

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 825 178**

51 Int. Cl.:

C08L 91/06	(2006.01)	D21H 23/22	(2006.01)
B01F 3/12	(2006.01)		
B01F 17/00	(2006.01)		
B05D 3/10	(2006.01)		
B05D 5/08	(2006.01)		
B27N 1/00	(2006.01)		
B27N 3/00	(2006.01)		
B27N 3/04	(2006.01)		
B27N 7/00	(2006.01)		
D21H 21/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.10.2018** **PCT/EP2018/076934**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2019** **WO19068779**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2018** **E 18782427 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020** **EP 3519505**

54 Título: **Formulaciones de aceite/agua a base de aceites vegetales obtenibles a partir de fuentes renovables para aumentar la naturaleza hidrófoba de tableros derivados de madera y aislantes de fibra o lana de roca**

30 Prioridad:

03.10.2017 EP 17382658

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2021

73 Titular/es:

FORESA TECHNOLOGIES, S.L.U. (100.0%)
Av. Doña Urraca 91
36650 Caldas de Reis, Pontevedra, ES

72 Inventor/es:

CASAS PÉREZ, JOSÉ MANUEL y
SÁNCHEZ GARCÍA, ANTONIO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 825 178 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

Formulaciones de aceite/agua a base de aceites vegetales obtenibles a partir de fuentes renovables para aumentar la naturaleza hidrófoba de tableros derivados de madera y aislantes de fibra o lana de roca

Campo de la invención

La presente invención se refiere a formulaciones de ACEITE/AGUA a base de aceite vegetal, una alternativa ecológica a las formulaciones basadas en ceras derivadas de aceites minerales o ceras sintéticas, como, por ejemplo, parafina, que se pueden obtener a partir de recursos renovables en lugar de recursos no renovables; comprenden una suspensión o emulsión de ACEITE/AGUA, que contiene aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado y aceite de soja, así como tensioactivos y agua, y son útiles para aumentar la naturaleza hidrófoba de los tableros derivados de madera y aislantes de fibra de vidrio o lana de roca. Las formulaciones son útiles para preparar formulaciones hidrófugas, es decir, formulaciones impermeabilizantes, y para mejorar la liberación de los tableros de los moldes utilizados durante la fabricación, es decir, para preparar formulaciones de liberación; las formulaciones son cinéticamente estables, y pueden usarse, por ejemplo, aunque sin limitación, en la fabricación de tableros derivados de madera, tableros de fibra (incluyendo tableros de MDF y HDF, es decir, tableros de fibra de densidad media y alta), tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada, cartones y tableros o aislantes hechos de fibra de vidrio o lana de roca. La invención también se refiere a los materiales tratados o fabricados con las formulaciones de la invención, por ejemplo, los paneles y tableros obtenidos mediante el uso de dichas formulaciones. Como los tableros y aislantes mencionados se fabrican generalmente utilizando resinas derivadas de formaldehído para unir las fibras naturales y/o sintéticas en ellos, la invención también está relacionada con formulaciones de ACEITE/AGUA a base de aceite vegetal que comprenden neutralizadores de formaldehído y/o catalizadores para el endurecimiento de resinas derivadas de formaldehído, de modo que, simultáneamente a la impermeabilización de los tableros o aislantes fabricados, se reduce la emisión de formaldehído de los tableros y/o se acelera el endurecimiento de las resinas derivadas de formaldehído, convenientemente sin la necesidad de añadir más neutralizadores de formaldehído y/o catalizadores adicionales para endurecer las resinas derivadas de formaldehído durante la fabricación de los tableros o aislantes.

Antecedentes de la invención

Uso de cera de parafina

Se entiende que un panel de aglomerado es cualquier tipo de panel hecho de pequeñas piezas de madera, como virutas, partículas o fibras en donde se usa un aglutinante en su fabricación. La adición de cera de parafina desempeña un papel clave en este proceso dado que, en forma de suspensión, mejora enormemente la eficacia de este revestimiento debido a su naturaleza hidrófoba inherente, ayudando así a que el panel evite la absorción de agua, minimizando la pérdida de propiedades físicas y mecánicas y mejorando la estabilidad dimensional de la madera, reduciendo el hinchamiento de los tableros.

Las suspensiones a base de cera derivadas de petróleo se utilizan en muchas aplicaciones industriales, por ejemplo, para revestir fibras de celulosa, productos como papel y madera, principalmente para proporcionar resistencia a la humedad, etc.

El uso de ceras se remonta a la antigüedad. Durante siglos, las más utilizadas fueron ceras de base animal, de insecto o vegetales (aceite de ballena, cera de abeja, cera de carnaúba); en la actualidad su uso es significativamente reducido y está dirigido a usos como combustible (velas), artístico (pinturas y molduras), cosmético o medicinal (depilación y cremas). En la actualidad, las ceras emulsionadas se han sustituido por las de origen mineral (petróleo).

La cera de parafina tiene muchas aplicaciones debido a su versatilidad, siendo posible dar como ejemplos campos y aplicaciones tan variados como la fabricación de velas, revestimientos para queso, cerillas, papel y cartón, adhesivos de fusión en caliente, gelatina de petróleo, suspensiones de parafina (a menudo también llamadas emulsiones de parafina) para tableros, protección de goma, ceras para suelo, compuesto de relleno para cables de telecomunicaciones, modelos y reproducciones de figuritas, moldes de anatomía patológica y dentales, pulidores, protección de carrocería, industria textil, goma de mascar, explosivos y polvos, injertos agrícolas, agentes de liberación, etc.

Hasta ahora, el uso de parafina líquida o suspensiones de parafina de base petroquímica se describe en todos los procesos de fabricación de paneles de aglomerado, ambos con partículas y fibras. Las técnicas de emulsión aplicadas hasta ahora en el sector de fabricación de paneles derivados de madera describen el uso de ceras derivadas del petróleo y ceras sintéticas para su incorporación a suspensiones, pero no mencionan el uso de ceras derivadas de vegetales en suspensiones.

Aunque a menudo se denominan emulsiones de parafina, incluso comercialmente, de hecho son suspensiones de parafina, porque las partículas oleosas de la fase acuosa de las suspensiones ACEITE/AGUA, en condiciones normales de temperatura y presión, están en estado sólido. (para más información, véase, por ejemplo, Paul Becher.

