por ejemplo, causada por una gelificación, la composición de aglutinante prerreaccionado puede llegar a ser inutilizable.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, la composición de aglutinante prerreaccionado anteriormente mencionada es capaz de reaccionar y/o reacciona con un reticulante para proporcionar una composición insoluble en agua, por ejemplo, para proporcionar una o más melanoidinas como una composición insoluble en agua. En la presente invención, la composición de aglutinante prerreaccionado puede funcionar como un precursor o un intermediario que se puede hacer reaccionar adicionalmente con un reticulante para obtener un aglutinante polimérico. Por ejemplo, este aglutinante polimérico puede contener melanoidinas de alto peso molecular como productos de la reacción de Maillard que son esencialmente insolubles en agua.

Por ejemplo, la una o más melanoidinas, tal como se define anteriormente, pueden contener los siguientes motivos estructurales genéricos:



en donde n es un número entero de al menos 1.

Tal como se usa en el presente documento, el término "reticulante" no está particularmente limitado e incluye cualquier medio químico o físico para reticular adicionalmente la composición de aglutinante prerreaccionado anteriormente definida con el fin de proporcionar un aglutinante polimérico adecuado para unir material ligeramente ensamblado, tal

como fibras de madera o minerales.

De acuerdo con una realización específica de la presente invención, el reticulante puede ser el mismo componente de poliaminoácido que ha reaccionado con el componente de carbohidrato, o el reticulante puede ser un componente o componentes de poliaminoácido diferentes. Por ejemplo, la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención se puede preparar haciendo reaccionar un componente de carbohidrato con lisina. Posteriormente, se puede añadir lisina adicional a la composición de aglutinante prerreaccionado para conseguir el alto grado de polimerización requerido para una aplicación particular. Un ejemplo adicional incluye el caso en donde la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención se prepara haciendo reaccionar un componente de carbohidrato con lisina, y para el curado final se añade poliaminoácido adicional en forma de ácido diaminopropiónico, ácido diaminobutírico, ornitina, histidina, arginina y/u homolisina.

De acuerdo con la presente invención, sin embargo, el reticulante no se limita a los componentes de poliaminoácido definidos en el presente documento e incluye, como ejemplo, ácidos de Lewis, isocianatos, isocianatos bloqueados, epóxidos, epóxidos bloqueados, compuestos que contienen carbonilo (por ejemplo, cetonas y aldehídos), poliaminas y carbonatos orgánicos. Ejemplos específicos no limitantes de tales reticulantes incluyen gioxal, ácido cítrico, otros ácidos y anhídridos policarboxílicos (por ejemplo, ácido succínico, anhídrido maleico, anhídridos tetrahidroftálicos y hexahidroftálicos, copolímeros de estireno-anhídrido maleico), hexametilendiamina (así como sus homólogos de mayor y menor longitud), y soluciones de derivados de ácidos y anhídridos policarboxílicos (por ejemplo, sales de amonio de estos).

De acuerdo con una realización adicional de la composición de aglutinante prerreaccionado definida anteriormente, la relación de los grupos carbonilo totales en el componente de carbohidrato con respecto a los grupos amino reactivos totales en el componente de poliaminoácido varía de 5:1 a 1:5. Por ejemplo, la relación de los grupos carbonilo con respecto a los grupos amino reactivos puede ser de 5:1 a 1:4,5, de 5:1 a 1:4, de 5:1 a 1:3,5, de 5:1 a 1:3, de 5:1 a 1:2,5, de 5:1 a 1:2, de 5:1 a 1:1,8, de 5:1 a 1:1,5, de 5:1 a 1:1,2, de 5:1 a 1:1, de 5:1 a 1:0,8 y de 5:1 a 1:0,5. Ejemplos adicionales incluyen relaciones tales como de 4:1 a 1:5, de 3,5:1 a 1:5, de 3:1 a 1:5, de 2,5:1 a 1:5, de 2:1 a 1:5, de 1,5:1 a 1:5, de 1:1 a 1:5, de 0,8:1 a 1:5 y 0,5:1 a 1:5. De acuerdo con la presente invención, los límites superior e inferior de las relaciones anteriormente mencionadas se pueden combinar libremente.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "grupo amino reactivo" no está particularmente limitado e incluye cualquier grupo amino en el componente de poliaminoácido que sea capaz de reaccionar con el componente de carbohidrato. Ejemplos de tales grupos amino reactivos incluyen grupos amino primarios y secundarios, grupos imina (o imino), así como grupos guanido (o guanidino).

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "componente de carbohidrato" no está específicamente limitada y generalmente incluye cualquier compuesto de carbohidrato que sea capaz de reaccionar con un componente de poliaminoácido.

De acuerdo con una realización del aglutinante prerreaccionado anteriormente definido, el al menos un componente de carbohidrato se selecciona entre el grupo que consiste en monosacáridos, disacáridos, polisacáridos, y un producto de reacción de estos.

Preferentemente, el componente de carbohidrato es o comprende un azúcar reductor y/o un componente que proporciona un azúcar reductor *in situ*. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "azúcar reductor" indica uno o más azúcares que contienen grupos aldehído o ceto, o que se pueden isomerizar, es decir, tautomerizar, para que contengan grupos aldehído o ceto, grupos que se puedan oxidar con, por ejemplo, iones de Cu para proporcionar ácidos carboxílicos. De acuerdo con la presente invención, cualquier de tales componentes de carbohidrato puede estar opcionalmente sustituido, tal como con hidroxí, halo, alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, alcoxi y similares. En cualquiera de tales componentes de carbohidrato, puede estar presente uno o más centros quirales y ambos isómeros ópticos posibles en cada centro quiral están dentro del alcance de la invención descrita en el presente documento. Por otra parte, se ha de entender también que diversas mezclas, incluyendo mezclas racémicas u otras mezclas diastereoméricas de los diversos isómeros ópticos de cualquiera de tales componentes de carbohidrato, así como diversos isómeros geométricos de estos, se pueden usar en una o más realizaciones descritas en el presente documento.

Azúcares no reductores, por ejemplo, la sacarosa, se pueden usar como componente de carbohidrato o como parte de este, especialmente cuando son capaces de convertirse y/o se someten a conversión *in situ* en un azúcar reductor. Por otra parte, también se entiende que un monosacárido, un disacárido o un polisacárido se pueden hacer reaccionar parcialmente con un precursor para formar un producto de reacción de carbohidrato. En la medida en que el producto de reacción de carbohidrato proceda de un monosacárido, un disacárido o un polisacárido y mantenga una reactividad similar con un componente de poliaminoácido para formar productos de reacción similares a los de un monosacárido, un disacárido, o un polisacárido con un componente de poliaminoácido, el producto de reacción de carbohidrato se encuentra dentro del alcance de la expresión "componente de carbohidrato", tal como se usa en el presente documento.

Preferentemente, cualquier componente de carbohidrato debe ser suficientemente no volátil para maximizar su capacidad de permanecer disponible para la reacción con el componente de poliaminoácido. El componente de carbohidrato puede ser un monosacárido en su forma aldosa o cetosa, incluyendo una triosa, una tetrosa, una pentosa, una hexosa o una heptosa; o un polisacárido; o combinaciones de estos. Por ejemplo, cuando una triosa funciona como componente de carbohidrato o se usa en combinación con otros azúcares reductores y/o un polisacárido, se puede utilizar un azúcar de aldotoriosa o un azúcar de cetotriosa, tal como gliceraldehído y dihidroxiacetona, respectivamente. Cuando una tetrosa funciona como componente de carbohidrato o se usa en combinación con otros azúcares reductores y/o un polisacárido, azúcares de aldötetrosa, tales como eritrosa y treosa, pueden utilizarse; y azúcares de cetotetrosa, tales como eritrulosa, pueden utilizarse. Cuando una pentosa funciona como componente de carbohidrato o se usa en combinación con otros azúcares reductores y/o un polisacárido, azúcares de aldopentosa, tales como ribosa, arabinosa, xilosa y líxosa pueden utilizarse; y azúcares de cetopentosa, tales como ribulosa, arabulosa, xilulosa y líxulosa, pueden utilizarse. Cuando una hexosa funciona como componente de carbohidrato o se usa en combinación con otros azúcares reductores y/o un polisacárido, azúcares de aldohexosa, tales como glucosa (es decir, dextrosa), manosa, galactosa, alosa, altrosa, talosa, gulosa e idosa pueden utilizarse; y azúcares de cetohexosa, tales como fructosa, psicosa, sorbosa y tagatosa, pueden utilizarse. Cuando una heptosa funciona como componente de carbohidrato o se usa en combinación con otros azúcares reductores y/o un polisacárido, un azúcar de cetoheptosa, tal como sedoheptulosa, puede utilizarse. También se contempla que sean útiles otros estereoisómeros de tales componentes de carbohidrato no conocidos de origen natural en la preparación de las composiciones de aglutinante descritas en el presente documento. En una realización, el componente de carbohidrato es jarabe de maíz de alta fructosa (JMAF).

Tal como se menciona anteriormente, el componente de carbohidrato puede ser un polisacárido. Por ejemplo, el componente de carbohidrato puede ser un polisacárido con un bajo grado de polimerización, que incluye, por ejemplo, melazas, almidón, hidrolizados de celulosa o mezclas de estos. De acuerdo con un ejemplo específico, el componente de carbohidrato es un hidrolizado de almidón, una maltodextrina o una mezcla de estos. Aunque los carbohidratos de grados de polimerización superiores pueden no ser preferentes, estos pueden ser útiles, no obstante, dentro del alcance de la presente invención cuando se tratan para conseguir una despolimerización *in situ*.

Además, de acuerdo con la presente invención, el componente de carbohidrato se puede usar en combinación con un reactante no carbohidrato polihidroxilado. Ejemplos de reactantes no carbohidrato polihidroxilados que se pueden usar en combinación con el componente de carbohidrato incluyen, pero sin limitación, trimetilolpropano, glicerol, trietanolamina, pentaeritritol, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, acetato de polivinilo totalmente hidrolizado, y mezclas de estos. Por ejemplo, un reactante no carbohidrato polihidroxilado es suficientemente no volátil para maximizar su capacidad de permanecer disponible para la reacción con un poliaminoácido y/o con un reticulante monomérico o polimérico. Asimismo, de acuerdo con la presente invención, la hidrofobicidad del reactante no carbohidrato polihidroxilado puede ser un factor en la determinación de las propiedades físicas de un aglutinante preparado tal como se describe en el presente documento. Otros compuestos de reacción conjunta, por ejemplo, compuestos que contienen carbonilo (aldehídos, cetonas, ácidos y anhídridos carboxílicos y similares), pueden usarse.

En una realización preferente de la composición de aglutinante prerreaccionado definida anteriormente, el al menos un componente de carbohidrato se selecciona entre el grupo que consiste en ribosa, arabinosa, xilosa, líxosa, glucosa (es decir, dextrosa), manosa, galactosa, alosa, altrosa, talosa, gulosa, idosa, fructosa, psicosa, sorbosa, dihidroxiacetona, sacarosa y tagatosa, así como mezclas de estas.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "componente de poliaminoácido" no está particularmente limitada e incluye cualquier aminoácido, solo o en una mezcla de aminoácidos (por ejemplo, de proteínas hidrolizadas y/o lodos residuales que contienen aminoácidos), que contiene al menos dos grupos amino que son capaces de reaccionar y/o reaccionan con al menos un componente de carbohidrato. De acuerdo con la presente invención, cualquiera de tales componentes de poliaminoácido puede estar opcionalmente sustituido, tal como con hidroxi, halo, alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, alcoxi y similares.

De acuerdo con una realización de la presente invención, en la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente, el al menos un componente de poliaminoácido es lisina, que puede estar sustituida o no sustituida, así como sales de esta. Por ejemplo, como componente de poliaminoácido, se puede usar lisina como tal (por ejemplo, en forma de una solución acuosa), o se puede usar lisina en forma de una sal inorgánica u orgánica, siempre que estas sales no interfieran con la reacción entre la lisina y el componente de carbohidrato definido anteriormente. Ejemplos específicos, no limitantes, de sales inorgánicas incluyen sales cloruro, sulfato, fosfato y nitrato. Ejemplos específicos, no limitantes, de sales orgánicas incluyen sales citrato, succinato, y tartrato.

Tal como se describe anteriormente, de acuerdo con una realización de la presente invención, el componente de poliaminoácido en la composición de aglutinante prerreaccionado puede ser un poliaminoácido tal como lisina, que se puede describir como un ácido α,ϵ -diaminohexanoico o, de manera más general, como un ácido α,ω -diaminoalquilcarboxílico. También se contemplan para su uso de acuerdo con la presente invención otros ácidos α,ω -diaminoalquilcarboxílicos, que pueden estar sustituidos o no sustituidos, incluyendo, pero sin limitación, ácido α,β -diaminopropiónico, ácido α,γ -diaminobutírico, ácido α,δ -diaminopentanoico (es decir, ornitina), y ácido α,ζ -

diaminoheptanoico (es decir, homolisina).

Como alternativa, el componente de poliaminoácido de acuerdo con la presente invención puede ser un poliaminoácido tal como ácido β,β' -diaminoisobutírico, que puede estar sustituido o no sustituido. Igualmente, el componente de poliaminoácido de acuerdo con la presente invención puede ser un poliaminoácido tal como ácido γ,γ -diaminoisohexanoico, ácido δ,δ -diaminosioctanoico, y poliaminoácidos similares, que puede estar sustituido o no sustituido. Por otra parte, el componente de poliaminoácido de acuerdo con la presente invención puede ser un poliaminoácido tal como ácido β,γ -diaminopentanoico, ácido β,δ -diaminopentanoico, ácido γ,δ -diaminopentanoico, ácido β,γ -diaminohexanoico, ácido β,δ -diaminohexanoico, ácido β,ϵ -diaminohexanoico, ácido γ,δ -diaminohexanoico, ácido γ,ϵ -diaminohexanoico, ácido δ,ϵ -diaminohexanoico, ácido β,ϵ -diaminoheptanoico, y poliaminoácidos similares, que puede estar sustituido o no sustituido.

Una realización adicional de una composición de aglutinante prerreaccionado ilustra la generación *in situ* de un poliaminoácido como alternativa a su uso abierto en una composición de aglutinante. La asparagina y la glutamina, que son monoaminoácidos que poseen cada uno un grupo alfa amino y un grupo carboxamida de cadena lateral, se espera que reaccionen ambos con un componente de carbohidrato, tal como se describe en el presente documento. Después de tal reacción, las condiciones de reacción se pueden ajustar para promover la degradación de Hoffmann de amidas primarias, cuyas condiciones de reacción incluyen un pH básico, NaOH y bromo. Se sabe que las condiciones de degradación de Hoffmann convierten el grupo carboxamida de cadena lateral de la asparagina y la glutamina en un grupo amino a través de un isocianato intermedio (es decir, R-N=C=O), lo queda como resultado un ácido α,β -diaminopropiónico y un ácido α,γ -diaminobutírico, respectivamente. Se esperaría que el grupo β -amino del ácido diaminopropiónico y el grupo γ -amino del ácido diaminobutírico reaccionara con un componente de carbohidrato, tal como se describe en el presente documento. También se esperaría que el isocianato intermedio antes mencionado reaccionara con dextrosa en una reacción química distinta a la de Maillard. Como resultado de que ambos tipos de reacción química se produjeran simultáneamente, en diversos grados, se esperaría que se produjera una reticulación extensa con la formación concomitante de aglutinantes. Alternativas a las condiciones de degradación de Hoffmann, cada una de las cuales llevará a cabo la conversión de una amida primaria (por ejemplo, la cadena lateral de la asparagina y/o la glutamina) en una amina primaria, incluyen N-bromosuccinimida/diazabiciclo[4.1.0]heptano, fenil-yodosil-bis[trifluoroacetato] y diacetato de yodobenceno.

Si bien los poliaminoácidos histidina y arginina pueden no ser preferentes, estos también pueden ser útiles, no obstante, dentro del alcance de la presente invención. En el presente documento, el término "poliaminoácido" incluye cualquier aminoácido que tiene dos o más grupos amino, que es capaz de reaccionar y/o reacciona con al menos un componente de carbohidrato.

De acuerdo con la presente invención, se puede usar una poliamina como reticulante para reticular adicionalmente la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente para producir un aglutinante polimérico adecuado para unir material ligeramente ensamblado, tal como fibras de madera o minerales. Tal como se usa en el presente documento, el término "poliamina" incluye poliaminoácidos así como otros compuestos orgánicos que tienen dos o más grupos amino, que pueden estar sustituidos independientemente. Así, se puede usar una poliamina que es un poliaminoácido (por ejemplo, lisina) para preparar/reticular un aglutinante polimérico tal como se describe en el presente documento, y se puede usar una poliamina (por ejemplo, hexametilendiamina) en combinación con un poliaminoácido (por ejemplo, lisina). para preparar/reticular un aglutinante polimérico tal como se describe en el presente documento. Tal como se usa en el presente documento, una "poliamina primaria" es un compuesto orgánico que tiene dos o más grupos amino primarios (-NH₂). Dentro del alcance de la expresión "poliamina primaria" están aquellos compuestos que se pueden modificar *in situ* o isomerizar para generar un compuesto que tiene dos o más grupos amino primarios (-NH₂).

Por ejemplo, una poliamina, cuando se usa como reticulante, puede ser una poliamina primaria.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la poliamina primaria puede ser una molécula que tiene como fórmula H₂N-Q-NH₂, en donde Q es un alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo o ciclocetenoalquilo, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido. Por ejemplo, Q puede ser un grupo alquilo seleccionado entre un grupo que consiste en C₂-C₂₄, un alquilo seleccionado entre un grupo que consiste en C₂-C₉, y un alquilo seleccionado entre un grupo que consiste en C₃-C₇. De acuerdo con una realización preferente, Q es un alquilo C₆. De acuerdo con otra realización, Q puede ser un ciclohexilo, ciclopentilo o ciclobutilo, o un grupo bencilo.

Tal como se usa en el presente documento, el término "alquilo" incluye una cadena de átomos de carbono, que puede estar opcionalmente ramificada. Tal como se usa en el presente documento, los términos "alquenilo" y "alquinilo" incluyen independientemente una cadena de átomos de carbono, que puede estar opcionalmente ramificada, e incluye al menos un enlace doble o un enlace triple, respectivamente. Se ha de entender que "alquinilo" también puede incluir uno o más enlaces dobles. Además, se ha de entender que el alquilo tiene ventajosamente una longitud limitada, que incluye C₁-C₂₄, C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆ y C₁-C₄. Además, se ha de entender que el alquenilo y/o el alquinilo pueden tener cada uno ventajosamente una longitud limitada, que incluye C₂-C₂₄, C₂-C₁₂, C₂-C₈, C₂-C₆ y C₂-C₄. En particular, grupos alquilo, alquenilo y/o alquinilo más cortos pueden añadir menos hidrofilicidad al compuesto y, por consiguiente, tendrá una reactividad hacia el componente de carbohidrato y una solubilidad en una solución de aglutinante distintas.