- "EMULSIONS, theory and practice". Editorial Blume. 1972; Kozo Shinoda y Stig Friberg, "Emulsions and Solubilization". John Wiley & Sons. 1986; Alton E. Bailey. "Industrial oil and fat products". Editorial REVERTE, SA. 1984; Ankur Gupta *et al.*, "Nanoemulsions: formation, properties and applications". *Soft Matter*, 2016, 12, 2826 - 2841; Paqui Izquierdo *et al.*, "Phase Behaviour and Nano-emulsion formation by the Phase Inversion Temperature Method", *Langmuir* 2004, 20, 6594-6598; R. Mujica Garai *et al.*, "Study on the Effect of Raw Material composition on Water-Repellent capacity of Paraffin Wax Emulsions on Wood", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26:9-18,2005; Mujila-Garai, R. *et al.*, "Stabilization of Paraffin Emulsions Used in the Manufacture of Chipboard Panels by Liquid Crystalline Phases". *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28:6, 829-836, 2007; P. Izquierdo *et al.*, "Formation and Stability of Nano-Emulsions Prepared Using the Phase Inversion Temperature Method", *Langmuir* 2002,18,26-30; Weirong Liu *et al.*, "Formation and stability of paraffin oil-in-water nano-emulsions prepared by the emulsion inversion point method". *Journal of Colloid and Interface Science* 303 (2006) 557-563

Suspensiones de ACEITE/AGUA a base de vegetales

- 15 El objetivo de la presente invención es obtener formulaciones que comprenden suspensiones de ACEITE/AGUA usando un producto a base de vegetales como materia prima principal, es decir, suspensiones basadas en aceites vegetales en suspensión, como aceite de palma y soja, en una fase acuosa.

20 Estas materias primas ayudan a reducir la dependencia del aceite mineral (petróleo), reducir la huella de carbono y evitar las oscilaciones de precio de las materias primas relacionadas con los precios del petróleo. El aceite mineral es un recurso no renovable, mientras que el aceite vegetal es un recurso renovable; por tanto, las formulaciones a base de aceite vegetal son ecológicas.

25 Hasta el momento no se han desarrollado emulsiones a base de vegetales que sean viables desde el punto de vista de la producción de tableros de aglomerado y paneles de MDF, que pueden competir tanto en términos de costes como de accesibilidad de las materias primas, así como los resultados del producto final, con productos tradicionales a base de parafina.

30 Hoy en día, el aumento de la producción de cultivos de palma y soja debido al uso de aceites vegetales como sustitutos de los aceites minerales ha causado una disminución en el coste de las materias primas, lo que lo hace aún más interesante para desarrollar emulsiones basadas en tales aceites vegetales.

En la bibliografía se han descrito diferentes emulsiones de cera vegetal.

35 Por ejemplo, los documentos US7.267.743B2 (US2006/0289138A1) y US7.776.928B2 (US2007/0068642A1) están relacionados con aplicaciones de revestimiento de emulsión de cera, que comprenden una cera vegetal que tiene necesariamente un alto nivel de hidrogenación, es decir, una alta saturación, concretamente con un valor de yodo inferior a 10 y entre 2 y 5, respectivamente. Aunque en ellos se describe varias ceras hidrogenadas, incluyendo ricino, soja, palma, maíz, semillas de algodón, colza, canola, girasol, nuez de palma, coco, crambe, linaza y cacahuete, solo se ejemplifica la soja y una mezcla de soja y ricino. Se dice que las emulsiones resultantes, cuando se ven en un portaobjetos de vidrio, parecen uniformes con solo apreciación de pequeñas cantidades de partículas de cera; aunque se dice que las emulsiones son estables, la presencia de partículas de cera, incluso en cantidades menores, es un signo evidente de falta de estabilidad cinética de las emulsiones; de hecho, en el ejemplo 8 del documento US7.776.928B2, la estabilidad se define como la propiedad de la emulsión de no separarse en sus fases componentes durante un periodo de tiempo específico, pero la presencia de partículas de cera revela lo contrario, incluso si está presente en cantidades menores. Las emulsiones de cera se utilizan principalmente para recubrir papel o cartón.

50 Otras emulsiones descritas comprenden el uso de tensioactivos tóxicos o prohibidos actualmente, como nonilfenoles etoxilados (documento US 7776928 B2). También hay emulsiones con bajas concentraciones comercialmente inviables o con costes mucho más altos que las parafinas tradicionales, lo que los invalida para la producción industrial de paneles de aglomerado.

55 El documento WO2010/054467 se refiere a emulsiones estables para uso como neutralizador de formaldehído, comprendiendo las emulsiones una cera y un neutralizador de formaldehído. Aunque se dice que la cera puede ser una cera derivada de vegetales o un aceite natural, los inventores no han preparado ninguna emulsión a base de ceras derivada de vegetales o aceites naturales, sino solo emulsiones basadas en parafina, que es el patrón del estado de la técnica. No se muestra que sea posible preparar tales emulsiones derivadas de aceites vegetales estables, y menos aún, el modo de preparación de tales emulsiones derivadas de aceites vegetales estables, ni su comportamiento en la fabricación de tableros o aislantes.

Parafina

60 Las parafinas son hidrocarburos saturados que surgen de la destilación al vacío de aceite mineral y las etapas posteriores de refinado a las que se someten las fracciones o cortes para obtener aceites lubricantes. Un destilado a vacío de crudo parafínico tiene una composición con una proporción significativa, aproximadamente 15 % en peso, de parafinas, que son sólidas a temperatura ambiente y, por tanto, deben separarse para que los aceites lubricantes

tengan puntos de congelación iguales o inferiores a -10 °C.

Las cadenas carbonadas con longitudes entre C20 y C60, acompañadas por cadenas que tienen ramificaciones C1-C6 y ciclos saturados con 5 o 6 átomos de carbono, son predominantes en las ceras de parafina.

Dependiendo de la forma estructural de la cadena, hay dos tipos de parafinas:

- Parafinas de cadena normal o lineal (n-parafinas). Son alcanos saturados con una estructura molecular prácticamente lineal. Su fórmula química es $C_n H_{2n+2}$, en donde $n > 20$, y sus pesos moleculares están comprendidos entre 280 y 840.
- Isoparafinas o parafinas de cadena ramificada. Estas son hidrocarburos saturados (alcanos), cuya estructura contiene principalmente cadenas ramificadas. Estas ramificaciones se componen principalmente de radicales lineales, C1-C6, o ciclos con 5 o 6 carbonos.