- Tal como se usa en el presente documento, el término "cicloalquilo" incluye una cadena de átomos de carbono, que puede estar opcionalmente ramificada, en donde al menos una parte de la cadena es cíclica. Asimismo, de acuerdo con la presente invención, se ha de indicar que el término "cicloalquilalquilo" se considera un subconjunto de cicloalquilo y el término "cicloalquilo" también incluye estructuras policíclicas. Por ejemplo, tales cicloalquilos incluyen, pero sin limitación, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metilciclopropilo, ciclopentiletil-2-ilo, adamantilo y similares. Tal como se usa en el presente documento, el término "cicloalquenilo" incluye una cadena de átomos de carbono, que puede estar opcionalmente ramificada, e incluye al menos un enlace doble, en donde al menos una parte de la cadena es cíclica. De acuerdo con la presente invención, dicho al menos un enlace doble puede estar en la parte cíclica del cicloalquenilo y/o en la parte no cíclica del cicloalquenilo. Asimismo, se ha de entender que el cicloalquenilalquilo y el cicloalquilalquenilo se consideran cada uno subconjuntos de cicloalquenilo. Asimismo, de acuerdo con la presente invención, el "cicloalquilo" puede ser policíclico. Ejemplos de tales cicloalquenilos incluyen, pero sin limitación, ciclopentenilo, ciclohexileno-2-ilo, cicloheptenilpropenilo, y similares. Además, la cadena que forma el cicloalquilo y/o el cicloalquenilo tiene de forma ventajosa una longitud limitada, que incluye C₃-C₂₄, C₃-C₁₂, C₃-C₈, C₃-C₆ y C₅-C₆. De acuerdo con la presente invención, las cadenas de alquilo y/o alquenilo más cortas que forman el cicloalquilo y/o el cicloalquenilo, respectivamente, pueden añadir menos lipofiliaidad al compuesto y, por consiguiente, tendrá un comportamiento distinto.
- Tal como se usa en el presente documento, el término "heteroalquilo" incluye una cadena de átomos que incluye tanto átomos de carbono como al menos un heteroátomo y está opcionalmente ramificada. Ejemplos de tales heteroátomos incluyen nitrógeno, oxígeno y azufre. En determinadas variaciones, dichos heteroátomos también incluyen fósforo y selenio. En una realización, un heteroalquilo es un poliéter. Tal como se usa en el presente documento, el término "cicloheteroalquilo", que incluye heterociclico y heterociclo, incluye una cadena de átomos que incluye tanto carbono como al menos un heteroátomo, tal como heteroalquilo, y puede estar opcionalmente ramificada, en donde al menos una parte de la cadena es cíclica. Análogamente, ejemplos de cicloheteroalquilo incluyen, pero sin limitación, tetrahidrofurilo, pirrolidinilo, tetrahidropiranilo, piperidinilo, morfolinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, quinuclidinilo y similares.
- En el presente documento, la expresión "opcionalmente sustituido" incluye la sustitución de átomos de hidrógeno por otros grupos funcionales en el radical que está opcionalmente sustituido. Dichos otros grupos funcionales incluyen, de manera ilustrativa, pero sin limitación, amino, hidroxilo, halo, tiol, alquilo, haloalquilo, heteroalquilo, arilo, arilalquilo, arilheteroalquilo, nitro, ácidos sulfónicos y derivados de estos, ácidos carboxílicos y derivados de estos, y similares. De manera ilustrativa, cualquiera de entre amino, hidroxilo, tiol, alquilo, haloalquilo, heteroalquilo, arilo, arilalquilo, arilheteroalquilo y/o ácido sulfónico está opcionalmente sustituido.
- De manera ilustrativa, una poliamina primaria usada como reticulante para reticular adicionalmente la composición de aglutinante prerreaccionado (resultante de la reacción entre un componente de carbohidrato y un componente de poliaminoácido tal como se describe en el presente documento) puede ser una diamina, triamina, tetraamina o pentamina. De acuerdo con una realización, la poliamina es una triamina seleccionada entre una dietilentriamina, 1-piperazinoetanoamina o bis(hexametilen)triamina. En otra realización, la poliamina es una tetramina, por ejemplo, trietilentetramina. En otra realización, la poliamina es una pentamina, por ejemplo, tetraetilenpentamina.
- Un aspecto de la poliamina primaria es que puede presentar poco impedimento estérico. Por ejemplo, 1,2-diaminoetano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,12-diaminododecano, 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diaminobenceno, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1-piperazinoetanoamina, 2-metil-pentametilendiamina, 1,3-pantanodiamina y bis(hexametilen)triamina, así como 1,8-diaminoctano tienen poco impedimento estérico y están dentro del alcance de la presente invención al igual que otras poliaminas (por ejemplo, polietileniminas, polivinilaminas, polieteraminas). De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, el poliaminoácido lisina se combina con 1,6-diaminohexano (hexametilendiamina, HMDA) y/o trietanolamina y/o glicerol para formar una composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente.
- Tal como se usa en el presente documento, el término "disolvente" que se usa en el presente documento no está particularmente limitado e incluye cualquier disolvente que se pueda usar para llevar a cabo una reacción entre el componente de carbohidrato y el componente de poliaminoácido. Por ejemplo, el disolvente puede ser agua, un disolvente orgánico o mezclas de estos. Ejemplos de disolventes orgánicos incluyen alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, aldehídos, alcanos y cicloalcanos. Preferentemente, el disolvente consiste en o consiste esencialmente en agua.
- De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, la composición de aglutinante prerreaccionado definida anteriormente tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 200 daltons a 5000 daltons. De acuerdo con la presente invención, el peso molecular promedio de la composición de aglutinante prerreaccionado puede estar en el intervalo de 300 daltons a 4500 daltons, de 400 daltons a 4000 daltons, de 450 daltons a 3500 daltons, de 500 daltons a 300 daltons, o de 600 daltons a 1500 daltons. Sin embargo, el peso molecular promedio de la composición de aglutinante prerreaccionado no se limita a los intervalos mencionados anteriormente y los valores superior e inferior se pueden combinar libremente.

- Una realización adicional de la presente invención se refiere a la composición de aglutinante prerreaccionado definida anteriormente, en donde la relación en peso entre el componente de carbohidrato y el componente de poliaminoácido es de 0,5:1 a 30:1. Ejemplos de relaciones molares adicionales incluyen relaciones de 0,7:1 a 25:1, de 1:1 a 22:1, de 5 1.5:1 a 20:1, de 2:1 a 15:1, de 2.5:1 a 10:1 o de 3:1 a 8:1. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, la relación molar del componente de carbohidrato con respecto al componente de poliaminoácido no se limita a los intervalos mencionados anteriormente y los límites superior e inferior se pueden combinar libremente.
- 10 Una realización adicional de la presente invención se refiere a la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente que comprende al menos un 10 % de los grupos carbonilo iniciales proporcionados por el componente de carbohidrato. En particular, en algunas realizaciones de la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención algunos de los grupos carbonilo iniciales del componente de carbohidrato no han reaccionado con el componente de poliaminoácido y están aún presentes en este. Ejemplos adicionales del número de grupos carbonilo no reaccionados en la composición de aglutinante prerreaccionado incluyen al menos el 15 %, al menos el 15 20 %, al menos el 25 %, al menos el 30 %, al menos el 35 %, al menos el 40 %, al menos el 50 %, al menos el 60 % o al menos el 75 % de grupos carbonilo presentes en el componente de carbohidrato antes de la reacción con el primer componente de poliaminoácido. De acuerdo con una realización específica, los grupos carbonilo iniciales están presentes en la forma de carbohidrato no reaccionado.
- 20 Tal como se usa en el presente documento, la expresión componente de "carbohidrato no reaccionado" se refiere a cualquier compuesto del (i) al menos un componente de carbohidrato que está aún presente en su forma inicial, es decir, que no ha experimentado ninguna reacción. De acuerdo con una realización, la composición de aglutinante prerreaccionado comprende, basado en el peso total de la composición de aglutinante, hasta el 80 % en peso de carbohidrato no reaccionado, por ejemplo, hasta el 75% en peso, hasta el 70 % en peso, hasta el 65 % en peso, hasta 25 el 60 % en peso, hasta el 55 % en peso o hasta el 50 % en peso.
- 30 Dependiendo de su composición química, la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención se puede usar como tal, es decir, mediante su aplicación a material ligeramente ensamblado y el curado de este, por ejemplo, mediante aplicación de calor y/o radiación para llegar a un aglutinante polimérico.
- 35 En una realización adicional, la composición de aglutinante prerreaccionado se puede usar añadiendo posteriormente un reticulante, aplicando la mezcla sobre la material ligeramente ensamblado y curando la mezcla, formando así un aglutinante polimérico altamente reticulado que tiene propiedades similares o incluso mejoradas con respecto a los aglutinantes a base de carbohidrato conocidos. En este caso, la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente solicitud ventajosamente se puede preparar, almacenar y/o transportar, y usarla más tarde y/o en un lugar distinto mediante la adición de un reticulante, a fin de completar la composición de aglutinante final.
- 40 Si no se indica lo contrario, cualquiera de las anteriores definiciones también se aplica a los aspectos y las realizaciones adicionales de la presente invención que se describen a continuación.
- 45 Un aspecto adicional de la presente divulgación se refiere a un método de fabricación de la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente, que comprende las etapas de:
- (i) proporcionar al menos un componente de carbohidrato,
 - (ii) proporcionar al menos un componente de poliaminoácido,
 - (iii) mezclar en un disolvente el componente o componentes de carbohidrato y el componente o componentes de poliaminoácido, y
 - (iv) hacer reaccionar el componente o componentes de carbohidrato y el componente o componentes de poliaminoácido en la solución o dispersión obtenida en la etapa (iii).
- 50 De acuerdo con la presente invención, el método de fabricación de la composición de aglutinante prerreaccionado se puede llevar a cabo en las mismas condiciones (es decir, componentes y relaciones) tal como se define anteriormente con respecto a la composición de aglutinante prerreaccionado.
- 55 En una realización preferente, la preparación de la composición de aglutinante prerreaccionado se lleva a cabo en un disolvente, tal como agua, para proporcionar directamente una solución de aglutinante útil para su almacenamiento, transporte o como base para la preparación de la composición de aglutinante final. Por ejemplo, la composición de aglutinante prerreaccionado se puede preparar en una solución acuosa concentrada del componente de carbohidrato y el componente de poliaminoácido. La solución de aglutinante prerreaccionado concentrada obtenida de este modo se puede usar después, por ejemplo, en un momento posterior y/o en un lugar distinto, por ejemplo, mediante dilución y adición de un reticulante, como aglutinante eficaz para la consolidación de un material ligeramente ensamblado.
- 60 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, las etapas anteriores (i) a (iv) se llevan a cabo mientras el componente o componentes de carbohidrato y el componente o componentes de poliaminoácido no están en contacto con un conjunto de materiales que se van a unir mediante un aglutinante polimérico.

- La temperatura en la etapa (iv) del método anterior de fabricación de la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención no está específicamente limitada e incluye temperaturas en el intervalo de 10 °C a 120 °C, de 15 °C a 110 °C, de 20 °C a 100 °C o de 25 °C a 90 °C. Por ejemplo, la temperatura de reacción puede variar de 25 °C a 85 °C, de 30 °C a 80 °C, de 35 °C a 75 °C o de 40 °C a 70 °C. Ejemplos específicos del intervalo de temperaturas incluyen de 40 °C a 90 °C, de 45 °C a 85 °C y de 50 °C a 75 °C. De acuerdo con la presente invención, la temperatura a la que se prepara la composición de aglutinante prerreaccionado no se limita a los intervalos anteriores y los valores superior e inferior de dichos intervalos se pueden combinar libremente.
- 5 De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa de reacción (iv) del método anterior se lleva a cabo haciendo reaccionar el componente o componentes de carbohidrato y el componente o componentes de poliaminoácido a una temperatura de como máximo 120 °C, por ejemplo, como máximo 115 °C, como máximo 110 °C, como máximo 105 °C, como máximo 100 °C, como máximo 95 °C, como máximo 90 °C, como máximo 85 °C o como máximo 80 °C.
- 10 De manera ilustrativa, la prerreacción de un sistema aglutinante de carbohidrato-poliaminoácido ilustrado por formulaciones de glucosa-lisina destacó una mejora de la velocidad de curado como resultado de la prerreacción que aparentemente coincidió con la producción de dióxido de carbono (CO₂). Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la mejora de la velocidad de curado (es decir, un aumento de la velocidad de curado) de tal composición de aglutinante prerreaccionado a base de carbohidrato-poliaminoácido, y dichas composiciones en general, puede ser el resultado de la descarboxilación del componente de poliaminoácido para producir la poliamina correspondiente (es decir, de lisina a cadaverina en una formulación de aglutinante de glucosa-lisina) con una duplicación concomitante de los grupos amino disponibles para la reacción con el componente de carbohidrato. En cuanto al mecanismo, se esperaría que la descarboxilación disminuyera, si no impidiera, la protonación de un grupo α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, ζ -, y/o ω -amino dentro de un ácido diaminoalquilcarboxílico (es decir, un poliaminoácido) que de otro modo se lograría mediante un grupo α -carboxilo. Una vez más, sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que los reactivos (por ejemplo, compuestos que contienen metales de transición) capaces de acelerar (es decir, catalizar) y/o que aceleran la descarboxilación del componente de poliaminoácido para proporcionar la poliamina correspondiente deberían mejorar aún más (es decir, aumentar) la velocidad de curado de composiciones aglutinantes prerreaccionados a base de carbohidrato- poliaminoácido.
- 15 30 Análogamente, la duración de reacción del componente o componentes de carbohidrato y el componente o componentes de poliaminoácido en la etapa de reacción (iv) del método anterior no está específicamente limitada e incluye duraciones de 5 minutos a 240 minutos, de 5 minutos a 210 minutos, de 5 minutos a 180 minutos, de 5 minutos a 150 minutos, de 5 minutos a 120 minutos, de 5 minutos a 90 minutos, de 5 minutos a 75 minutos, de 5 minutos a 60 minutos, de 5 minutos a 40 minutos, de 5 minutos a 30 minutos y de 5 minutos a 25 minutos. Ejemplos adicionales incluyen duraciones de 5 minutos a 240 minutos, de 10 minutos a 240 minutos, de 15 minutos a 240 minutos, de 20 minutos a 240 minutos, de 25 minutos a 240 minutos, de 30 minutos a 240 minutos, de 40 minutos a 240 minutos, de 45 minutos a 240 minutos, de 60 minutos a 240 minutos, de 120 minutos a 240 minutos y de 180 minutos a 240 minutos. Sin embargo, duraciones de hasta uno, dos, tres, cuatro, cinco y seis días, así como duraciones de una, dos o tres semanas, también pueden ser razonables dentro del alcance de la presente invención. De acuerdo con la presente invención, la duración de la preparación de la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente no se limita a la de los ejemplos anteriores y los valores superior e inferior de dichos intervalos se puede combinar libremente en el presente documento.
- 20 35 40 45 50 55 De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa de reacción (iv) se lleva a cabo haciendo reaccionar el componente o componentes de carbohidrato y el componente o componentes de poliaminoácido durante un período de como máximo 96 horas, por ejemplo, de como máximo 90 horas, como máximo 85 horas, como máximo 80 horas, como máximo 75 horas, como máximo 70 horas, como máximo 65 horas, como máximo 60 horas, como máximo 55 horas, como máximo 50 horas, como máximo 45 horas, como máximo 40 horas, como máximo 35 horas, como máximo 30 horas, como máximo 25 horas, como máximo 20 horas, como máximo 15 horas, como máximo 10 horas, como máximo 5 horas o como máximo 3 horas. La etapa de reacción (iv) se puede llevar a cabo haciendo reaccionar el componente o componentes de carbohidrato y el componente o componentes de poliaminoácido durante un período de al menos 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos, 25 minutos, 30 minutos, 40 minutos, 60 minutos, 120 minutos o 180 minutos.
- 55 De acuerdo con una realización específica de la presente invención, la etapa de reacción (iv) se lleva a cabo haciendo reaccionar el componente o componentes de carbohidrato y el componente o componentes de poliaminoácido en un intervalo de temperaturas de 40 °C a 120 °C durante un período de 5 minutos a 180 minutos.
- 60 De acuerdo con otra realización específica de la presente invención, la etapa de reacción (iv) se lleva a cabo haciendo reaccionar el componente o componentes de carbohidrato y el componente o componentes de poliaminoácido en un intervalo de temperaturas de 20 °C a 30 °C durante un período de 1 a 96 horas.
- 65 De acuerdo con la presente invención, la duración y temperatura para llevar a cabo la etapa de reacción (iv) del método anterior no se limita a los ejemplos anteriores y los valores superior e inferior de dichos intervalos se puede combinar libremente en el presente documento. De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, la viscosidad

de la solución o dispersión durante la etapa (iv) de reacción del componente o componentes de carbohidrato y el componente o componentes de poliaminoácido no aumenta en más de 300 cP, cuando se determina a 20 °C y hay presente una concentración de partida del 70 % en peso de los componentes totales de carbohidrato y poliaminoácido antes de la etapa (iv). Por ejemplo, la viscosidad no aumenta en más de 275 cP, más de 250 cP, más de 225 cP, más de 200 cP, más de 175 cP, más de 150 cP, más de 100 cP, más de 75 cP o más de 50 cP.

La etapa de reacción (iv) se puede llevar a cabo a presión atmosférica o sustancialmente atmosférica, por ejemplo, en un recipiente de reacción abierto. Como alternativa, la etapa de reacción (iv) se puede llevar a cabo en un recipiente de reacción cerrado; se puede llevar a cabo a una presión por encima de la presión atmosférica.

De acuerdo con otro aspecto, la presente divulgación se refiere a una composición de aglutinante prerreaccionado soluble en agua obtenible mediante el método tal como se define anteriormente.

Por ejemplo, una realización de la presente divulgación se refiere a la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente, en donde dicha composición de aglutinante se puede obtener haciendo reaccionar en un disolvente el al menos un componente de carbohidrato con el al menos un componente de poliaminoácido a una temperatura de al menos 10 °C durante un período de al menos 5 minutos.