La clasificación de la parafina es muy variada porque se realiza dependiendo de diferentes propiedades:

- Origen.
- Naturaleza cristalina (grado de cristalinidad, dependiendo de los hidrocarburos presentes).
- Contenido de aceite (según el proceso de producción o grado de separación de aceite).
- Grado de refinado (dependiendo del proceso de purificación final, para el mismo contenido de aceite).

Las parafinas, como se describen, forman cadenas moleculares largas. Estas cadenas son más o menos flexibles y móviles; la cuadrícula que establecen se caracteriza por la variación estadística de sus dimensiones y orientación, siendo imposible la adopción de la estructura cristalina típica, que consiste en la repetición de una unidad denominada celda. En cualquier caso, es común encontrar regiones donde las cadenas estén en disposiciones más o menos paralelas y empaquetadas en cristales, acompañadas de regiones amorfas.

Suspensiones de parafina

Tal como se ha indicado anteriormente, las parafinas son sólidas a temperatura ambiente; su uso como agentes impermeabilizantes o liberadores implica un proceso de fusión previo con los costes de energía resultantes. El objeto perseguido con las suspensiones de cera de parafina es obtener parafinas líquidas a temperatura ambiente. Dado que las parafinas son inmiscibles en agua, la única forma de combinar ambos elementos es formulando suspensiones a base de agua.

Las suspensiones se producen mediante adición de aditivos emulsionantes que forman micelas para mantener las suspensiones así estabilizadas tanto estables como líquidas. Estas pre-emulsiones se pasan a través de un homogeneizador a 200-300 atm (molinos coloidales u homogenizadores) para lograr tamaños de partículas microscópicos, generalmente inferiores a un micrómetro, que mantienen la estabilidad de la emulsión con una distribución de tamaño de partícula muy estrecha.

Estas suspensiones de parafina son fáciles de transportar en estado líquido a temperatura ambiente y permiten una dosificación perfecta en instalaciones industriales; su uso principal es como agente impermeabilizante en la fabricación de paneles de aglomerado y paneles de MDF (paneles de fibra de densidad media). Si estos paneles no incorporan un aditivo impermeabilizante, surgen enormes problemas de absorción e hinchamiento como resultado de la humedad ambiental debido a las fibras o virutas de la madera que forman el panel. Las resinas de tipo aminoplasto comúnmente utilizadas en la fabricación de paneles no proporcionan suficiente impermeabilización por sí mismas.

En el pasado, las grandes industrias de fabricación de paneles comenzaron a utilizar parafinas fundidas como sistemas de impermeabilización. Dado el alto coste de energía y almacenamiento que esto requiere, las suspensiones de parafina parecen ser una alternativa adecuada, de ahí su importante auge en los últimos años. La cera de parafina dosificada en la fabricación de paneles en forma de suspensión o emulsión, forma una barrera antihumedad, tanto en la superficie como en el interior. De esta manera, estos paneles se pueden usar incluso como revestimiento exterior, sin causar el fenómeno de hinchamiento que deformaría el panel.

Las suspensiones utilizadas en este campo deben tener las siguientes propiedades:

- Buena compatibilidad con resinas aminoplásticas.
- Buen comportamiento de barrera frente al agua, agente impermeabilizante.
- Buena estabilidad mecánica.

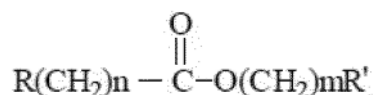
Estearina de palma y aceite de palma hidrogenado

La estearina se obtiene separando la oleína en la materia prima, que es el aceite de palma, mientras que las grasas hidrogenadas se obtienen mediante diferentes grados de hidrogenación de la materia prima, que es el aceite de palma, transformando los enlaces dobles (insaturados) en enlaces sencillos (saturados).

La preparación de suspensiones, dispersiones o emulsiones basadas en estearina de palma y aceite de palma hidrogenado tienen dificultades o riesgos tecnológicos como:

1. Poca estabilidad de las dispersiones, conduciendo a la separación en fases.
2. Altas viscosidades que dificultan su aplicación industrial.
3. La concentración de ceras en las suspensiones estables es demasiado baja, aproximadamente 30 %.
4. Fuerte tendencia a formar una crema, que se desarrolla en cuestión de horas.
5. La capacidad impermeabilizante en algunos casos es menor con respecto a las emulsiones de parafina del estado de la técnica.

Las ceras generalmente se consideran mezclas de ésteres con altas masas moleculares formadas por ácidos grasos y alcohol monohidroxilado, en donde n y m representan el

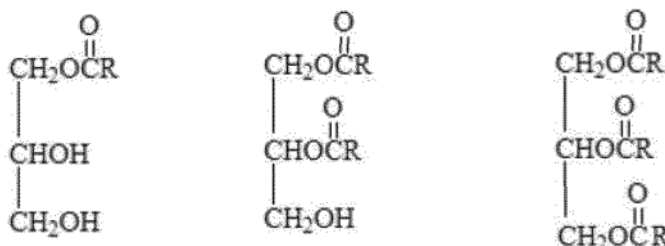


número de veces que se repite el grupo CH₂. Como tal, los valores más frecuentes son: n = 8-18 y m = 16-36.

(estructura general de una cera)

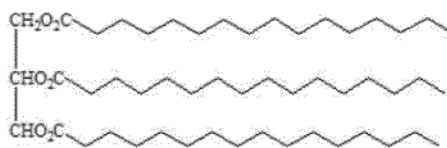
Los glicéridos están formados por ácidos grasos con una masa molecular alta y alcoholes trihidroxilados como propanotriol, glicerol o glicerina.

Los glicéridos pueden tener un grupo hidroxilo esterificado, llamado monoglicérido, diglicérido cuando tienen dos grupos hidroxilo esterificados, y triglicérido cuando se esterifican tres grupos hidroxilo.