De acuerdo con otro aspecto, la presente divulgación se refiere a un uso de la composición de aglutinante prerreaccionado soluble en agua tal como se define anteriormente en la fabricación de un producto que comprende un conjunto de materiales unidos mediante un aglutinante polimérico.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "conjunto de materiales" no está particularmente limitada e incluye cualquier conjunto de materiales que comprende fibras seleccionadas entre el grupo que consiste en fibras minerales (que incluye fibras de lana de escoria, fibras de lana de roca, fibras de vidrio), fibras de aramida, fibras cerámicas, fibras de metal, fibras de carbono, fibras de poliimid, fibras de poliéster, fibras de rayón y fibras celulosicas. Ejemplos adicionales de un conjunto de materiales incluyen: partículas tales como carbón, arena; fibras celulosicas; virutas de madera, serrín, pasta de madera, madera molida, astillas de madera, filamentos de madera, capas de madera; otras fibras naturales tales como yute, lino, cáñamo y paja; chapas de madera; revestimientos; revestimientos de madera, partículas, materiales tejidos o no tejidos (por ejemplo, que comprende fibras, en particular del tipo o tipos mencionados anteriormente).

La presente invención se refiere a un método de fabricación de un conjunto de materiales unidos mediante un aglutinante polimérico que comprende las etapas de:

- (i) proporcionar un conjunto de materiales,
- (ii) proporcionar la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente o una composición de aglutinante prerreaccionado obtenida mediante el método tal como se define anteriormente, en un disolvente para obtener una solución o una dispersión,
- (iii) aplicar la solución o dispersión obtenida en la etapa (ii) al conjunto de materiales y
- (iv) aplicar energía al conjunto de materiales que contiene dicha solución o dispersión para curar la composición de aglutinante.

La etapa (iv) de aplicación de energía al conjunto de materiales tal como se define en el anterior método no está particularmente limitada e incluye, por ejemplo, calentar en un horno a una temperatura de 100 °C a 350 °C, dependiendo del tipo de material, la cantidad de aglutinante y otras condiciones.

De acuerdo con una realización del método anterior, en la etapa (ii) se añade un reticulante a la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente o la composición de aglutinante prerreaccionado obtenida mediante el método tal como se define anteriormente o la solución o dispersión de esta.

En una realización adicional del método anteriormente definido de fabricación de un conjunto de materiales, la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente o la composición de aglutinante prerreaccionado obtenida mediante el método tal como se define anteriormente se ha envejecido durante al menos 24 horas antes de añadir el reticulante en la etapa (ii). Ejemplos adicionales incluyen períodos de envejecimiento de al menos 48 horas, al menos 72 horas, al menos 96 horas, al menos una semana, dos semanas o tres semanas o al menos un mes o dos meses.

De acuerdo con la presente invención, la composición de aglutinante prerreaccionado puede cambiar su composición química a lo largo del tiempo al continuar la reacción entre el componente de carbohidrato y el componente de poliaminoácido. Por ejemplo, incluso a temperaturas relativamente bajas, tal como la temperatura ambiente (20 °C) o inferior, pueden continuar las reacciones de tipo Maillard entre el componente de carbohidrato y el componente de poliaminoácido hacia la formación de melanoidinas. Como consecuencia, el envejecimiento de la composición de aglutinante prerreaccionado puede llevar a un proceso de curado final acelerado del aglutinante y/o a una fuerza de unión mejorada.

De acuerdo con una realización adicional del método anteriormente definido de fabricación de un conjunto de materiales, antes de la etapa de aplicación de la solución o dispersión obtenida en la etapa (ii) al conjunto de materiales, el conjunto de materiales está sustancialmente exento de aglutinante.

- 5 Un aspecto adicional de la presente divulgación se refiere a una solución o dispersión de aglutinante que comprende en un disolvente la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente y un reticulante.

La solución o dispersión de la composición de aglutinante prerreaccionado, particularmente en el estado aplicado al material que se va a unir, puede comprender:

- 10 • al menos el 5 %, el 10 %, el 15 % o el 18 % de sólidos y/o
 • menos del 80 %, el 70 %, el o 60 % (particularmente en el caso de aplicaciones de tableros de madera) o menos del 50 %, el 40 % o el 20 % de sólidos (particularmente en el caso de aplicaciones de aislamiento de fibras minerales),

15 determinado particularmente como sólidos de cocción en peso después de un secado a 140 °C durante 2 horas.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente divulgación se refiere a un producto que contiene fibras o partículas que comprende uno o más tipos de fibras y/o partículas y la composición de aglutinante prerreaccionado tal como se define anteriormente en un estado curado.

20 Los aglutinantes de acuerdo con la presente divulgación se pueden usar como aglutinantes, por ejemplo, en artículos seleccionados entre el grupo que consiste en: materiales de aislamiento térmico; aislamiento de lana mineral (que incluye aislamiento de lana de vidrio y aislamiento de lana de roca); tableros de madera; tableros de fibra; tableros de partículas de madera; tableros de aglomerado; tableros de filamentos orientados; tableros de fibras de densidad media; madera contrachapada; y laminados de alta presión.

25 La cantidad del aglutinante en el producto terminado, particularmente, en el caso del aislamiento de lana mineral, puede ser:

- 30 • Superior al: 1 %, 2 %, 2,5 %, 3 %, 3,5 % o 4 %; y/o
 • Inferior al: 20 %, 15 %, 10 % u 8 %

35 medida en peso en seco del producto terminado.

35 La cantidad de aglutinante para el aislamiento de lana mineral se mide normalmente mediante la pérdida por calcinación (LOI).

40 Particularmente, en el caso de productos de aislamiento de fibras minerales, los productos pueden tener uno o más de las siguientes resistencias de separación:

Resistencia de separación ordinaria de

- 45 • Al menos 120 g/g, preferentemente al menos 150 g/g; y/o
 • Menos de 400 g/g

Resistencia de separación con desgaste a la intemperie de

- 50 • Al menos 120 g/g, preferentemente al menos 150 g/g; y/o
 • Menos de 400 g/g

% de pérdida entre resistencia de separación ordinaria y con desgaste a la intemperie de

- 55 • Menos del 10 %, preferentemente de menos del 5 %

55 La resistencia de separación se expresa en gramos/gramo y es la carga de rotura total de seis muestras de ensayo dividida por su peso total.

60 El ensayo se lleva a cabo sobre mantas de fibra mineral tal como se recibieron para su ensayo (resistencia de separación ordinaria) y después de un ensayo de desgaste a la intemperie acelerado tal como se explica a continuación (resistencia de separación con desgaste a la intemperie).

65 Un primer conjunto de seis muestras con la forma y dimensiones que se muestran en la figura 14 se corta a partir de la manta de fibra mineral que se va a someter a ensayo. Las dimensiones son:

65 r: radio 12,7 mm;

CD: distancia entre centros 44,5 mm;
 a: 25,4 mm;
 b: 121 mm.

- 5 El eje largo de las muestras debe ser paralelo a la dirección de la cinta transportadora y las muestras deben tomarse en toda la anchura de la manta mineral. Un segundo conjunto de seis muestras se toma a continuación del mismo modo.

Se registra el peso total del primer grupo de seis muestras, W1, en gramos.

- 10 Se registra el peso total del segundo grupo de seis muestras, W2, en gramos; estas muestras se colocan a continuación en un autoclave precalentado y acondicionado sobre un estante de malla metálica alejado de la parte inferior de la cámara en atmósfera de vapor húmedo a 35 kN/m² durante una hora. A continuación, se retiran y se secan en un horno a 100 °C durante cinco minutos y se someten a ensayo inmediatamente para determinar la resistencia de separación.

15 Para evaluar la resistencia de separación, cada muestra se monta a su vez sobre las mordazas de una máquina de resistencia a la tracción 5500 Instron y se registra la carga de rotura máxima en gramos o Newtons. Si la carga de rotura se mide en Newtons se convierte a gramos multiplicándola por 101,9. Se obtienen seis resultados en gramos para cada conjunto de muestras: G1, G2, G3, G4, G5 y G6 para el primer conjunto de muestras y G7, G8, G9, G10, G11, y G12 para el segundo conjunto de muestras.

20 La resistencia de separación ordinaria se calcula a partir del primer conjunto de muestras usando la fórmula de resistencia de separación ordinaria = (G1+G2+G3+G4+G5+G6)/W1.

25 La resistencia de separación con desgaste a la intemperie se calcula a partir del segundo conjunto de muestras usando la fórmula de resistencia de separación con desgaste a la intemperie = (G7+G8+G9+G10+G11+G12)/W2.

30 Cuando el producto es un aislamiento de lana mineral puede tener una o más de las siguientes características:

- 35 • Una densidad superior a 5, 8 o 10 kg/m³;
- Una densidad inferior a 200, 180 o 150 kg/m³
- Comprende fibras de lana de vidrio y tiene una densidad superior a 5, 8 o 10 kg/m³ y/o inferior a 80, 60 o 50 kg/m³;
- Comprende fibras de lana de roca y tiene una densidad superior a 15, 20 o 25 kg/m³ y/o inferior a 220, 200 o 180 kg/m³;
- Una conductividad térmica λ inferior a 0,05 W/mK y/o superior a 0,02 W/mK
- Comprende menos del 99 % en peso y/o más del 80 % en peso de fibras minerales.
- Un espesor superior a 10 mm, 15 mm o 20 mm y/o inferior a 400 mm, 350 mm o 300 mm.

40 Cuando el producto es un producto de tablero de madera, este puede tener una o más de las siguientes características:

- 45 • Dimensiones de al menos 50 cm x 80 cm, preferentemente al menos 1 m x 2 m
- Un espesor de al menos 11 mm, 12 mm o 15 mm
- Un tiempo de curado inferior a 25, 15, 12, 10, 5 o 1,5 minutos o, como alternativa, inferior a 20 s/mm, 16 s/mm, 12 s/mm, 8 s/mm o 6 s/mm
- Una fuerza de unión interna (*internal bond* o IB) medida de acuerdo con la norma EN319 de al menos: 0,4 N/mm² o 0,45 N/mm² (particularmente, en tableros de partículas o tableros de fibras) o medida de acuerdo con la norma EN300 de al menos 0,28 N/mm² (particularmente, en tableros de filamentos orientados (*orientated strand board*, OSB))
- 50 • Un hinchamiento de espesor después de 24 horas en agua a 20 °C de acuerdo con la norma EN317 inferior al 12 %, preferentemente inferior al 10 %;
- Especialmente para tableros de partículas u OSB, un hinchamiento de espesor de acuerdo con la norma EN317 según las especificaciones dadas en EN312 o EN300;
- 55 • Especialmente para paneles monocapa, por ejemplo, paneles de laboratorio de una sola capa fabricados en una prensa de laboratorio, en particular utilizando un 6 % de aglutinante (peso en seco sobre madera seca), notablemente al 70 % de sólidos en la formulación y particularmente presionando durante 12 s/mm, un espesor de hinchazón en 24 h no superior al 50 %, preferentemente no superior al 40 %, y más preferentemente inferior al 30 % (especialmente cuando no se incluyen otros aditivos);
- 60 • Una absorción de agua después de 24 horas en agua a 20 °C inferior al 40 %, preferentemente inferior al 30 %;
- Un módulo de elasticidad de acuerdo con la norma EN310 de al menos: 1800 N/mm² (particularmente, en tableros de partículas o tableros de fibras), o 2500 N/mm² (particularmente, en tableros de filamentos orientados), o 3500 N/mm² o 4800 N/mm²;
- Una resistencia a la flexión (MOR) de al menos: 14 N/m² (particularmente, en tableros de partículas o tableros de fibras), o 18 N/mm² (particularmente, en tableros de filamentos orientados), o 20 N/mm² o 28 N/mm²;
- 65 • Cera como aditivo, por ejemplo, en el intervalo del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,5 al 1 % en peso;
- Un contenido de aglutinante (peso de resina en seco con respecto al peso de las partículas de madera seca) en el

- intervalo del 8 al 18 % en peso, preferentemente del 10 al 16 % en peso, más preferentemente del 12 al 14 % en peso;
- Un contenido de aglutinante, especialmente para capas superficiales, (peso de resina en seco con respecto al peso de las partículas de madera seca) en el intervalo del 6 al 15 % en peso, preferentemente del 8 al 13 % en peso, más preferentemente del 10 al 12 %;
 - Un contenido de aglutinante, especialmente para las capas de núcleo, (peso de resina en seco con respecto al peso de las partículas de madera seca) en el intervalo del 4 al 12 % en peso, preferentemente del 5 al 10 % en peso, más preferentemente del 6 al 8 %;
 - Se cura en una prensa, particularmente entre placas o platinas que tienen una temperatura superior a 180 °C, preferentemente superior a 190 °C o 200 °C y/o inferior a 350 °C, preferentemente inferior a 280 °C o inferior a 260 °C, o inferior a 240 °C.

Se pueden incorporar diversos aditivos a las composiciones de aglutinante de la presente invención. Estos aditivos confieren a los aglutinantes de la presente invención características deseables adicionales. Por ejemplo, el aglutinante puede incluir un agente de acoplamiento que contiene silicio. Muchos agentes de acoplamiento que contienen silicio están disponibles en el mercado comercializados por Dow-Corning Corporation, Evonik Industries y Momentive Performance Materials. De manera ilustrativa, el agente de acoplamiento que contiene silicio incluye compuestos tales como siliéteres y alquil siliéteres, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, tal como con halógeno, alcoxi, amino y similares. En una variación, el compuesto que contiene silicio es un silano sustituido con amino, tal como gama-aminopropiltriethoxi silano (SILQUEST A-1101; Momentive Performance Materials, Corporate Headquarters: 22 Corporate Woods Boulevard, Albany, NY 12211 EE.UU.). En otra variación, el compuesto que contiene silicio es un silano sustituido con amino, por ejemplo, aminoethylaminopropiltrimetoxi silano (Dow Z-6020; Dow Chemical, Midland, Michigan; EE.UU.). En otra variación, el compuesto que contiene silicio es gamiclidoxipropiltrimetoxisilano (SILQUEST A-187; Momentive). En otra variación adicional, el compuesto que contiene silicio es un siloxano oligomérico aminofuncional (HYDROSIL 2627, Evonik Industries, 379 Interpace Pkwy, Parsippany, NJ 07054).

Los agentes de acoplamiento que contienen silicio normalmente están presentes en el aglutinante en el intervalo de aproximadamente el 0,1 por ciento a aproximadamente el 1 por ciento en peso, basándose en los sólidos de aglutinante disueltos (es decir, de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 3 %, basándose en el peso de los sólidos añadidos a la solución acuosa). Estos compuestos que contienen silicio mejoran la capacidad del aglutinante para adherirse al material sobre el que se dispone el aglutinante, tal como fibras de vidrio. El aumento de la capacidad del aglutinante para adherirse al material mejora, por ejemplo, su capacidad de producir o promover la cohesión en una sustancia o sustancias no ensambladas o ligeramente ensambladas.

En otra realización ilustrativa, un aglutinante de la presente invención puede incluir uno o más inhibidores de la corrosión. Estos inhibidores de la corrosión evitan o inhiben la corrosión o el desgaste de una sustancia, tal como un metal debido a la descomposición química llevada a cabo por un ácido. Cuando se incluye un inhibidor de la corrosión en un aglutinante de la presente invención, la corrosividad del aglutinante disminuye en comparación con la corrosividad del aglutinante sin la presencia del inhibidor. En una realización, estos inhibidores de la corrosión se pueden utilizar para disminuir la corrosividad de las composiciones que contienen fibras minerales descritas en el presente documento. De manera ilustrativa, los inhibidores de la corrosión incluyen uno o más de los siguientes, un aceite de extracción de polvo o un fosfato de monoamonio, pentahidrato de metasilicato de sodio, melamina, oxalato de estaño(II) y/o emulsión de fluido de silicona metilhidrógeno. Cuando se incluyen en un aglutinante de la presente invención, los inhibidores de corrosión normalmente están presentes en el aglutinante en un intervalo de aproximadamente un 0,5 por ciento a aproximadamente un 2 por ciento en peso, basándose en los sólidos de aglutinante disueltos.

En otra realización ilustrativa, un aglutinante de la presente invención puede incluir aceites de extracción de polvo para lana mineral y ceras (como repelentes de agua) para tableros de madera.

De acuerdo con una realización, el producto que contiene fibras o partículas tal como se define anteriormente es obtenible mediante el método de fabricación de un conjunto de materiales tal como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con una realización específica, el producto que contiene fibras o partículas contiene una o más de fructosazinas. Preferentemente, dicha una o más fructosazinas están presentes en una cantidad del 0,001 al 5 % en peso, por ejemplo, del 0,01 al 5 % en peso, del 0,05 al 5 % en peso, del 0,1 al 5 % en peso, del 0,15 al 5 % en peso, del 0,2 al 5 % en peso, del 0,25 al 5 % en peso, del 0,3 al 5 % en peso, del 0,4 al 5 % en peso, del 0,5 al 5 % en peso, del 0,75 al 5 % en peso, del 1 al 5 % en peso, del 1,5 al 5 % en peso, del 2 al 5 % en peso o del 2,5 al 5 % en peso. Ejemplos adicionales incluyen intervalos del 0,01 al 4,5 % en peso, del 0,01 al 4 % en peso, del 0,01 al 3,5 % en peso, del 0,01 al 3 % en peso, del 0,01 al 2,5 % en peso, del 0,01 al 2 % en peso, del 0,01 al 1,5 % en peso, del 0,01 al 1 % en peso o del 0,01 al 0,75 % en peso. De acuerdo con la presente invención, la cantidad en la que una o más fructosazinas están contenidas en el producto que contiene fibras o partículas de la presente invención no está limitada a los intervalos anteriores y los valores superior e inferior de dichos intervalos se pueden combinar libremente.

Figuras

- La figura 1 muestra: Las velocidades de curado de formulaciones de glucosa/lisina/poliol frente a formulaciones de aglutinante de glucosa/HMDA a 110 °C.
- 5 La figura 2 muestra: Las velocidades de curado de formulaciones de aglutinante prerreaccionado de glucosa-fructosa/lisina ± trietanolamina frente a formulaciones de glucosa/HMDA a 120 °C.
- 10 La figura 3 muestra: Las velocidades de curado de formulaciones de aglutinante prerreaccionado de glucosa-fructosa/lisina ± trietanolamina frente a formulaciones de glucosa/HMDA a 140 °C.
- 15 La figura 4 muestra: Las fuerzas de unión (fuerza en seco y fuerza en húmedo) de varios aglutinantes a base de glucosa-fructosa/aminoácidos (determinada mediante el ensayo de hueso de concha).
- 20 La figura 5 muestra: La comparación de las velocidades de curado a 130 °C para aglutinantes prerreaccionados de glucosa/lisina 70/30: Variación de la velocidad de curado en función del tiempo de prerreacción (reflujo).
- 25 La figura 6 muestra: La comparación de las velocidades de curado a 130 °C para aglutinantes prerreaccionados de glucosa/lisina 70/30: Efecto de la prerreacción sobre la fuerza de unión (determinada mediante el ensayo de velo de vidrio).
- 30 La figura 7 muestra: La confirmación de la evolución de CO₂, la determinación de la tasa de producción de CO₂ y la medición del aumento de la viscosidad durante la prerreacción del aglutinante de glucosa/lisina 70/30.
- 35 La figura 8 muestra: La comparación de las velocidades de curado a 130 °C para aglutinantes prerreaccionados de xilosa/lisina 65/35 en función del tiempo.
- 40 La figura 9 muestra: La comparación de las velocidades de curado a 160 °C para aglutinantes prerreaccionados a base de lisina pura frente a aglutinantes prerreaccionados a base de lisina impura (bruta).
- 45 La figura 10 muestra: La comparación de las velocidades de curado de aglutinantes prerreaccionados a base de lisina que contienen un 30 % de glicerol en función de la concentración de lisina.
- 50 La figura 11 muestra: La comparación de las velocidades de curado de aglutinantes prerreaccionados a base de lisina que contienen un 30 % de poliol como alternativa al glicerol (se examinaron varias alternativas de glicerol que forman azeótropos)
- 55 La figura 12 muestra: La comparación de las mejoras de la fuerza de unión para aglutinantes prerreaccionados a base de lisina que contienen alternativas de glicerol: etilenenglicol (EG), polietilenenglicol (PEG-400), trimetilolpropano (TMP), tris(hidroximetil)aminometano (Tris) y pentaeritritol (determinada mediante el ensayo de velo de vidrio).
- 60 La figura 13 muestra: La comparación de las mejoras de la fuerza de unión para aglutinantes prerreaccionados a base de lisina que contienen alternativas de glicerol: glicina (Gly), propano-1,2-diol (propan1-2OL), propano-1,3-diol (propan1-3OL), dietilenenglicol (DEG) y trietilenenglicol (TEG) (determinada mediante el ensayo de velo de vidrio).
- 50 La figura 14 muestra: La fuerza de unión interna en función de la densidad en tableros de partículas preparados con una formulación de aglutinante prerreaccionado de xilosa/lisina 65/35.
- 55 La figura 15 muestra: La fuerza de unión interna en función de la densidad en tableros de partículas preparados con una formulación de aglutinante prerreaccionado de glucosa/fructosa/lisina 32,5/32,5/35.
- 60 La composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención supera de manera ventajosa una variedad de inconvenientes conocidos de los aglutinantes a base de carbohidratos comunes. En particular, las realizaciones preferentes de la composición de aglutinante prerreaccionado se pueden almacenar o transportar durante un tiempo prolongado sin recristalización del componente de carbohidrato o gelificación, lo que haría inutilizable la composición de aglutinante. Asimismo, las realizaciones preferentes de la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención dan como resultado tiempos de curado mejorados, una fuerza de unión mejorada y un decoloración reducida, por ejemplo, de los productos de fibra resultantes. Al usar realizaciones preferentes de la composición de aglutinante prerreaccionado de la presente invención, se pueden obtener productos que contienen fibras o partículas con un contenido reducido de componentes de carbohidrato no reaccionados, de modo que son más estables frente a la degradación microbiana.

La presente invención se ilustrará adicionalmente en los siguientes ejemplos, sin limitarse a ellos.

Ejemplo 1: Procedimiento general para ensayar la velocidad de curado

La reacción de Maillard se desarrolla en tres etapas principales:

1. Formación del intermedio de Amadori (antes de que la absorbancia comience a aumentar)
2. Polimerización (aumenta la absorbancia)
3. Reticulación (disminuye la absorbancia)

5

La etapa de reticulación de la reacción de Maillard hace que el aglutinante sea cada vez menos soluble, por tanto, la absorbancia disminuye.

10 Cincuenta (50) μl de muestras de aglutinantes que se van a comparar (con los mismos sólidos, generalmente un 20-30 % para mantener una SG similar) se disponen moteadas en una tira de papel de filtro GFA y se colocan en un horno a una temperatura establecida (generalmente, 140 °C) durante 2 minutos y luego se retiran; este proceso de calentamiento se repite durante 3 minutos, 4 minutos, 5 minutos y así sucesivamente. A continuación se recortan las muestras moteadas y se deja que cada muestra se lixivie en un vaso de precipitados de 50 g de agua en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos. Se analizan después los 50 g de agua lixiviada en un fotómetro midiendo la absorbancia a 470 nm (A_{470}), que se registra tal como se muestra en la figura 1. El aumento gradual de la absorbancia representa la etapa inicial de la reacción de curado en donde se produce el pardeamiento, pero en donde los productos son todavía solubles en agua; el pico de absorbancia representa el punto de inflexión en el que la polimerización tiene prioridad sobre el pardeamiento y el aglutinante comienza a hacerse insoluble en agua. Como se puede observar en la figura 1, a 110 °C un aglutinante de glucosa/HMDA 80/20 no alcanza el punto de polimerización; sí lo hace, sin embargo, a 120 °C y temperaturas superiores. Los aglutinantes de curado rápido tienen picos de A_{470} más bajos debido a que la polimerización se produce muy pronto en la reacción, lo que da como resultado un menor pardeamiento en un momento dado. En general, la velocidad de curado viene determinada por la rapidez con la que un aglutinante determinado alcanza su valor inicial (A_{470} máximo) y de lo bajo que es el valor inicial.

25 Ejemplo 2: Comparación de composiciones de aglutinantes prerreaccionados de lisina/dextrosa +/- trietanolamina frente a HMDA/dextrosa

30 De los 23 aminoácidos naturales, la lisina es la más similar en estructura a la HMDA en el sentido de que la lisina es una diamina, es decir, un poliaminoácido, con una longitud de cadena de 5 átomos de carbono que separan los dos grupos amino, mientras que la HMDA es una poliamina que tiene una longitud de cadena de 6 átomos de carbono que separan los dos grupos amino. Sin embargo, a diferencia de la HMDA, en la que ambos grupos amina terminales parecen estar completamente desprotonados durante las condiciones de curado, la molécula de lisina requiere un entorno de pH alto para alcanzar el mismo nivel de reactividad de amina, presumiblemente debido a la protonación del grupo α -amino y/o el grupo ϵ -amino de la lisina por el grupo α -carboxilo (creando así un zwitterión). Se puede conseguir un entorno de pH de este tipo, por ejemplo, añadiendo HMDA como reticulante a una composición de aglutinante prerreaccionado de lisina/dextrosa, tal como se describe anteriormente, para tamponar la composición a un pH adecuadamente alto. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la presencia de un grupo α -carboxilo en un componente de poliaminoácido, aunque quizás vaya en detrimento de la reactividad inicial del grupo amino, puede ser beneficiosa (es decir, puede promover) y participar en los procesos de esterificación que se producen aguas abajo de la reacción de Maillard. También se esperaría que tales procesos de esterificación liberaran el grupo α -amino y/o el grupo ϵ -amino de la lisina, permitiendo así que ambos grupos amino participen en la química de Maillard con un aumento concomitante de la velocidad de curado, la fuerza de unión en húmedo y/o la fuerza de unión en seco.

45 Con el fin de identificar alternativas a la HMDA para aumentar el pH de las composiciones de aglutinantes prerreaccionados y, por lo tanto, desprotonar por completo ambos grupos amino de la molécula de lisina, se añadieron hidróxidos metálicos tales como hidróxido de calcio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio a la formulación de aglutinante para aumentar el pH. Aunque las formulaciones resultantes se pardearon mucho más rápido que las correspondientes formulaciones iniciales de pH más bajo, indicando así una reacción inicial de Maillard más rápida, tras el curado en el horno a 140 °C no se produjo polimerización. Esto probablemente se debió al mayor contenido iónico del aglutinante impartido por los hidróxidos metálicos, lo que conllevó la formación de sales con algunos de los productos de la reacción de Maillard (MRP), es decir, con ácidos orgánicos tales como el ácido acético y el ácido fórmico que son intermedios de Maillard conocidos. Basándose en los resultados obtenidos con hidróxidos metálicos, se contemplaron bases orgánicas de tipo Lewis/Lowry, que se esperaba que aumentaran el pH de la formulación al tiempo que impartían propiedades iónicas mínimas al aglutinante y eliminaban la formación de acetatos/formiatos metálicos. Como ejemplo no limitante, representativo, se encontró que la inclusión de trietanolamina (TEA) mejora la velocidad de curado; como tal, se espera que se puedan usar otras bases de Lewis/Lowry para ajustar, es decir, aumentar, el pH de las composiciones de aglutinantes prerreaccionados que contienen poliaminoácidos de la presente invención.

60 Preparación de los aglutinantes

65 Todas las formulaciones de aglutinante que contienen lisina se prepararon llevándolas hasta un 70 % de sólidos y haciéndolas reaccionar previamente a 60 °C durante 30 minutos; esto se efectuó para garantizar que las etapas tempranas de la reacción de Maillard se llevaran a cabo antes del curado. Después, las formulaciones se diluyeron hasta un 35 % de sólidos de aglutinante, formulaciones que se usaron luego para los ensayos posteriores de curado y fuerza de unión. Las formulaciones que contenían HMDA se llevaron hasta un 35 % de sólidos al inicio y se hicieron

reaccionar previamente durante 30 minutos para evitar cualquier gelificación que ocurre normalmente con un 70 % de sólidos. No se observó gelificación en ninguna de las condiciones usando cualquier aglutinante que contiene lisina.

Ensayo de la velocidad de curado

5

Se prepararon las siguientes formulaciones para los ensayos de velocidad de curado; Los aglutinantes de lisina con un 70 % de sólidos se diluyeron hasta un 35 % de sólidos después de una prerreacción de 30 minutos a 60 °C:

Cálculos para las velocidades de curado											
Número de muestra	Descripción de la muestra	Proporción Glu/Fru	Proporción Lisina/HMDA	Proporción TEA	Sólidos	Peso del lote	Sólidos totales	Azúcares totales	Lisina total/HMDA	TEA total	
1	HMDA 90/10	90,00 %	10,00 %	0,00 %	35,00 %	20	7	6,3	0,7	0	
2	HMDA 85/15	85,00 %	15,00 %	0,00 %	35,00 %	20	7	5,95	1,05	0	
3	HMDA 80/20	80,00 %	20,00 %	0,00 %	35,00 %	20	7	5,6	1,4	0	
4	Lisina 60/40	60,00 %	40,00 %	0,00 %	70,00 %	20	14	8,4	5,6	0	
5	Lisina 70/30	70,00 %	30,00 %	0,00 %	70,00 %	20	14	9,8	4,2	0	
6	Lisina 9 % TEA	63,60 %	27,30 %	9,10 %	70,00 %	20	14	8,904	3,822	1,274	
7	Lisina 17 % TEA	58,30 %	25,00 %	16,70 %	70,00 %	20	14	8,162	3,5	2,338	
8	Lisina 23 % TEA	53,80 %	23,10 %	23,10 %	70,00 %	20	14	7,532	3,234	3,234	

Pesos reales usados						
Número de muestra	Muestra	Glucosa al 90,9 % de pureza	Fructosa al 100 % de pureza	Lisina al 98 %/HMDA al 70 % de pureza	TEA al 100 % de pureza	Agua
1	HMDA 90/10	3,47	3,15	1,00	0,00	12,38
2	HMDA 85/15	3,27	2,98	1,50	0,00	12,25
3	HMDA 80/20	3,08	2,80	2,00	0,00	12,12
4	Lisina 60/40	4,62	4,20	5,71	0,00	5,47
5	Lisina 70/30	5,39	4,90	4,29	0,00	5,42
6	Lisina 9 % TEA	4,90	4,45	3,90	1,27	5,48
7	Lisina 17 % TEA	4,49	4,08	3,57	2,34	5,52
8	Lisina 23 % TEA	4,14	3,77	3,30	3,23	5,56

10

Notas:

- Después de la dilución al 35 % de sólidos, se llevó a cabo un ensayo de los sólidos y se registraron los resultados.
- Con alícuotas de 85 µl de las formulaciones 3, 4, 5, 6, 7 y 8 al 35 % se dispusieron moteadas en múltiples papeles de microfiltro de vidrio según el método estándar y se curaron en un horno a 120 °C durante períodos de tiempo variables.
- Después, se analizaron las muestras de papel de microfiltro de vidrio según el método estándar y se registraron los resultados.
- Se repitió lo anterior usando las formulaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 7 a una temperatura de curado en horno de 140 °C.

20

Ensayo de fuerza de unión

Se prepararon las siguientes formulaciones para los ensayos de fuerza de unión; Los aglutinantes de lisina y HMDA/glicina con un 70 % de sólidos se diluyeron hasta un 35 % de sólidos después de una prerreacción de 30 minutos a 60 °C:

25

Cálculos para la fuerza de unión										
Número de muestra	Descripción de la muestra	Proporción Glic/Fru	Proporción Lisina/HMDA	Proporción TEA/Glicina	Sólidos	Peso del lote	Sólidos totales	Azúcares totales	Amina total	TEA total
1	HMDA 80/20	80,00 %	20,00 %	0,00 %	35,00 %	50	17,5	14	3,5	0
2	Lisina 70/30	70,00 %	30,00 %	0,00 %	70,00 %	50	35	24,5	10,5	0
3	Lisina 70/30 17 % TEA	58,30 %	25,00 %	17,30 %	70,00 %	50	35	20,405	8,75	6,055
4	HMDA/glicina	80,00 %	10,00 %	10,00 %	70,00 %	50	35	28	3,5	3,5

Pesos reales usados						
Número de muestra	Descripción de la muestra	Glucosa al 90,8 % de pureza	Fructosa al 100 % de pureza	Lisina al 98 % HMDA al 70 % de pureza	TEA al 100 %, Glicina al 100 % de pureza	Agua
1	HMDA 80/20	7,70	7,00	5,00	0,00	30,30
2	Lisina 70/30	13,48	12,25	10,71	0,00	13,56
3	Lisina 70/30 17 % TEA	11,22	10,20	8,93	6,06	13,59
4	HMDA/glicina	15,40	14,00	5,00	3,50	12,10

Notas:

- 5 1. La preparación de huesos de concha se llevó a cabo de acuerdo con el método estándar con la excepción de que se usaron 77 g de aglutinante al 35 % en lugar de 60 g de aglutinante al 45 %, ya que esto daba una mejor consistencia del aglutinante con las formulaciones de prerreaccionados más espesas.
2. Se secaron 6 huesos de concha de cada formulación durante la noche en un desecador mientras que los otros 6 huesos de concha se desgastaron usando una solución de KOH a 50 °C durante la noche.
3. La fuerza de unión se midió utilizando el método de tracción estándar y se registraron los resultados.

10 Contenido de sólidos del aglutinante de lisina en una proporción de 70/30

Sólidos de la muestra	W1	W2	W3	Sólidos calcinados
70 % de sólidos	3,342	4.	3,8546	49,2 %
70 % de sólidos	3,3489	4,4618	3,8992	49,4 %
35 % de sólidos	3,3347	4,3281	3,577	24,4 %
35 % de sólidos	3,3017	4,2431	3,5307	24,3 %

Basándose en los resultados:

- 15 1. Los aglutinantes a base de lisina producen unos sólidos finales similares a los de los aglutinantes a base de HMDA.
2. La figura 2 muestra que un aglutinante a base de lisina (60/40 y 70/30) sin trietanolamina no se cura por completo a 120 °C, pero a los 4 minutos sí muestra signos de reticulación.
- 20 3. La adición de un 9 % de trietanolamina permite curar un aglutinante a base de lisina; un 17 % de trietanolamina proporciona el curado más rápido, similar al de un aglutinante a base de HMDA, mientras que un 23 % de trietanolamina proporciona la velocidad de curado más lenta.
4. Sin desear quedarse ligado a teoría alguna, una cantidad óptima de trietanolamina parece ser de entre el 9 % y el 23 %.
- 25 5. La figura 3 muestra que a 140 °C ambas formulaciones basadas en lisina sin trietanolamina se reticulan y se curan por completo; la formulación 70/30 se cura más rápido que la formulación 60/40.
6. Un aglutinante a base de lisina 70/30 proporciona una fuerza de unión en seco ligeramente mayor y una fuerza de unión en húmedo casi 3 veces mayor que un aglutinante a base de HMDA (figura 4).
7. La adición de un 17 % de trietanolamina a un aglutinante a base de lisina 70/30 reduce tanto la fuerza de unión en seco como la fuerza de unión en húmedo; sin embargo, la fuerza de unión en húmedo es aún mayor que la de un aglutinante a base de HMDA.
- 30 8. La adición de glicina a la formulación del aglutinante a base de HMDA aumenta ligeramente la fuerza de unión en seco y la fuerza de unión en húmedo casi se duplica (figura 4).

Ejemplo 3: La comparación de las velocidades de curado a 130 °C para aglutinantes prerreaccionados de glucosa/lisina 70/30: Variación de la velocidad de curado en función del tiempo de prerreacción (reflujo) y efecto de la prerreacción sobre la fuerza de unión

5 Preparación de los aglutinantes

El aglutinante de lisina se preparó en una proporción de glucosa/lisina de 70/30 (p/p) con un 70 % de sólidos iniciales en un matraz de fondo redondo de 2 litros con un condensador de agua conectado y una trampa de agua y se colocó en un dispositivo Isomantle ajustado a 110 °C. La mezcla se calentó con agitación y se tomó una muestra inicial una vez que los componentes del aglutinante se hubieron disuelto y mezclado por completo a 60 °C. Tras un calentamiento adicional a -80 °C, el aglutinante experimentó una exotermia a 105 °C y produjo grandes cantidades de gas, el experimento se calentó continuamente y se mantuvo a una temperatura constante de 105 °C durante todo el proceso. Se tomaron muestras a las 1, 2 y 3 horas de la prerreacción que continuó en condiciones de reflujo, el aglutinante finalmente se volvió demasiado viscoso como para continuar la reacción al cabo de 200 minutos.

Ensayo

20 Se analizó la velocidad de curado de cada muestra, tal como se muestra en la figura 5, lo que demuestra un variación de la velocidad de curado durante el tiempo de prerreacción. Específicamente, en la figura 5 se demuestra una clara mejora de la velocidad de curado del aglutinante a medida que progresó la prerreacción (es decir, en función del tiempo de prerreacción o, en este caso, el tiempo de reflujo).

25 También se analizó el pH y la viscosidad de cada muestra (muestra diluida al 37,5 % de sólidos) utilizando los métodos Ecore convencionales, y los resultados se muestran a continuación:

Tiempo de prerreacción	Viscosidad al 37,5 % de sólidos (cP)	pH
0 min	8,22	8,91
1 hora	9,99	4,78
2 horas	16	4,52
3 horas	38,8	4,42

30 Los resultados anteriores muestran: i) una caída del pH durante la prerreacción que indica una reacción entre un grupo amino de la lisina con una molécula de glucosa, y ii) un aumento de la viscosidad durante la prerreacción hasta que el aglutinante se volvió demasiado viscoso como para continuar el experimento.