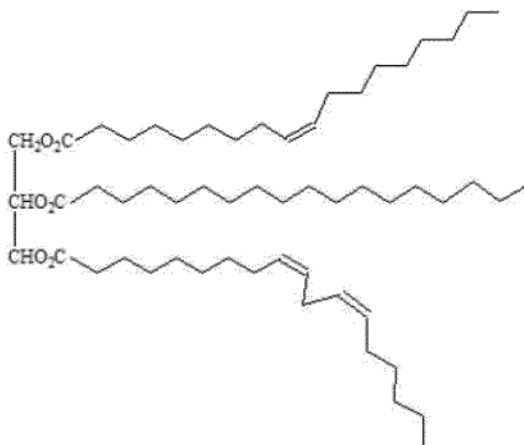


Cuando los glicéridos tienen cadenas de carbono saturadas, se les conoce como grasas, todos los átomos de carbono presentan hibridación sp³, excepto el carbono del grupo funcional (éster), de lo cual se puede deducir que los ácidos grasos de estas estructuras son cadenas saturadas.

En general, los aceites vegetales se caracterizan por la presencia de enlaces dobles en las cadenas de ácidos grasos que forman la estructura del glicérido y, por tanto, no todos los átomos de carbono presentan hibridación sp³, aparece una nueva funcionalidad, donde los átomos de carbono presentan hibridación sp² y diferente reactividad química, y los ácidos grasos presentes no están saturados. Nótese que los ácidos grasos saturados tienen un empaquetamiento u orden específico en las moléculas de triglicérido, lo que explica por qué las grasas son sustancias sólidas, mientras que la estereoquímica particular de los ácidos grasos que forman los aceites (ácidos grasos insaturados) con isómeros geométricos, siendo el más abundante el isómero cis, proporciona un orden espacial diferente, que se puede ver en las siguientes figuras.



(Puede estar en estado sólido en condiciones normales)



(Puede no estar en estado sólido en condiciones normales)

5

10 Los lípidos simples son sustancias neutras, que son solubles en disolventes orgánicos con baja polaridad, insolubles en agua, con olores característicos, y su consistencia varía de líquidos oleosos a sustancias semisólidas a sólidas.

15 La propiedad interesante para ser utilizado como agente impermeabilizante en la fabricación de tableros de aglomerado y paneles de MDF es su insolubilidad en agua. El desafío es desarrollar una fórmula óptima de una suspensión de aceite nanométrico a base de agua con una alta concentración.

Las propiedades de los lípidos, como acidez, grado de saturación y facilidad de saponificación, están relacionadas con su estructura química. Estas propiedades pueden determinarse utilizando los siguientes valores:

- Valor de yodo: gramos de yodo que se añaden a 100 g de grasa o aceite. Mide el nivel de saturación de la grasa o aceite.
- Valor de acidez: el valor de hidróxido potásico en miligramos requerido para neutralizar 1 g de grasa o aceite. Es una medida de la acidez de lípidos simples.
- Valor de saponificación: miligramos de hidróxido potásico requeridos para saponificar 1 g de grasa o aceite.

25 Los ácidos presentes en la estructura de los lípidos simples son ácidos monocarboxílicos, que tienen un grupo carboxilo y cadenas con una longitud que varía de 4 a 40 átomos de carbono, los más abundantes son ácidos con 16 a 18 átomos de carbono.

Fabricación de tableros de composite de madera

30 La fabricación de tableros de composite de madera como tableros de partículas, tablero de fibra (MDF y HDF), aglomerados, de fibras orientadas y similares generalmente comprenden primero combinar virutas, fibras o partículas de madera, opcionalmente en combinación con fibras sintéticas y un adhesivo. La mezcla se calienta luego a presión para curar el adhesivo y formar el tablero deseado. Las resinas a base de formaldehído, como resinas de fenol-formaldehído (PF), resinas de urea-formaldehído (UF) y las resinas de melamina-urea-formaldehído (MUF) son adhesivos o aglutinantes típicos utilizados en la fabricación de dichos paneles.

40 Para impartir características hidrófugas a los tableros de composite de madera, en el estado de la técnica se conoce la inclusión de una emulsión de cera en el proceso de fabricación de tableros. Por tanto, una vez que el tablero está hecho, la cera proporciona propiedades hidrófobas al mismo y sirve para repeler la absorción de agua, evitando así el deterioro del tablero.

Se sabe que los tableros de composite de madera, así como los aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, fabricados con adhesivos basados en formaldehído, tiene como resultado emisiones de formaldehído, tanto durante su

fabricación como también posteriormente, a lo largo del tiempo. En general, se sabe que el formaldehído es un irritante fuerte y un agente alergénico, y también está clasificado como carcinógeno.

Fabricación de aislantes de fibra de vidrio y aislantes de lana de roca

La fabricación de productos de aislamiento de fibra de vidrio y lana de roca comprende generalmente una etapa de fabricación de la propia lana de roca y fibra de vidrio, que se puede realizar mediante diferentes procedimientos, por ejemplo, según las técnicas conocidas en el estado de la técnica como proceso rotativo (centrífuga interna), proceso en cascada (centrífuga externa) y proceso de atenuación de llama (crisol y bolas).

Para garantizar el montaje y adhesión de las fibras, se proyecta una resina adhesiva, generalmente una resina termoestable, sobre las fibras (fibra de vidrio o lana de roca), o se mezcla con las fibras. La mezcla de fibras y resina se somete a un tratamiento térmico, a una temperatura generalmente superior a 100 °C, para llevar a cabo la policondensación de la resina y así obtener un producto de aislamiento térmico y/o acústico. Las composiciones adhesivas usadas comúnmente son resinas derivadas de formaldehído, similares a las utilizadas en la fabricación de tableros derivados de madera o tableros de composite de madera. Durante la fabricación se pueden añadir aditivos adicionales a la mezcla de fibras y adhesivo, como, por ejemplo, catalizadores para reticular la resina o emulsiones impermeabilizantes (normalmente a base de parafina).

Es decir, la fabricación de aislantes de fibra de vidrio y de lana de roca tiene muchas similitudes con la fabricación de tableros derivados de madera o tableros de composite de madera.