35 La muestra tomada a 1 hora se ensayó para determinar su fuerza de unión y se comparó con el aglutinante de lisina inicial y un equivalente de HMDA, todos con la misma LOI de velo, usando el ensayo de velo Ecore convencional. Los resultados del ensayo, que se muestran en la figura 6, muestran el efecto de la prerreacción sobre la fuerza de unión. Específicamente, en la figura 6 se muestra que, mientras que un aglutinante de lisina no prerreaccionado tiene malas propiedades de fuerza de unión, después de 1 hora de reflujo las propiedades de fuerza de unión se triplican y superan las del aglutinante de glucosa/HMDA convencional.

Basándose en los resultados:

- 40 1. La prerreacción del aglutinante de lisina mejora la velocidad de curado pero también aumenta la viscosidad del aglutinante debido posiblemente a una mayor reticulación de los componentes.
- 45 2. La prerreacción del aglutinante de lisina mejora en gran medida la fuerza de unión, esto podría deberse a un mayor grado de reticulación o a la formación de una cadaverina (diamina) más reactiva formada durante la descarboxilación de la lisina.
- 45 3. Es probable que la producción de grandes cantidades de gas durante la prerreacción sea de dióxido de carbono (CO_2) causada por la descarboxilación de la molécula de lisina durante la reacción de Maillard.

Ejemplo 4: Prerreacción del aglutinante de glucosa/lisina 70/30: Confirmación de la evolución de CO_2 , determinación de la tasa de producción de CO_2 y medición del aumento de la viscosidad durante el proceso de prerreacción

Preparación de los aglutinantes

55 El aglutinante de lisina se preparó en una proporción de glucosa/lisina de 70/30 (p/p) con un 70 % de sólidos iniciales en un matraz de fondo redondo de 2 litros con un condensador de agua conectado y una trampa de agua llena de agua de cal y canalizada hacia un caudalímetro de gas; el matraz de fondo redondo se colocó en un dispositivo Isomantle ajustado a 110 °C. La mezcla se calentó con agitación y se tomó una muestra inicial una vez que los

componentes del aglutinante se hubieron disuelto y mezclado por completo a 60 °C. Tras un calentamiento adicional a -80 °C, el aglutinante experimentó una exotermia a 105 °C y produjo grandes cantidades de gas; el experimento se calentó continuamente y se mantuvo a una temperatura constante de 105 °C durante todo el proceso. Se tomaron muestras a intervalos regulares hasta 210 minutos; el aglutinante finalmente se volvió demasiado viscoso como para continuar la reacción al cabo de 220 minutos.

Ensayo

Se analizó el pH y la viscosidad de cada muestra (muestra diluida al 37,5 % de sólidos) utilizando los métodos Ecosé convencionales y los resultados se muestran a continuación:

Tiempo de prerreacción	pH	Viscosidad al 37,5 % DE sólidos (Cp)
0	9,06	8
30	5,12	9
60	4,66	10
90	4,48	13
120	4,41	18
150	4,34	21
180	4,35	42
210	4,31	118

Los resultados anteriores muestran: i) una caída del pH durante la prerreacción que indica una reacción entre un grupo amino de la lisina con una molécula de glucosa, y ii) un aumento de la viscosidad durante la prerreacción, más drásticamente cerca del final de la prerreacción, hasta que el aglutinante se volvió demasiado viscoso como para continuar el experimento.

La figura 7 muestra que se produjo un gran volumen de gas durante todo el experimento de prerreacción; la trampa de agua llena de agua de cal se volvió lechosa durante la producción del gas, confirmando así el CO₂ como el gas que se produce. En total se produjeron 4,6 litros de CO₂.

Basándose en los resultados:

Los datos, combinados con los datos del ejemplo 3, muestran que la velocidad de curado/aumento de la fuerza de unión coincide con la producción de CO₂ en el aglutinante de prerreacción. Esto es interesante porque una prerreacción realizada con HMDA a refluo no produce CO₂ y no mejora la velocidad de curado. Por lo tanto, esto muestra un posible mecanismo en el que la prerreacción funciona potencialmente descarboxilando la molécula de lisina en la diamina cadaverina, mucho más rápida, en condiciones de Maillard.

Ejemplo 5: Comparación de las velocidades de curado a 130 °C para aglutinantes prerreaccionados de xilosa/lisina 65/35 en función del tiempo

Se sometieron formulaciones de aglutinante de xilosa/lisina 65/35 a condiciones de prerreacción, que incluían el calentamiento inicial de las formulaciones al 70 % de sólidos hasta 80 °C, momento en el que se observó que las formulaciones (mezclas) eran exotérmicas a ~105 °C, ya que la mayoría del dióxido de carbono (CO₂) burbujeaba. El análisis de tales mezclas antes del calentamiento y 5 minutos después de la exotermia indicó que toda la xilosa había reaccionado en los primeros 5 minutos. Después de 5 minutos, la pérdida de agua/CO₂ proporcionó una formulación (mezcla) con ~ 90 % de sólidos iniciales (basado en el peso), momento en el cual las formulaciones de aglutinante se enfriaron a 40 °C y se dejó que continuaran la prerreacción a una temperatura más baja durante un periodo de varias horas (véase la figura 8). La curva de curado de la figura 8 indica que la lisina convencional, es decir, la formulación de aglutinante de xilosa/lisina 65/35 antes de la prerreacción, parece que se cura más rápido que las formulaciones de prerreaccionados. Sin embargo, la lisina convencional no se curó adecuadamente y, por lo tanto, no se puede utilizar como aglutinante, lo que indica una ventaja impartida por la preparación y el uso de una composición de aglutinante prerreaccionado tal como se describe en el presente documento.

Ejemplo 6: Comparación de las velocidades de curado a 160 °C para aglutinantes prerreaccionados a base de lisina pura frente a aglutinantes prerreaccionados a base de lisina impura (bruta)

Tal como se muestra en la figura 9, se obtuvieron velocidades de curado prácticamente idénticas a partir de aglutinantes prerreaccionados a base de lisina pura frente a aglutinantes prerreaccionados a base de lisina impura (bruta).

Ejemplo 7: Comparación de i) velocidades de curado para aglutinantes prerreaccionados a base de lisina que contienen un 30 % de glicerol en función de la concentración de lisina y ii) velocidades de curado y fuerzas de unión para aglutinantes prerreaccionados a base de lisina que contienen un 30 % de poliol como alternativa de glicerol

5 Mientras que un aglutinante de glucosa/lisina *per se* no proporciona una fuerza de unión y una velocidad de curado buenas, la adición, es decir, la inclusión, de uno o más compuestos de poliol en dicha formulación de aglutinante da como resultado una fuerza de unión y una velocidad de curado muy mejoradas (véanse la figura 10, la figura 11, la figura 12 y la figura 13).

10 Ejemplo 8: Preparación de tableros de partículas con formulaciones de aglutinante prerreaccionado que contiene lisina

Preparación de los aglutinantes

15 Aglutinante 1

1. El aglutinante de lisina se preparó en una proporción de xilosa/lisina de 65/35 (p/p) con un 70 % de sólidos iniciales (según la hoja de Excel a continuación) en un vaso de precipitados abierto de 2 litros y se colocó en una placa caliente ajustada a 300 °C.
- 20 2. El aglutinante se calentó continuamente durante aproximadamente 10 minutos mientras se agitaba para reducir la formación de espuma del gas CO₂ emitido, el contenido se pesó hasta que el aglutinante alcanzó el 90 % de sus sólidos iniciales, después se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de sellarlo en una botella y se dejó en un baño de agua ajustado a 40 °C durante 24 horas.
- 25 3. Después de 24 horas, el aglutinante se diluyó hasta un 63 % de sólidos para proporcionar una viscosidad adecuada para la producción de tableros de partículas, los tableros se produjeron a 12 s/mm y 18 s/mm.
4. Se ensayó la fuerza de unión interna del tablero de 18 s/mm; no había ningún tablero comparativo de xilosa/lisina no prerreaccionado con el que comparar, ya que sin la prerreacción los tableros no se mantendrían unidos incluso después de curarlos durante 30 s/mm.

30 Aglutinante 2

5. El aglutinante de lisina se preparó en una proporción de 32,5/32,5/35 (p/p) de glucosa/fructosa/lisina con un 70 % de sólidos iniciales (según la hoja de Excel a continuación) en un vaso de precipitados abierto de 2 litros y se colocó en una placa caliente ajustada a 300 °C.
- 35 6. El aglutinante se calentó continuamente durante aproximadamente 10 minutos mientras se agitaba para reducir la formación de espuma del gas CO₂ emitido, el contenido se pesó hasta que el aglutinante alcanzó el 90 % de sus sólidos iniciales, después se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de sellarlo en una botella y se dejó en un baño de agua ajustado a 60 °C durante 48 horas.
7. Después de 48 horas, el aglutinante se diluyó hasta un 63 % de sólidos para proporcionar una viscosidad adecuada para la producción de tableros de partículas, los tableros se produjeron a 12 s/mm y 18 s/mm.
- 40 8. Se ensayó la fuerza de unión interna del tablero de 18 s/mm, no había ningún tablero comparativo de Glu/Fru/Lisina no prerreaccionado con el que comparar, ya que sin la prerreacción los tableros no se mantendrían unidos incluso después de curarlos durante 30 s/mm.

Pieza	Peso (g)	Espesor (mm)	Densidad (kg/m ³)	IB (N/mm ²)
1	16,07	10,05	639,602	0,193
3	16,58	9,90	669,899	0,248
5	17,18	9,95	690,653	0,301
8	16,36	9,85	664,365	0,282
11	17,12	9,95	688,241	0,316
15	17,06	9,90	689,293	0,267
22	17,21	9,80	702,449	0,297
24	17,21	10,05	684,975	

Pieza	Peso (g)	Espesor (mm)	Densidad (kg/m ³)	IB (N/mm ²)
1	17,52	9,80	715,102	0,310
3	16,86	9,75	691,692	0,339
5	16,24	9,75	666,256	0,300
8	17,12	9,65	709,637	0,361
11	15,39	9,65	637,927	0,259
15	16,32	9,65	676,477	0,337
22	15,17	9,65	628,808	0,285
24	15,63	9,75	641,231	0,263

La figura 14 muestra que el aglutinante de xilosa/lisina tiene un IB promedio de 0,23. La figura 15 muestra que el aglutinante de glucosa/fructosa/lisina tiene un IB promedio de 0,29. Ambas formulaciones sin prerreacción no producen tableros de partículas que se mantengan unidos incluso después de tiempos de curado más prolongados. Estos datos muestran que la prerreacción del aglutinante mejora la fuerza de unión de modo que se puede producir un tablero de partículas de resistencia razonable.

Ejemplo 9: Ensayo de velo de vidrio

10 1. MÉTODO DE ENSAYO

1.1. Preparación de los aglutinantes

- 15 1) Se lleva a cabo un ensayo convencional de sólidos durante 2 horas a 200 °C en la formulación o formulaciones de aglutinante que se van de ensayar.
 2) Usando un vaso de precipitados de vidrio y agua destilada, se pesa la cantidad requerida de los componentes del aglutinante para obtener los sólidos de cocción proyectados a 200 °C para lograr la LOI del velo de vidrio deseada (tal como se muestra a continuación).

Sólidos de cocción del aglutinante a la temperatura de curado deseada	LOI del velo proyectado
0,5 %	~3 %
1,0 %	~6 %
1,5 %	~9 %
2,0 %	~12 %
2,5 %	~15 %

- 20 3) Se vierte la solución aglutinante en la bandeja de inmersión del velo de vidrio; se requiere un mínimo de 300 g de solución de aglutinante para preparar 6 velos (3 para ensayos de resistencia en seco, 3 para ensayos de resistencia con desgaste a la intemperie).
 25 4) Los aglutinantes con menos sólidos (1,0 % de sólidos de cocción) muestran mejor los efectos de la tensión superficial, mientras que los aglutinantes con mayor contenido de sólidos (2,5 % de sólidos de cocción) muestran mejor las diferencias entre fuerzas de unión.

1.2. Preparación del velo de vidrio

- 30 1) Usando un rollo de velo de vidrio impregnado con PF (hay que asegurarse de que el extremo del rollo con la etiqueta R esté en el lado derecho), se cortan tiras de tamaño A4 de alto (297 mm) con un bisturí y una regla de 2 metros, asegurándose de que la orientación de cada tira sea perpendicular a la dirección de la máquina del rollo.
 35 2) Se introduce el lado derecho de cada tira en una guillotina y se corta en seis piezas de tamaño A4 de 297 mm x 210 mm; cada pieza debe etiquetarse según su posición relativa al lado derecho del rollo, es decir, R1, que es el primer velo desde la derecha, R2, R3, R4, R5 y R6, respectivamente.
 40 3) Se ajusta un horno de mufla a 530 °C
 4) Se ajusta la temperatura del horno Mathis a 200 °C, el tiempo de permanencia a 8 minutos y la velocidad del

- 5 ventilador a 700 rpm
- 5) Se colocan 9 velos de vidrio impregnados con PF de tamaño A4 precortados del mismo lote numerado R en el marco de calcinación del velo, 1 por estante. Cada velo debe estar alineado de tal manera que quede retirado unos pocos mm del borde de cada estante individual.
- 10 6) Se coloca el marco de calcinación del velo preparado en el horno de mufla durante 30 minutos a 530 °C, después se retira para enfriarlo durante otros 30 minutos.
- 15 7) Se retira primero el estante inferior del marco, asegurándose cuidadosamente de que el velo de vidrio tenga poco o ningún contacto con los bordes interiores del marco y se coloca sobre el escritorio.
- 15 8) Se toma una malla de teflón negra A4 y se tara su peso en una balanza de 2 decimales, se coloca esta malla de teflón encima del velo de vidrio/estante de acero retirado y se gira con cuidado boca abajo sobre la balanza de modo que la malla de teflón quede en la parte inferior y el estante de acero ahora se pueda retirar fácilmente desde arriba y se pueda colocar a un lado.
- 20 9) Se registra el peso del velo calcinado y no se tara la balanza.
- 20 10) Se retira la lámina/velo de teflón de la balanza y se sumerge con cuidado en la solución aglutinante en la bandeja de inmersión asegurando la saturación completa del velo.
- 25 11) Se retira y se gira la lámina/velo de teflón para eliminar el exceso de aglutinante (se puede usar un rollo azul para absorber el aglutinante dentro de los bordes de la malla)
- 25 12) Se pesa el velo repetidamente durante la etapa 11 hasta que el peso total del velo esté entre 13,8 g y 14,2 g. Se registra este peso.
- 30 13) Se coloca la malla/velo de teflón en el marco del horno Mathis y se cura durante 8 minutos a 200 °C.
Nota. El marco de acero del horno Mathis debe estar a 200 °C antes de colocar el velo en él; esto es para evitar que el horno se enfrie.
- 35 14) Se retira la malla/velo de teflón después de 8 minutos, se tara la balanza y se pesa únicamente el velo de vidrio curado, se registra el peso y se etiqueta el velo o se ensaya inmediatamente.
- 35 15) Se repiten las etapas anteriores hasta que se hayan preparado 6 velos para cada solución aglutinante, la bandeja de inmersión debe limpiarse y secarse antes de añadir una nueva formulación de aglutinante a la bandeja de inmersión.
- 40 **1.3. Desgaste del velo de vidrio**
- 45 1) Para velos de sulfato de amonio/citrato de amonio; se colocan los velos de vidrio curado en una cabina de humedad ajustada al 90 % de humedad y 50 °C, se retiran los velos después de 16 horas. Antes de cualquier ensayo testométrico, hay que asegurarse de que los velos se sequen en un horno a 140 °C, ya que la humedad afectará al ensayo.
- 50 2) Para velos de HMDA, estos se colocan en un baño maría durante 3 horas a 99 °C o en un autoclave, antes de llevar a cabo el ensayo hay que asegurarse de que los velos se sequen en un horno a 140 °C, ya que la humedad afectará al ensayo.
- 55 **1.4 Ensayo de velo de vidrio**
- 55 1) Usando la guillotina, se corta cada velo A4 primero en 2 piezas A5 y luego en 8 tiras, asegurándose que cada conjunto de 8 esté etiquetado apropiadamente.
- 55 2) Se conecta la celda de carga de 50 kg y las placas de tracción del velo de vidrio a la máquina testométrica y se asegura un espacio de 100 mm entre las placas usando una regla.
- 60 3) Se abre el método "Ensayo de tracción del velo de vidrio" y se selecciona "nuevo ensayo".
- 60 4) Hay que asegurarse de que cada muestra esté colocada verticalmente en las mordazas; dentro del área de sujeción de caucho y la fuerza se tara a cero. Se siguen las instrucciones en pantalla y se exportan los datos a un informe de Word cuando finaliza el ensayo.
- 65 5) El cálculo de la fuerza promedio y la LOI se basa en los datos recopilados.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un conjunto de materiales unidos mediante un aglutinante polimérico, que comprende las etapas de:
- (i) proporcionar un conjunto de materiales,
- (ii) proporcionar una composición de aglutinante prerreaccionado soluble en agua en un disolvente para obtener una solución o una dispersión, comprendiendo la composición de aglutinante prerreaccionado soluble en agua el producto o productos de reacción de
- (a) al menos un componente de carbohidrato, y
- (b) al menos un componente de poliaminoácido y opcionalmente
- (c) al menos una poliamina y/o al menos un poliol,
- en donde la composición de aglutinante prerreaccionado comprende al menos un prepolímero que tiene un peso molecular en el intervalo de 1 a 100 kDa,
- (iii) aplicar la solución o dispersión obtenida en la etapa (ii) al conjunto de materiales y
- (iv) aplicar energía al conjunto de materiales que contiene dicha solución o dispersión para curar la composición de aglutinante.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho al menos un prepolímero que tiene un peso molecular en el intervalo de 1 a 100 kDa está contenido en una cantidad del 2 % en peso o más, basado en el peso total de la composición de aglutinante.
3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición de aglutinante prerreaccionado comprende al menos un prepolímero que tiene un peso molecular en el intervalo de más de 80 a 100 kDa (prepolímero de alto peso molecular) en una cantidad del 0,2 % en peso o más, basado en el peso total de la composición de aglutinante.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición de aglutinante prerreaccionado comprende al menos un prepolímero que tiene un peso molecular en el intervalo de más de 10 a 80 kDa (prepolímero de peso molecular medio) en una cantidad del 0,3 % en peso o más, basado en el peso total de la composición de aglutinante.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición de aglutinante prerreaccionado comprende uno o más compuestos que tienen un peso molecular de 10 kDa o menos (compuestos de bajo peso molecular), y que son diferentes de (i) el al menos un componente de carbohidrato y (ii) el al menos un componente de poliaminoácido, especialmente en la que los compuestos de bajo peso molecular comprenden uno o más de un glicoaldehído, gliceraldehído, 2-oxopropanal, acetol, dihidroxiacetona, acetoína, butanodiona, etanal, glucosona, 1-desoxihexosulosa, 3-desoxihexosulosa, 3-desoxipentosulosa, 1,4-didesoxihexosulosa, gioxal, metilgioxal, diacetil y 5-(hidroximetil)furfural.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual una solución acuosa que contiene el 70 % en peso de dicha composición de aglutinante prerreaccionado tiene una viscosidad a 20 °C de como máximo 2000 cP según se ha medido usando un viscosímetro Brookfield de par LV, husillo de LV-63 a 60 rpm.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la viscosidad de una solución acuosa que contiene el 70 % en peso de dicha composición de aglutinante prerreaccionado no aumenta en más de 500 cP cuando se deja reposar a 20 °C durante 12 horas, según se ha medido usando un viscosímetro Brookfield de par LV, husillo de LV-63 a 60 rpm.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición de aglutinante prerreaccionado es capaz de reaccionar con un reticulante para proporcionar una o más melanoidinas como una composición insoluble en agua.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un componente de carbohidrato se selecciona entre el grupo que consiste en monosacáridos, disacáridos, polisacáridos o un producto de reacción de estos, en particular en donde el al menos un componente de carbohidrato se selecciona entre el grupo que consiste en azúcares reductores, ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, glucosa (dextrosa), manosa, galactosa, aloosa, altrosa, talosa, gulosa, idosa, fructosa, psicosa, sorbosa, dihidroxiacetona, sacarosa y tagatosa, así como mezclas de estas.
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un componente de poliaminoácido es un aminoácido que contiene al menos dos grupos amino primarios que son capaces de reaccionar con el al menos un componente de carbohidrato.