Formaldehído

El formaldehído es un monómero, que se usa para polimerizar con urea, melamina, fenol para formar resinas aminoplásticas. El formaldehído está en discusión como contaminante de aire en espacios cerrados desde la década de 1960 (O. Wittmann (1962), Holz Roh-Werkst., 20, 221 - 224), cuando se documentó la liberación de formaldehído del tablero de partículas durante su uso. La primera vez que se documentaron los efectos de la exposición a formaldehído, especialmente irritación ocular y del tracto respiratorio superior, fue a mediados de la década de 1960. Las emisiones de formaldehído de materiales unidos con resina de urea formaldehído se identificaron pronto como la causa de las quejas. En consecuencia, en 1977, la antigua Agencia Federal de Salud de Alemania propuso un valor de referencia de 0,1 ppm para limitar la exposición humana en las viviendas. En Alemania y Dinamarca los criterios para la limitación y regulación de las emisiones de formaldehído de los materiales de base de madera se establecieron en 1981. Otros países siguieron y emitieron regulaciones a mediados de 1980. El formaldehído se identificó como uno de los contaminantes prioritarios del aire en espacios cerrados (Spengler J.D. et al. (1983). Science, 221(4605), 9-17). En paralelo, los primeros estudios sobre el potencial cancerígeno del formaldehído desencadenaron una avalancha de trabajo científico.

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

La Agencia Europea de Productos Químicos solicita la provisión de un Informe de Seguridad Química (CSR) para productos fabricados con formaldehído, siguiendo la "DECISION ON SUBSTANCE EVALUATION PURSUANT TO ARTICLE 46(1) OF REGULATION (EC) NO 1907/2006 para formaldehído, Nº. CAS 50-00-0 (EC No 200-001-8)".

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

Para el área de trabajo, el Comité Científico sobre Límites de Exposición Ocupacional (SCOEL) recomendó un TWA (promedio de tiempo ponderado) en 8 horas de 0,3 ppm y un STEL (límite de exposición a corto plazo) de 0,6 ppm (Comité Científico sobre Límites de Exposición Ocupacional (SCOEL), 2015). SCOEL considera al formaldehído como un agente cancerígeno del Grupo C (agente cancerígeno genotóxico con un umbral basado en el modo de acción). La Comisión alemana MAK (Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), 2016) también define una concentración máxima en el lugar de trabajo de 0,3 ppm y clasifica el formaldehído como un agente cancerígeno del Grupo 4 (sustancias que provocan cáncer en humanos o animales o que se consideran cancerígenas para los humanos y para las cuales se puede derivar un valor MAK). El Instituto Federal Alemán de Salud y Seguridad Ocupacional (BAuA) sostiene que la

bibliografía actual indica concentraciones de exposición a formaldehído sin efectos adversos, lo que sostiene la suposición de una concentración umbral y permite la derivación de un valor límite ocupacional (*Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), 2015*).

- 5 En el año 2010 la OMS confirmó su valor de referencia en espacios cerrados para formaldehído como 0,1 mg/m³ (Organización Mundial de la Salud, 2010). La evaluación de la OMS se estudió a fondo en otro estudio y se consideró que un valor de referencia de formaldehído de calidad del aire de 0,1 mg/m³ protege frente a la irritación sensorial aguda y crónica en el tracto respiratorio en la población general (Nielsen GD et al. (2010), Arch Toxicol., 84, 423-446). Además, los mismos autores afirman que el valor de referencia de formaldehído de la OMS también se considera
10 defendible para prevención de todos los tipos de cáncer, incluyendo los tumores linfohematopoyéticos.

- En 2016, Alemania adoptó el valor de referencia de la OMS. El Comité sobre Valores de Referencia en Interiores ha resaltado lo siguiente: *"Basándose en una NOAEC (concentración a la que no se observan efectos adversos) de 0,63 mg/m³ para irritación sensorial en humanos, un factor de 1 para extrapolación de tiempo y un factor de 5 para variabilidad interhumana, el Comité obtiene un valor de referencia de precaución en espacios cerrados (RW I) de 0,1 mg de formaldehído por metro cúbico....En conclusión, el valor de referencia del aire en espacios cerrados para formaldehído también protege frente al riesgo de cáncer por formaldehído inhalado"* (Ausschuss für Innenraumrichtwerte, 2016a). El mismo comité declaró que, basándose en los datos actuales, no existe una asociación clara entre la exposición a formaldehído en el ambiente de espacios cerrados y el asma en niños (Ausschuss für Innenraumrichtwerte, 2016b).
15
20

- A lo largo de los años, varias autoridades nacionales también reevaluaron sus valores de referencia de aire de espacios cerrados (Salthammer et al. (2011), Chemosphere, 82(11), 1507-17) y posteriormente pretenden convenir con la recomendación de la OMS de 0,1 mg/m³. Esta armonización es una etapa pragmática ya que el valor de la OMS está
25 muy bien evaluado y justificado. Además, el valor de referencia tampoco es normalmente restrictivo ya que las condiciones de formaldehído en condiciones normales de vida tienden a promediar entre 0,02 y 0,04 mg/m³ (Salthammer T et al. (2010), Chem Rev. 110, 2536-2572). Según el estado de la técnica disponible actualmente, una orientación al valor de referencia de la OMS de 0,1 mg/m³ parecería sensata, practicable y toxicológicamente defendible (Salthammer et al (2015), Int J Hyg Environ Health., 218(4),433-6). El argumento es apoyado por Nielsen et al. (2013), Arch Toxicol., 87, 73-98. Estos autores han evaluado los enfoques actuales de los valores de referencia y llegan a la conclusión de que el valor de referencia de la OMS se ha fortalecido.
30

- Por tanto, un objeto continuo es absorber o "neutralizar" el formaldehído contenido en tableros de composite de madera y/o generado durante la fabricación de dichos tableros, o durante la fabricación de otros materiales, como tableros u
35 otros artículos aislantes hechos de lana de roca o fibra de vidrio.

Emisiones de formaldehído: métodos de ensayo

- Muchas organizaciones han definido los métodos de ensayo con los que se debe determinar el nivel de emisiones de formaldehído:
40 UNE-EN ISO 12460-3:2016: método de análisis de gases, que es una versión actualizada de paneles de base de madera - Determinación de liberación de formaldehído - Parte 3: Método de análisis de gases (ISO 12460-3:2015).