11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un componente de poliaminoácido comprende un ácido α,ω -diaminoalquilcarboxílico.
- 5 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un componente de poliaminoácido es lisina, una sal inorgánica de lisina, o una sal orgánica de lisina.
13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación en peso entre el componente de carbohidrato y el componente de poliaminoácido es de 0,5:1 a 30:1.
- 10 14. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa (ii) se añade un reticulante a dicha composición de aglutinante prerreaccionado.
- 15 15. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición de aglutinante prerreaccionado se ha envejecido durante al menos 24 horas antes de la aplicación de energía en la etapa (iv) al conjunto de materiales.
- 20 16. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, antes de la etapa de aplicación de la solución o dispersión obtenida en la etapa (ii) al conjunto de materiales, el conjunto de materiales está sustancialmente exento de aglutinante.
- 25 17. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el conjunto de materiales comprende un material seleccionado entre el grupo que consiste en fibras minerales, fibras de lana de escoria, fibras de lana de roca, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras cerámicas, fibras de metal, fibras de carbono, fibras de poliimida, fibras de poliéster, fibras de rayón, fibras celulósicas, carbón, arena, virutas de madera, serrín, pasta de madera, madera molida, astillas de madera, filamentos de madera, capas de madera, yute, lino, cáñamo, paja, chapas de madera, revestimientos, revestimientos de madera, partículas y materiales tejidos y no tejidos.

Comparación de Glucosa/Lisina/Poliol frente a Glucosa/HDMA a 110 °C

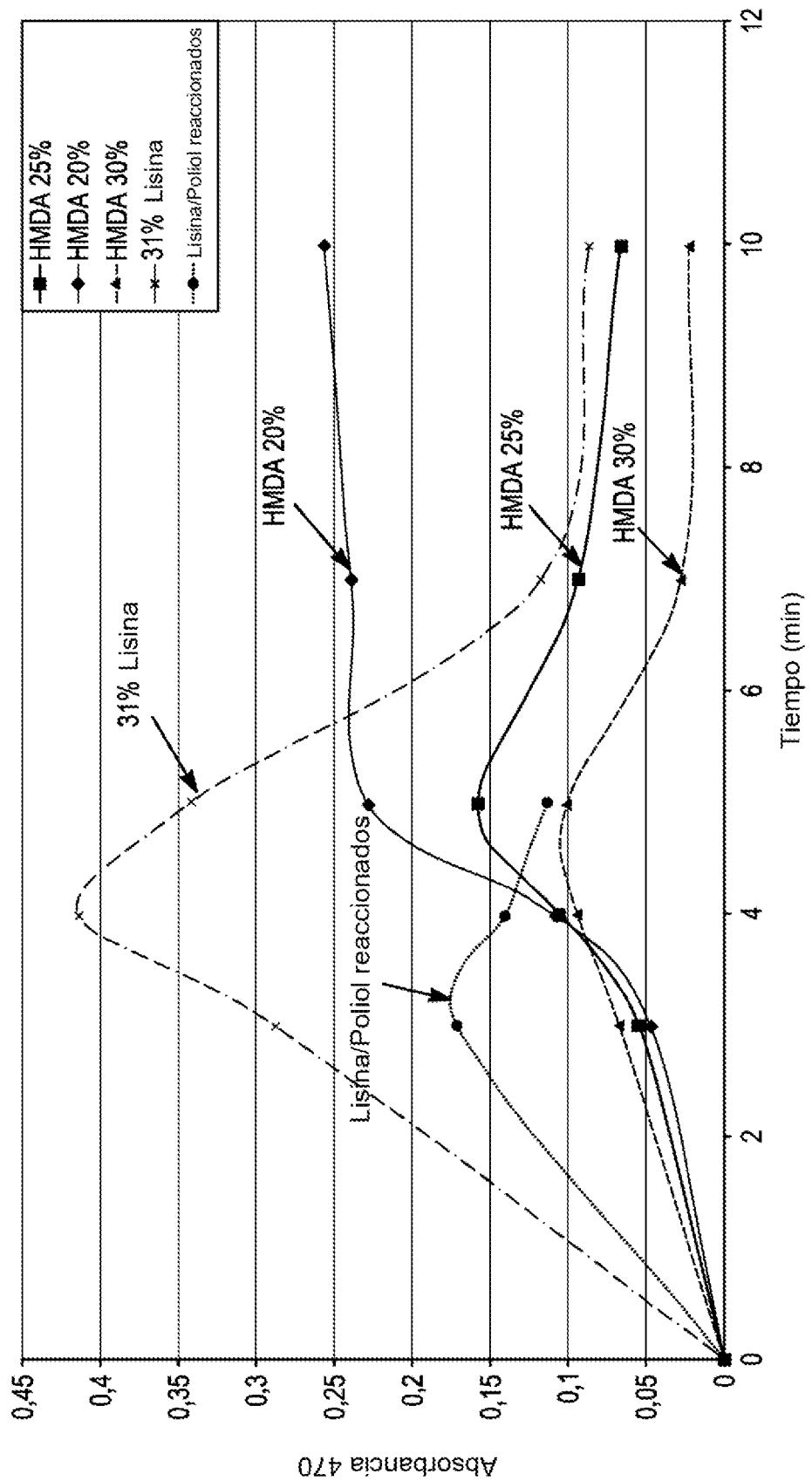


FIG. 1

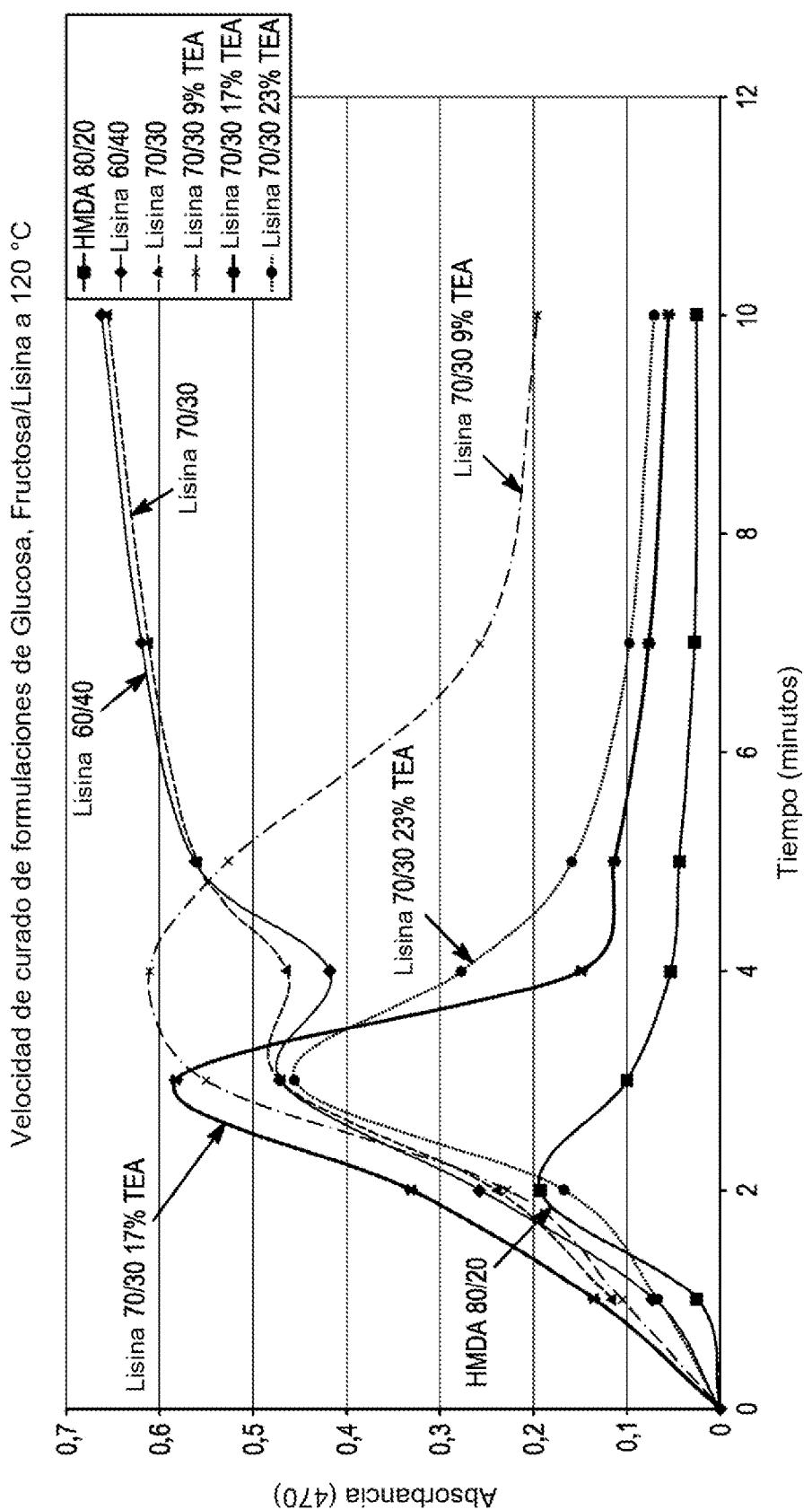


FIG. 2

Velocidad de curado de formulaciones de Glucosa, Fructosa/Lisina a 140 °C

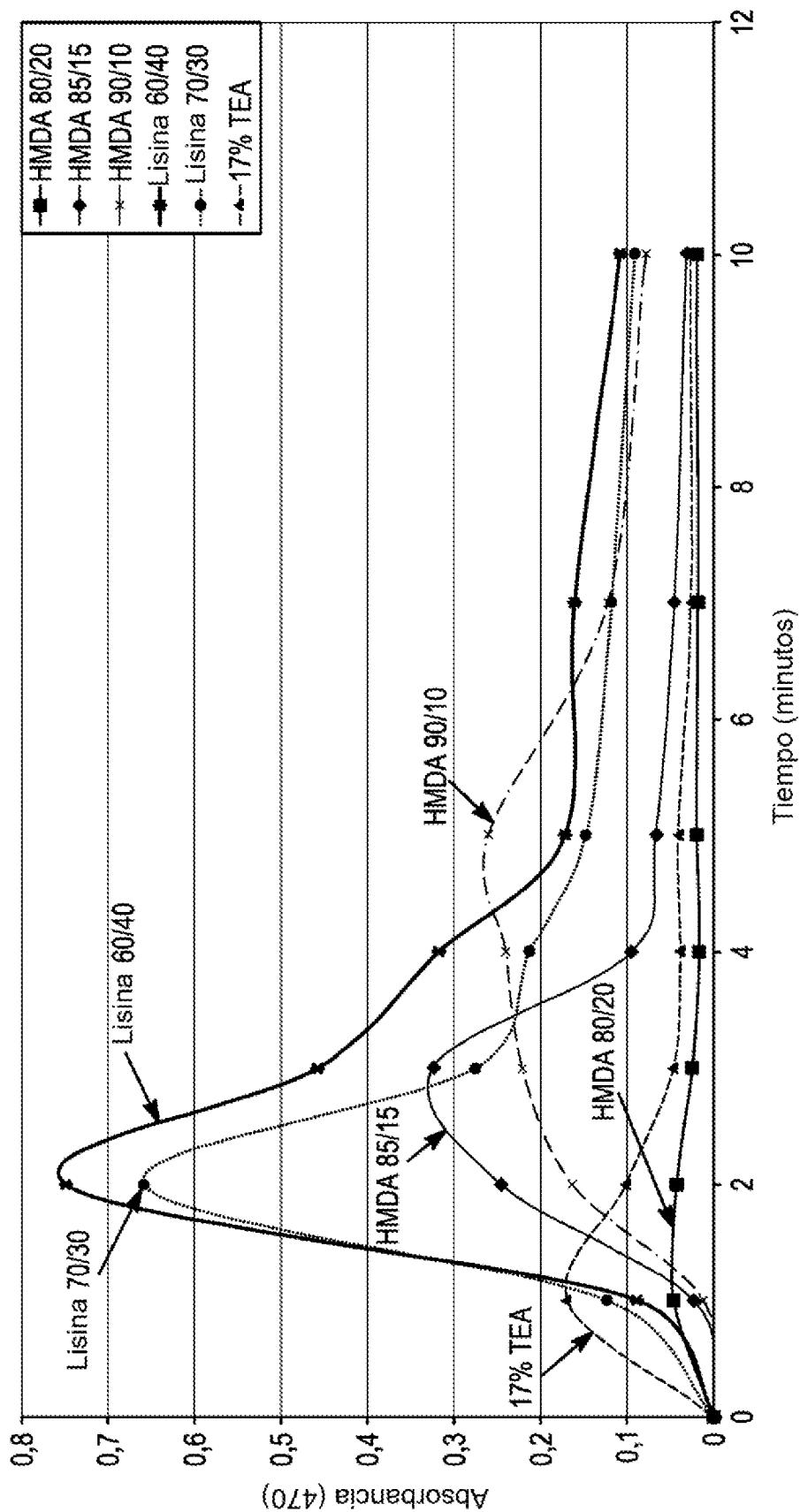


FIG. 3

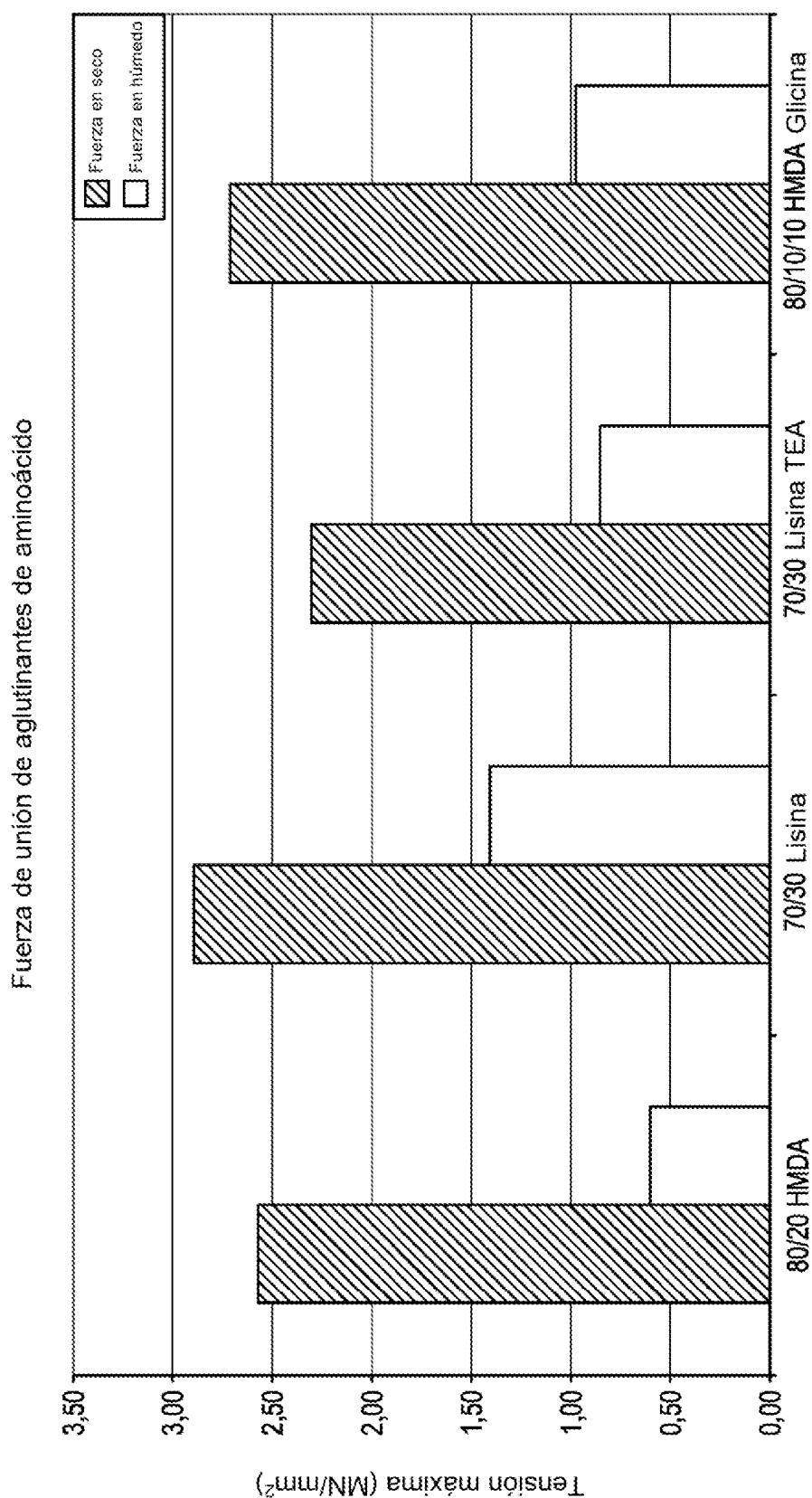


FIG. 4

Comparación de un aglutinante de lisina convencional calentado a refl ujo a una temperatura de curado de 130 °C