- El Título VI de TSCA proporciona ensayos trimestrales y de control de calidad para madera contrachapada de madera dura, tablero de partículas, y MDF utilizando métodos específicos desarrollados por ASTM International, entre ellos merece la pena señalar:
45

- ASTM D5582-00 (Reaprobado en 2006), Método de Ensayo Convencional para Determinar los Niveles de Formaldehído a partir de Productos de Madera Utilizando un Desecador. Este método de ensayo describe un procedimiento a pequeña escala para medir el potencial de emisiones de formaldehído de los productos de madera. El nivel de formaldehído se determina recogiendo formaldehído transmitido por aire en un pequeño depósito de agua destilada dentro de un desecador cerrado. La cantidad de formaldehído se determina mediante un procedimiento de ensayo de ácido cromotrópico.
50

- ASTM D6007-02, Método de Ensayo Convencional para Determinar las Concentraciones de Formaldehído en Aire de Productos de Madera Utilizando una Cámara a Pequeña Escala. Este método de ensayo mide las concentraciones de formaldehído en el aire de productos de madera en condiciones de ensayo definidas de temperatura y humedad relativa. Los resultados obtenidos con este método de ensayo de cámara a pequeña escala están destinados a ser comparables con los resultados obtenidos al someter a ensayo muestras de productos más grandes mediante el método de ensayo de cámara grande para productos de madera, Método de ensayo E 1333. ASTM E1333-10, Método de Ensayo Convencional para Determinar las Concentraciones de Formaldehído en Aire y Tasas de Emisión de Productos de Madera Utilizando una Cámara Grande. Este método de ensayo mide la concentración de formaldehído en el aire y la tasa de emisión de productos de madera que contienen formaldehído en condiciones diseñadas para simular el uso del producto. La concentración en el aire y la tasa de emisión se determinan en una cámara grande en condiciones de ensayo específicas de temperatura y humedad relativa. Los procedimientos generales también están destinados a someter a ensayo combinaciones de productos a relaciones de carga de producto y a tasas de intercambio en aire típicas del ambiente de espacios cerrados.
55
60
65

BS EN 120:1992, Paneles de base de madera. Determinación del método de extracción de contenido de formaldehído llamado método perforador, Versión inglesa. Esta norma europea describe un método de extracción, conocido como el método perforador, para determinar el contenido de formaldehído en paneles de madera sin laminar y sin revestir.

5 UME-EN ISO 12460-3:2016, Paneles de Base de Madera-Determinación de Liberación de Formaldehído-Parte 2: Liberación de formaldehído con el método de análisis de gases, Versión inglesa. Esta norma europea describe un procedimiento para determinar la liberación acelerada de formaldehído a partir de paneles de base de madera.

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

15 **Neutralizadores de formaldehído**

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

20 El documento WO 2010/054467 A1 describe emulsiones que tienen un alto contenido de cera, que comprenden neutralizadores de formaldehído; los neutralizadores de formaldehído están seleccionados preferentemente entre urea, un derivado de urea, una resina de urea, una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina-urea-formaldehído, un compuesto de etileno urea, carbohidrazida, un polifenol natural, tanina, lignina, lignosulfonato, o una combinación de los mismos.

25 Otro estudio de trabajo (Costa et al. (2013), Wood Sci Technol (2013) 47: 1261-127) presenta el rendimiento del bisulfito de sodio y amonio como neutralizadores de formaldehído en la producción de tableros de partículas y MDF; sin embargo, el uso de este tipo de neutralizadores provoca una pérdida excesiva de propiedades mecánicas en el producto final que no es compatible con el mercado actual.

30 Otra forma conocida para reducir la emisión de formaldehído de los tableros es la reducción de la relación molar formaldehído/urea; de hecho, está ha sido una estrategia adoptada en las últimas décadas para disminuir la emisión de formaldehído (Myers GE et al. (1984), For Prod J 34(5):35-41). Sin embargo, esta reducción disminuye la reactividad de las resinas de urea-formaldehído (UF). En la actualidad, la reactividad de los adhesivos industriales UF está cerca del límite mínimo aceptado para la producción de paneles industriales (urea, un derivado de urea, una resina de urea, una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina-urea-formaldehído, un compuesto de etileno urea, carbohidrazida, un polifenol natural, tanina, lignina, lignosulfonato, o una combinación de los mismos).

40 La sustitución de resinas UF por otros adhesivos exentos de formaldehído no convence a los productores industriales, debido a su mayor precio o menor reactividad (Amazio P et al. (2011), J Appl Polym Sci 122(4):2779-2788); Despres A et al. (2010), Eur J Wood Prod 68(1):13-20; Tang L et al. (2011), Int J Adhes Adhes 31(6):507-512). Para aumentar el grado de curado y reducir el formaldehído libre al final del curado, se estudiaron nuevos catalizadores, pero la reactividad sigue siendo demasiado baja (Costa et al. (2012), Int Wood Prod J. 4(4), 242-247; Gunnells D et al. (1998), Catalyst systems. En: Bradfield J (ed) Resin and blending seminarproceedings, Portland, Oregon y Charlotte, North Carolina. Para Prod Soc, p 176).

50 El uso de neutralizadores, por ejemplo neutralizadores naturales o biológicos (Eom YG et al. (2006), Mokchae Konghak 34:29-41; Kim S et al. (2009), Constr Build Mater 23(6), 2319-2323; Kim S et al. (2006), Macromol Mater Eng 291(9), 1027-1034) u otros compuestos que tengan una buena afinidad para capturar formaldehído (Boran S et al. (2011), Int J Adhes 31 (7), 674-678; Costa et al. (2012), Journal International Wood Products Journal, Volumen 4, Número 4, Páginas 242-247; Park et al. (2008), J Appl Polym Sci 110(3): 1573 - 1580), para reducir la emisión de formaldehído de tableros de base de madera, se adopta comúnmente.

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

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

menos de 4 mg de formaldehído por cada 100 g de tablero seco, aplicando el método perforador EN 120.

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

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

"Scavengers for achieving zero formaldehyde emission of wood-based panels", Nuno A. Costa et al., Wood Science and Technology (2013), 47, páginas 1261-1272, examinó el rendimiento de tres neutralizadores de formaldehído conocidos en la fabricación de tableros: metabisulfito sódico, bisulfito de amonio y urea. Para obtener valores bajos de emisión de formaldehído con el método del desecador (método JIS), se debe añadir más del 5 % de catalizador a la resina, incluso hasta el 15 %; esto hace que las propiedades de tracción disminuyan drásticamente; se encontró que los tableros presentados como conclusiones de este estudio no cumplen con los estándares mínimos de calidad para el mercado, entonces esta opción no es factible a nivel industrial.