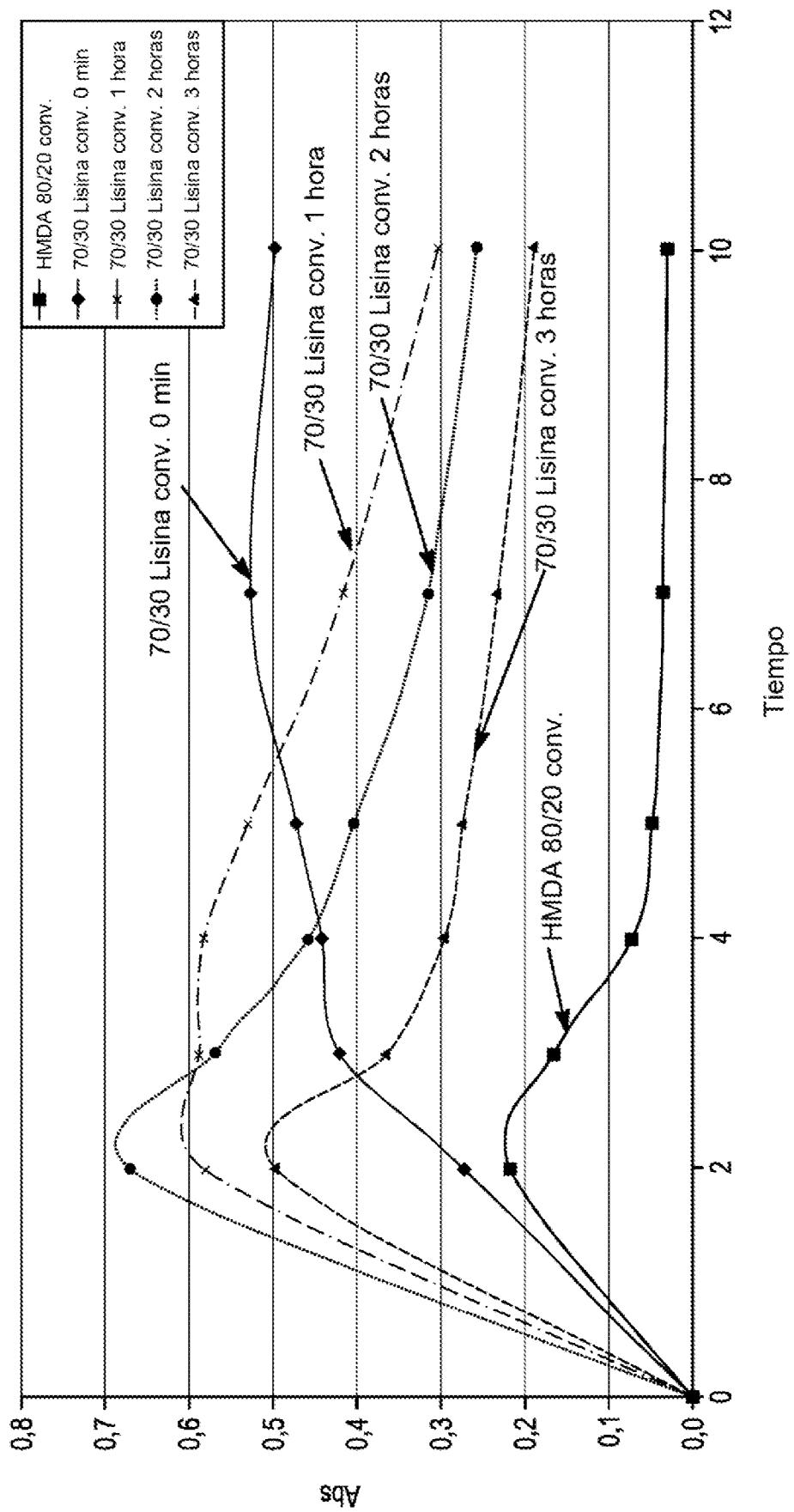


FIG. 5

Comparación de la fuerza de unión de la lisina
IC del 95 % para la media

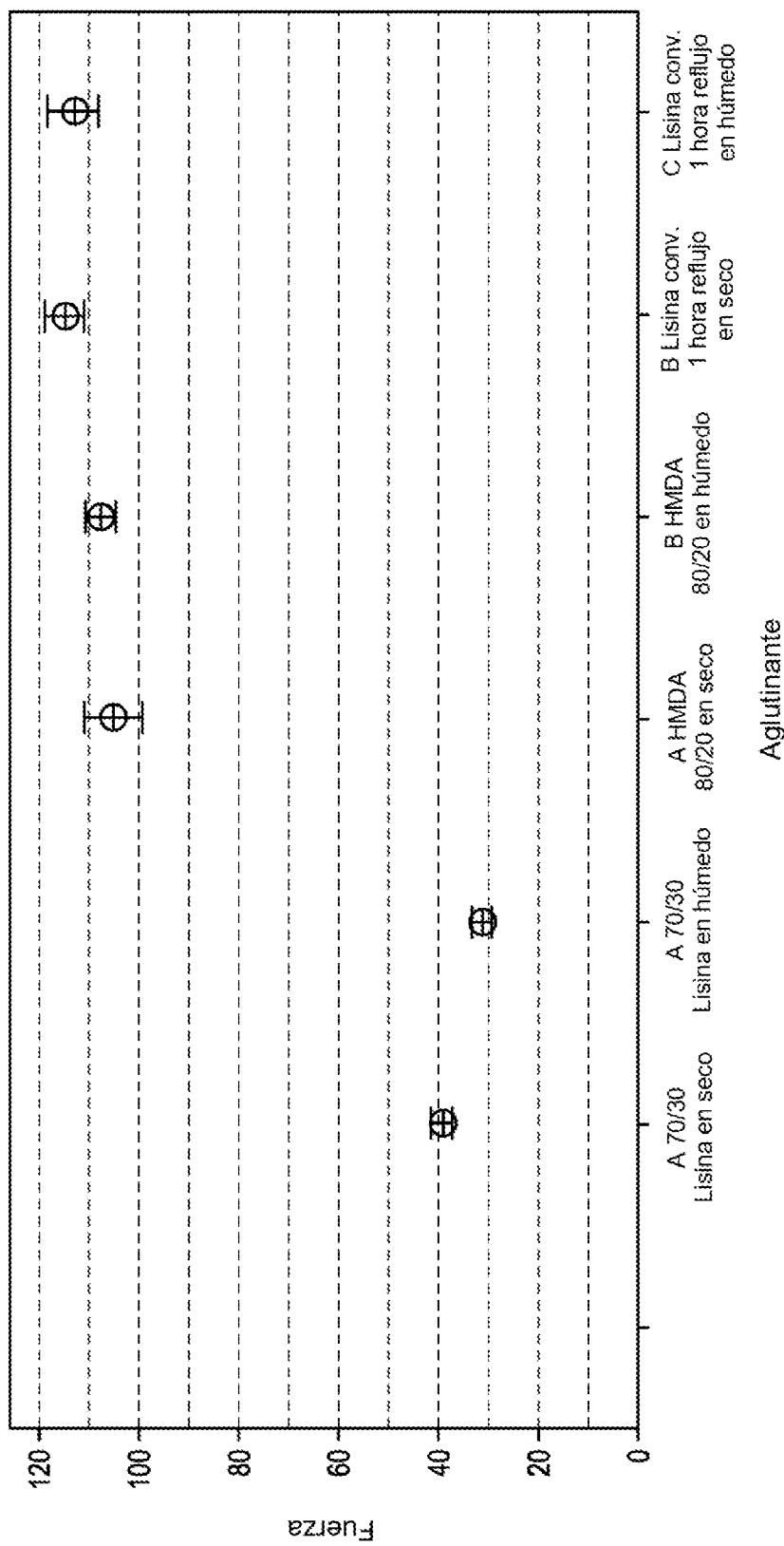


FIG. 6

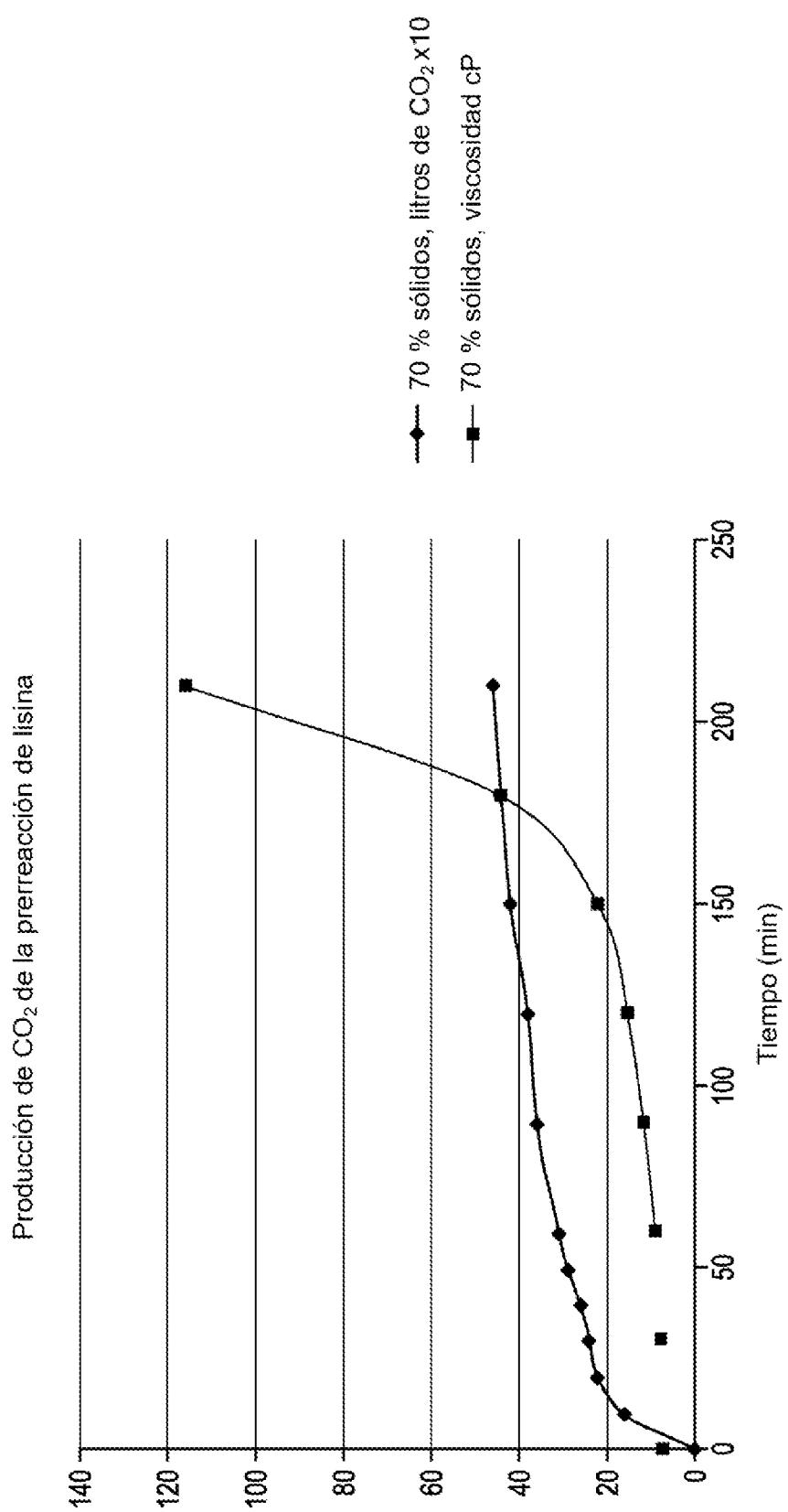


FIG. 7

Velocidad de curado de 65/35 Xilosa/Lisina prereaccionado

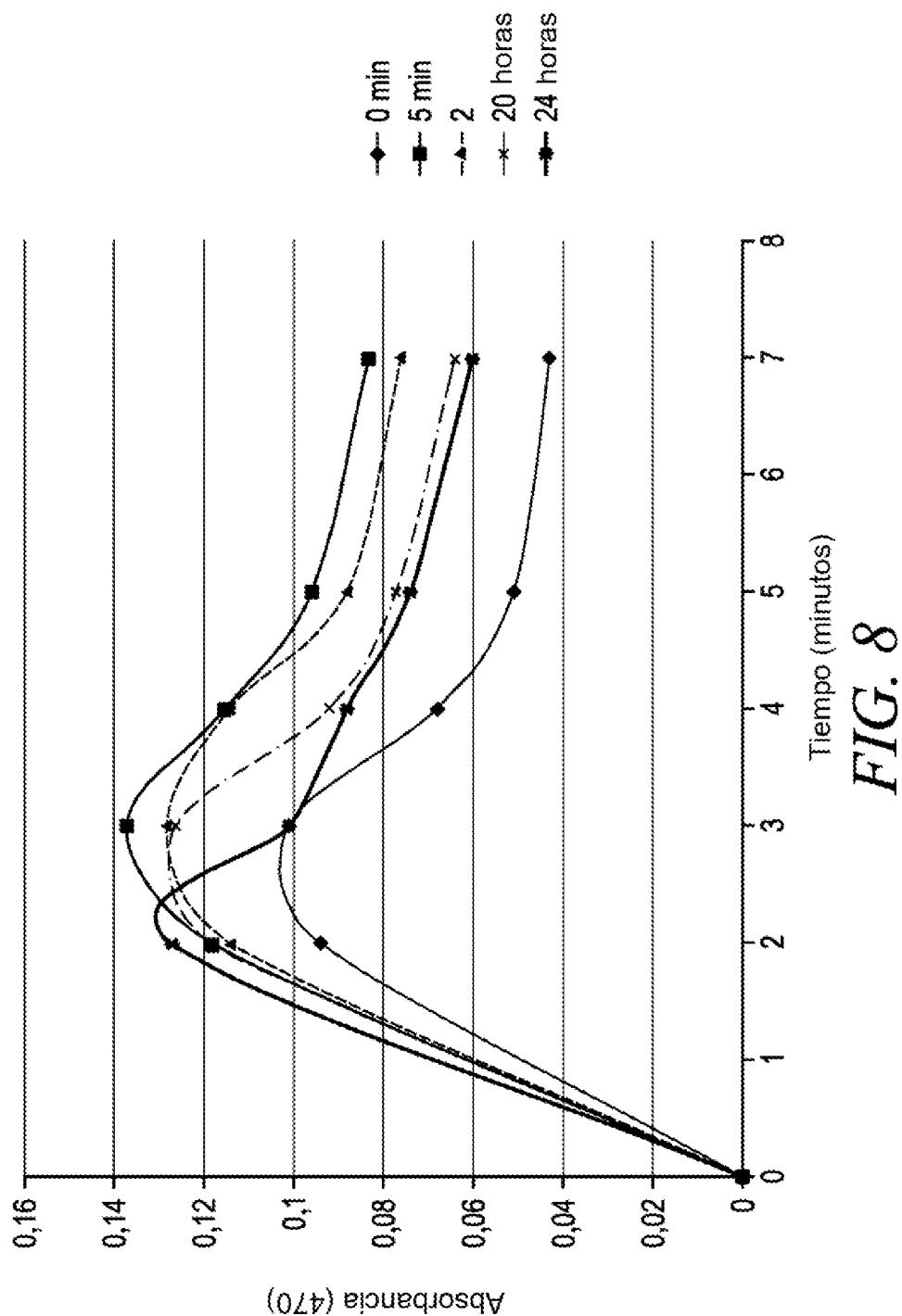


FIG. 8

Comparación de velocidades de curado de lisina pura e impura prereaccionada a 160 °C