Sumario de la invención

El problema a resolver por la presente invención es proporcionar una alternativa respetuosa con el medio ambiente a las formulaciones basadas en ceras derivadas de aceites minerales o ceras sintéticas, como, por ejemplo, parafina, que se pueden obtener a partir de recursos renovables en lugar de recursos no renovables. Esto se resuelve mediante las formulaciones de ACEITE/AGUA a base de aceite vegetal cinéticamente estables según la invención, que comprenden una suspensión de ACEITE/AGUA que contiene aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado, aceite de soja, bajos niveles de tensioactivos, y agua, que pueden fabricarse a nivel industrial, a niveles de coste razonables, y son útiles para aumentar la naturaleza hidrófoba de tableros derivados de madera y aislantes de fibra de vidrio o lana de roca; pueden usarse, por ejemplo, en la fabricación de tableros derivados de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos. También pueden ser útiles, además de aumentar la naturaleza hidrófoba, por ejemplo, como formulaciones de liberación externa e interna durante la fabricación de los tableros y aislantes mencionados anteriormente, o para reducir el consumo de energía en procesos industriales de refinado de material lignocelulósico. Presentan una alta estabilidad cinética y una baja viscosidad.

Por tanto, un primer objeto de la invención es una formulación a base de aceite vegetal, caracterizada porque es cinéticamente estable; porque comprende una suspensión de aceite en agua (ACEITE/AGUA), que comprende:

- de 1 % en peso a 5 % en peso de tensioactivo, siendo el tensioactivo al menos un tensioactivo aniónico y al menos un tensioactivo no iónico, añadiéndose el tensioactivo como tal u obteniéndose *in situ* mediante adición de entre 1 y 2 % en peso de una etanolamina;
- de 15 % en peso a 50 % en peso de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado;
- de 0 a 25 % en peso de parafina;
- de 2 a 8 % en peso de aceite de soja;

y porque:

- la cantidad total de aceites, siendo la suma del aceite de palma, parafina y aceite de soja en la suspensión de ACEITE/AGUA, no supera el 55 % en peso;
- dentro de la cantidad total de aceites, del 2 al 10 % en peso es aceite no hidrogenado, y el resto es aceite hidrogenado y/o parcialmente hidrogenado;
- el valor de yodo de la cantidad total de aceites es de al menos 10 g de yodo por cada 100 g de la cantidad total de aceites;
- la suspensión de ACEITE/AGUA tiene un contenido de sólidos de entre 30 % en peso y 55 % en peso, y el resto de la suspensión, hasta alcanzar el 100 % en peso, es agua, comprendiendo el contenido de sólidos todos los componentes que son diferentes al agua.

Un objeto adicional de la invención es un método para obtener una suspensión de ACEITE/AGUA de la invención, como se ha definido anteriormente, que comprende:

- añadir una fase acuosa a una fase oleosa, conteniendo al menos una de ellas un tensioactivo aniónico o no iónico, en una cantidad como para obtener una concentración entre aproximadamente 1 % en peso y aproximadamente 5 % en peso en la emulsión final, obteniéndose así una emulsión de AGUA/ACEITE, hasta que la emulsión de AGUA/ACEITE se invierta en una emulsión de ACEITE/AGUA;
- calentar la emulsión de ACEITE/AGUA para obtener una emulsión de AGUA/ACEITE;
- enfriar la emulsión de AGUA/ACEITE a temperatura ambiente, para obtener la suspensión de ACEITE/AGUA de la invención.

Un objeto adicional de la invención es el uso de una formulación ACEITE/AGUA según la presente invención en la fabricación de tableros derivados de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, tableros de composite de madera, o aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos.

La invención también se refiere a tableros (tableros derivados de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, tableros de composite de madera), que comprenden una formulación como se definió anteriormente, que comprenden además hasta 25 % en peso de un neutralizador de formaldehído, que tienen una emisión de formaldehído de 1 mg de formaldehído por metro cuadrado y hora, o inferior, medido con el método de análisis de gases UNE-EN ISO 12460-3:2016.

La invención también se refiere a aislantes de fibra de vidrio o aislantes de lana de roca, que comprenden una formulación como se definió anteriormente, que comprenden además hasta 25 % en peso de un neutralizador de formaldehído, que tienen una emisión de formaldehído de 1 mg de formaldehído por metro cuadrado y hora, o inferior, medido con el método de análisis de gases UNE-EN ISO 12460-3:2016.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está relacionada con formulaciones basadas en aceites vegetales cinéticamente estables, que comprenden una suspensión de ACEITE/AGUA que contiene agua y aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado y aceite de soja, y que tiene bajos niveles de tensioactivos, que pueden fabricarse a nivel industrial y evitar total o parcialmente el uso de recursos no renovables, por ejemplo, recursos derivados del petróleo, por ejemplo, parafina. Debido a su composición particular y diámetro medio de partícula, las formulaciones tienen una alta estabilidad cinética y baja viscosidad. Dichas formulaciones son útiles para aumentar la naturaleza hidrófoba de tableros derivados de madera o aislantes de fibra de vidrio o lana de roca; por tanto, pueden usarse en la fabricación de tableros derivados de madera, tableros de composite de madera, tableros de fibra (incluyendo tableros de MDF y HDF), tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada, cartones, aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos.

Una emulsión, según la IUPAC, es un "sistema coloidal fluido en donde las gotitas líquidas y/o cristales líquidos se dispersan en un líquido. Las gotitas a menudo superan los límites de tamaño habituales para los coloides. Una emulsión se representa con el símbolo ACEITE/AGUA si la fase continua es una solución acuosa y con AGUA/ACEITE si la fase continua es un líquido orgánico (un "aceite"). También son posibles emulsiones más complicadas como ACEITE/AGUA/ACEITE (es decir, gotitas de aceite contenidas dentro de gotitas acuosas dispersadas en una fase de aceite continua)."

Por otro lado, una suspensión, según la IUPAC, es "un líquido en donde se dispersan partículas sólidas".

Aunque las suspensiones de parafina a menudo se denominan emulsiones de parafina, de hecho son suspensiones, ya que las gotitas de aceite en la fase acuosa, en condiciones normales de temperatura y presión, están en estado sólido. Por tanto, el término correcto "suspensión" se utilizará en toda la presente memoria descriptiva, específicamente suspensión de ACEITE/AGUA, ya que comprende partículas sólidas de aceite y cera suspendidas en agua. No obstante, las formulaciones como tales son líquidas para permitir una fácil aplicación.