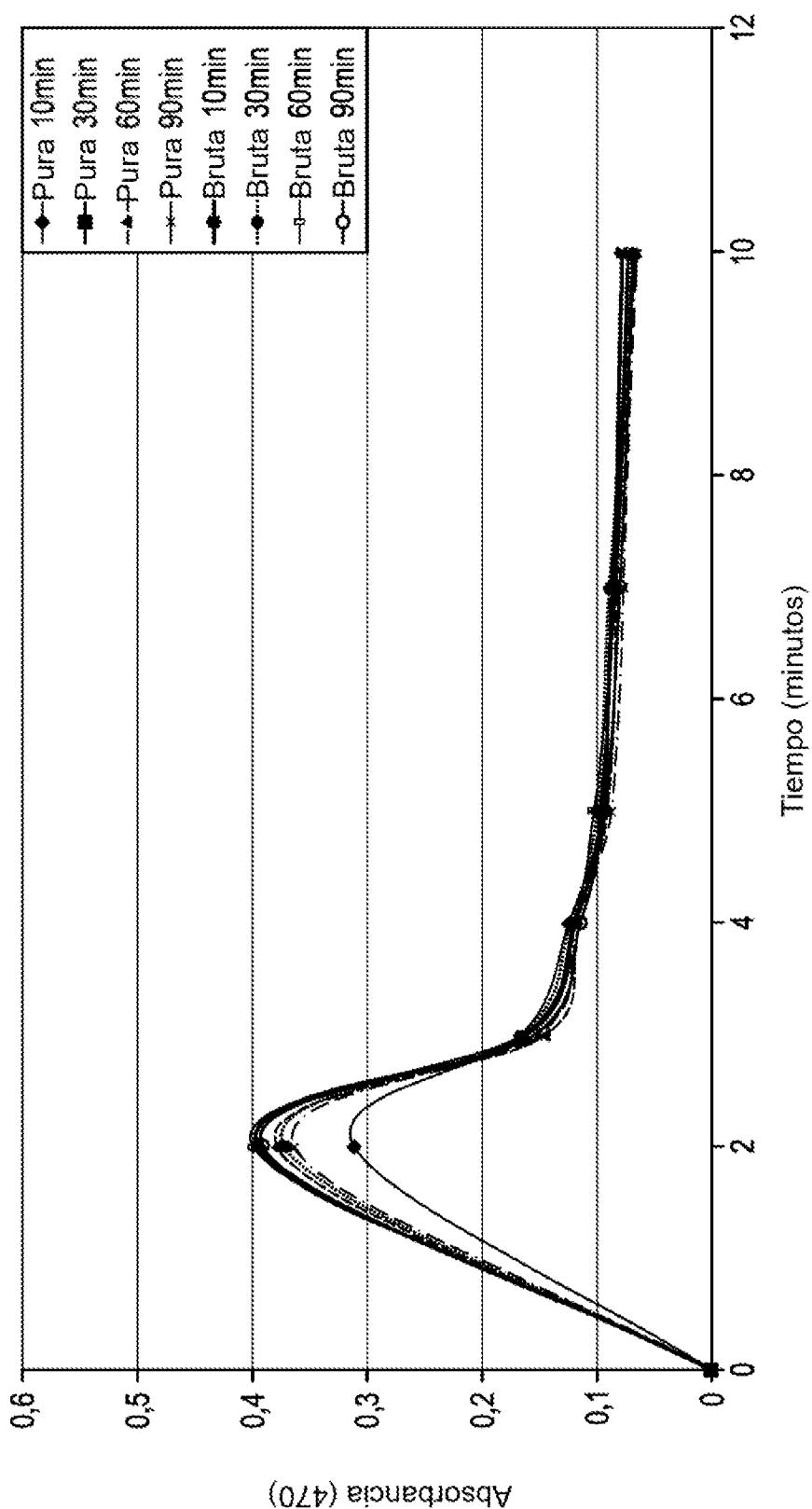


FIG. 9

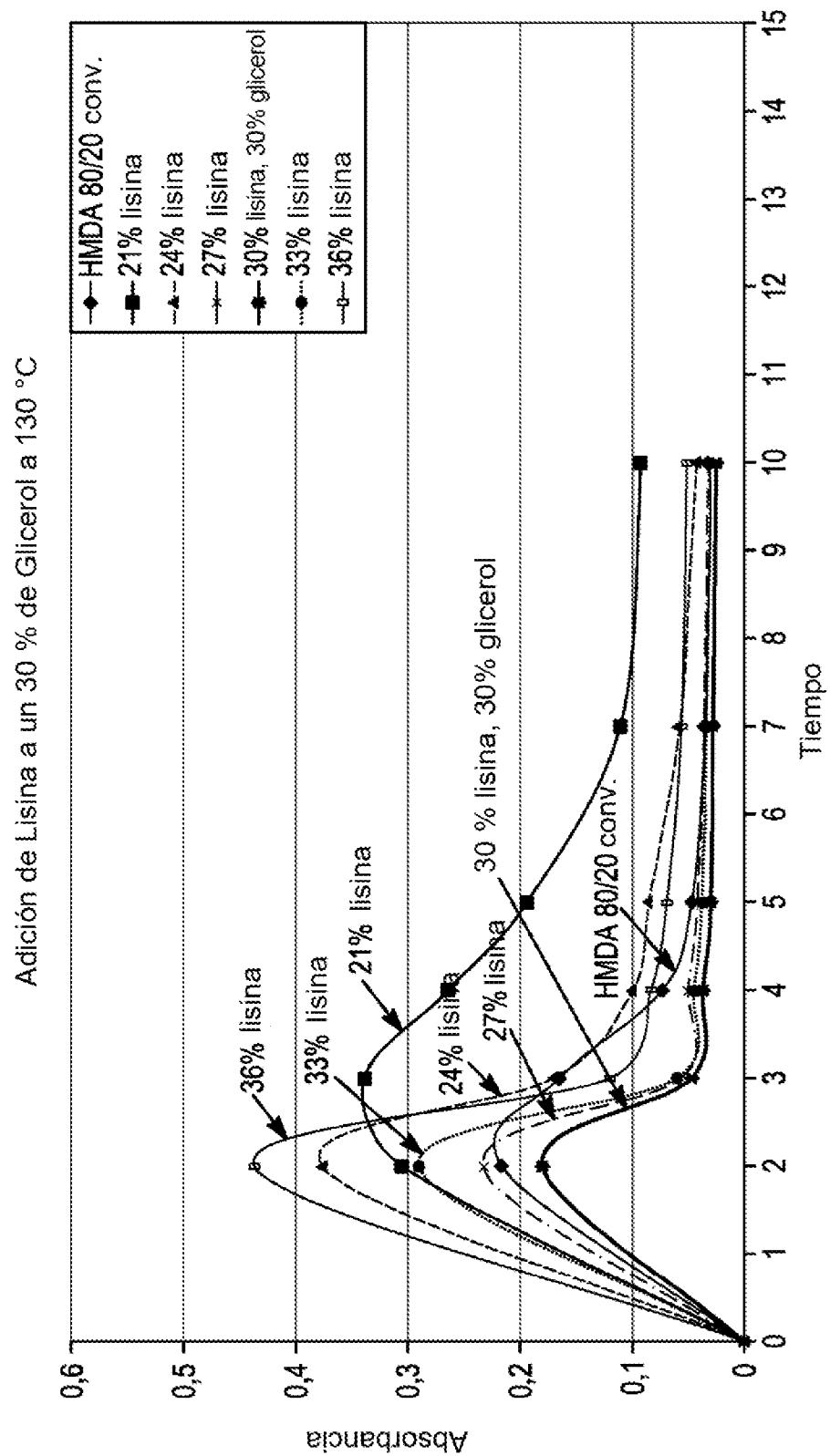


FIG. 10

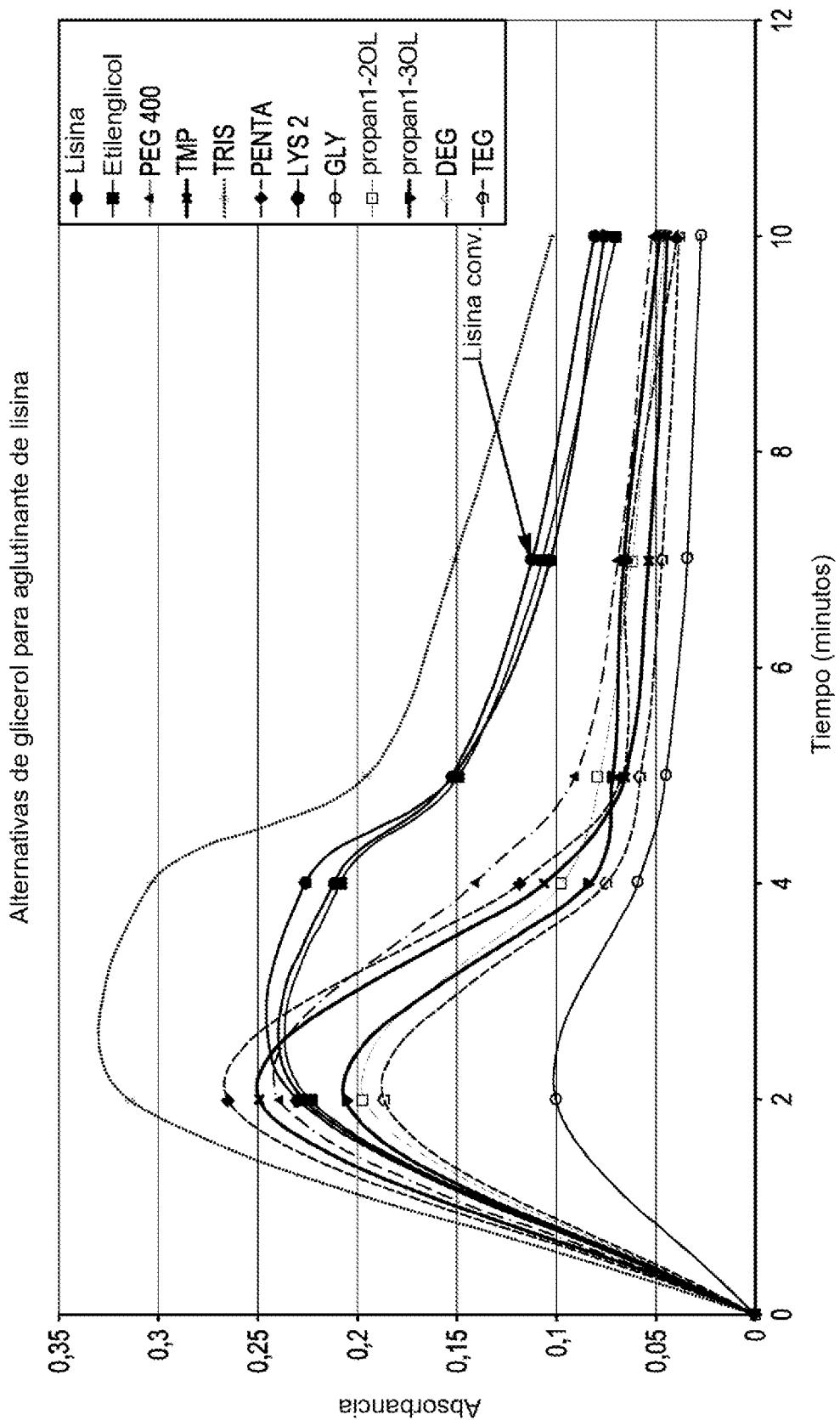


FIG. 11

Alternativas de glicerol
IC del 95 % para la media

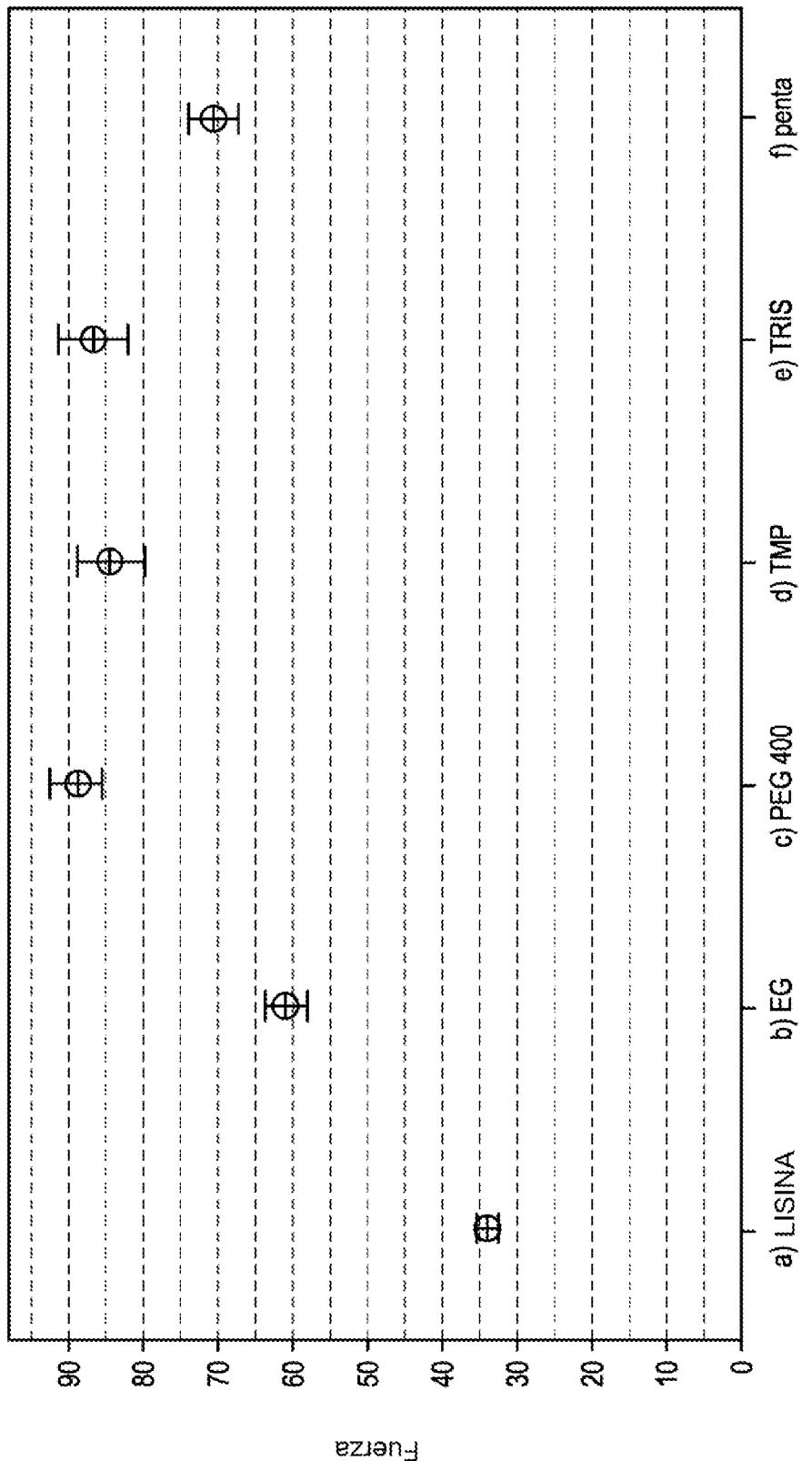


FIG. 12

Alternativas de glicerol
IC del 95 % para la media

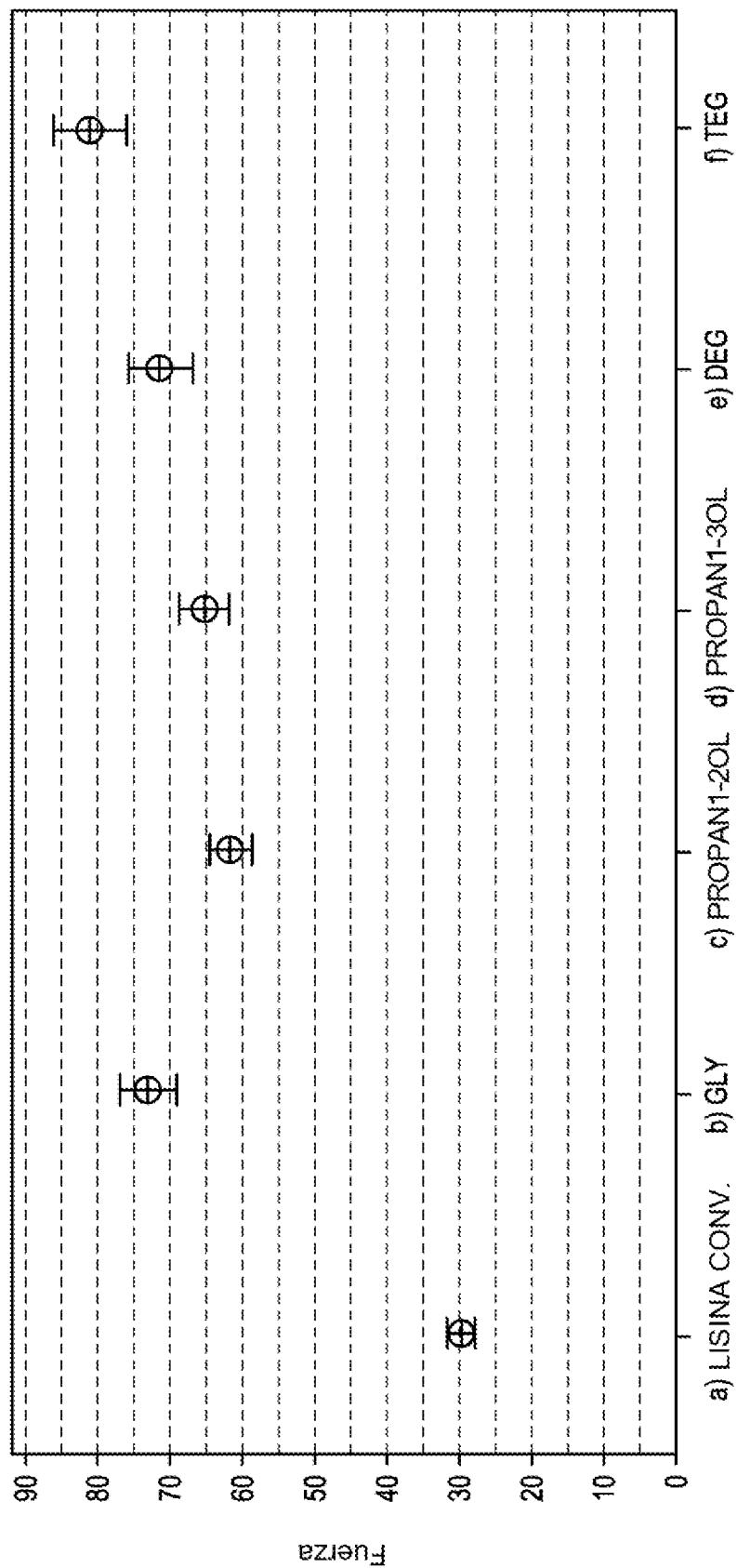


FIG. 13

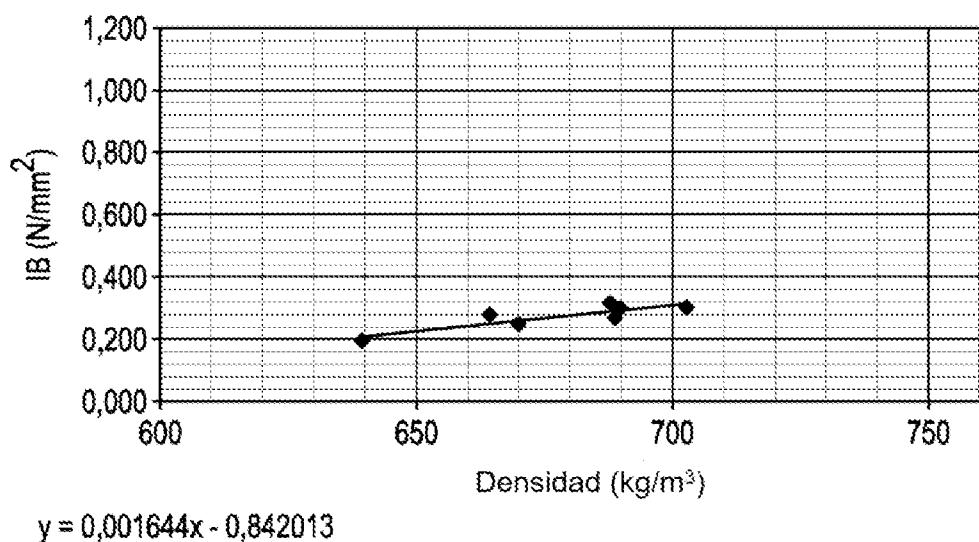


FIG. 14

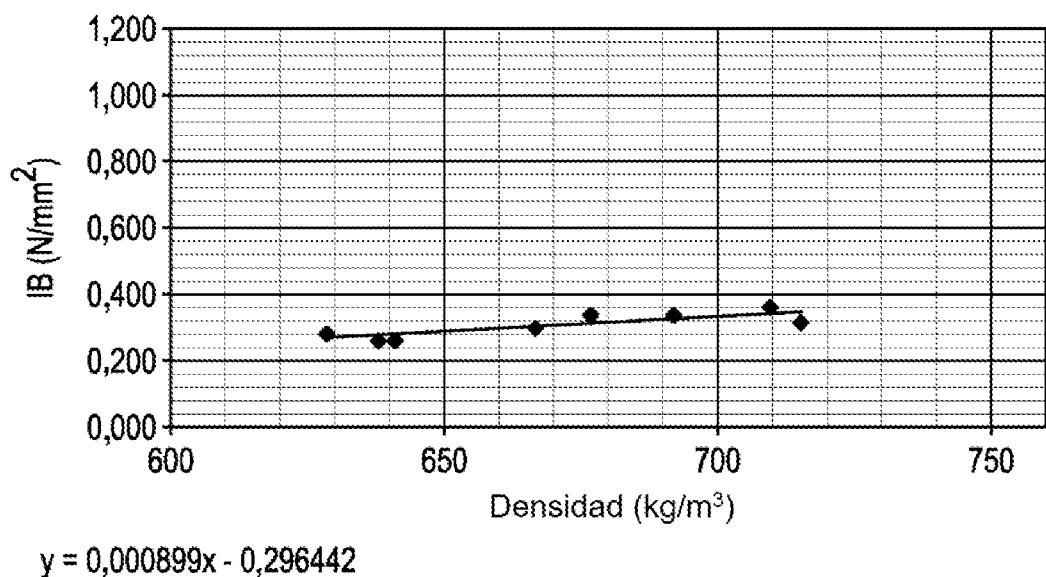


FIG. 15