Los emulsionantes son un grupo de sustancias de diferente origen y propiedades que contribuirán a una mayor estabilización de las emulsiones o suspensiones; esto se debe principalmente a su carácter anfifílico o de doble afinidad, que, desde el punto de vista fisicoquímico, se define como una propiedad doble polar y apolar. Dentro de este gran grupo de compuestos podemos encontrar, por ejemplo, tensioactivos.

Los aceites tienen la dificultad de tener la propiedad de ocluir el agua dentro de su estructura, normalmente entre 2 y 6 veces su peso. Esta propiedad hace que su emulsionado sea muy complicado, ya que conduce a la formación de cremas semisólidas, que hacen que sea imposible aplicarlo adecuadamente a cualquier material, por ejemplo, pulverización, que es la forma de aplicación preferente, por lo que es necesario que el producto esté en estado líquido. La alta concentración de tensioactivos puede ayudar a emulsionar tales aceites, pero los tensioactivos son en parte hidrófilos, y como tal, una cantidad elevada de tensioactivo en la suspensión final tiene el inconveniente de reducir la

naturaleza hidrófoba intrínseca de la parafina u otro aceite/cera utilizada para preparar la emulsión o suspensión, porque el tensioactivo, que es anfifílico, tiene afinidad por el agua, haciendo que las formulaciones a las que se añaden sean menos hidrófobas y, por tanto, menos eficaces, mostrando un mayor hinchamiento de los tableros derivados de madera a los que se aplican. Por tanto, es deseable una concentración de tensioactivo lo más baja posible.

Las suspensiones, para ser útiles para los usos previstos, es decir, mejorar la resistencia al agua y/o facilitar la liberación de moldes y/o curar resinas derivadas de formaldehído y/o eliminar el formaldehído de resinas derivadas de formaldehído en tableros derivados de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, fibra de vidrio o lana de roca, deben cumplir las siguientes características:

1. Alto contenido de sólidos: de 45 % a 60 %.
- 2.-Una estabilidad de la suspensión de al menos 1 mes (estabilidad cinética), en condiciones normales de temperatura y presión.
3. -Alto rendimiento como agente hidrófobo.
4. -Bajo nivel (inferior al 15 %) de tensioactivos.
5. - Buena compatibilidad con resinas aminoplásticas.
6. - Estabilidad a la cizalladura mecánica.

Esto se ha logrado mediante las formulaciones de ACEITE/AGUA de la presente invención, que comprenden una suspensión de ACEITE/AGUA.

Definiciones

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

"Tensioactivos no iónicos" son tensioactivos que no portan una carga eléctrica. Aunque no contienen un grupo iónico como su componente hidrófilo, se les confieren propiedades hidrófilas por la presencia de varios átomos de oxígeno en una parte de la molécula que son capaces de formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua. Por ejemplo, muchos alcoholes de cadena larga presentan algunas propiedades tensioactivas, tales como alcoholes grasos, alcohol cetílico, alcohol estearílico y alcohol cetosteárico, y alcohol oleílico. Otros tensioactivos no iónicos son etoxilatos de alcohol, poli(éteres de glicol), poli(alquiléteres de oxietileno), etoxilatos de alcohol secundario, poli(alquiléteres de oxietileno), poli(éteres alquílicos de alquilglicol) (por ejemplo, poli(éteres alquílicos de etilen y propilenglicol), éteres de alquil glucósido, poli(éteres alquilfenílicos de etilenglicol) o éteres alquílicos de glicerol.

"Tensioactivos aniónicos" son tensioactivos que contienen grupos funcionales aniónicos en su cabeza, tal como sulfato, sulfonato, fosfato y carboxilatos. Los alquilsulfatos principales incluyen laurilsulfato de amonio, lauril sulfato sódico (dodecil sulfato sódico, SLS, o SDS), y los alquil-éter sulfatos relacionados con laureth sulfato sódico (lauril éter sulfato sódico o SLES), y mireth sulfato sódico. También son tensioactivos aniónicos docusato (diocilsulfosuccinato sódico), perfluorooctanosulfonato (PFOS), perfluorobutanossulfonato, fosfatos de alquil-aril éter y fosfatos de alquil éter son tensioactivos aniónicos.

"Diámetro medio Sauter", también denominado D(3,2), D32 o D(32) es el diámetro medio con la misma relación de volumen con respecto a área de superficie que todo el conjunto. Fue desarrollado originalmente por el científico alemán Josef Sauter a finales de la década de 1920. El tamaño de las gotas se determina en función de la absorción/dispersión de luz. La técnica depende del hecho de que la absorción/dispersión es proporcional al área superficial de las gotas.

La expresión "cinéticamente estable" en el contexto de la presente invención significa que las formulaciones y suspensiones a las que se refiere la expresión no forman cremas ni se separan en fases distintas dentro del plazo indicado, por ejemplo, al menos 2 meses.

"Condiciones normales de temperatura y presión" se refiere a una temperatura de 20 °C y una presión absoluta de 1 atm.

"Emulsión de AGUA/ACEITE" se refiere a una emulsión de agua en aceite.

"Emulsión de ACEITE/AGUA" se refiere a una emulsión de aceite en agua.

"Suspensión de ACEITE/AGUA" se refiere a una suspensión que comprende partículas sólidas de aceite hidrogenado (cera) suspendidas en agua.

"Aceite hidrogenado" o "cera hidrogenada" en el contexto de la presente invención pretende incluir cualquier nivel o grado de hidrogenación, es decir, pretende a incluir también aceite o cera parcialmente hidrogenados; la expresión

solo excluye aceite no hidrogenado, es decir, aceite natural que no ha sido sometido a ningún tipo de hidrogenación.

"Resinas a base de formaldehído" o "resinas derivadas de formaldehído", como se usa en el contexto de la presente invención, se refiere a cualquier resina o plástico que se produce a partir de formaldehído con otros reaccionantes, tales como urea, fenol o melamina. Por ejemplo, la resina de urea-formaldehído es una resina termoestable no transparente o plástica, producida a partir de urea y formaldehído. Se usan en adhesivos, acabados, tablero de partículas, MDF y objetos moldeados. Las resinas de fenol formaldehído (PF) o resinas fenólicas son polímeros sintéticos obtenidos por reacción de fenol o fenol sustituido con formaldehído. Se han usado ampliamente para la producción de productos moldeados, incluyendo bolas de billar, encimeras de laboratorio, y como revestimientos y adhesivos. La resina de formaldehído de melamina es dura, material plástico termoestable hecho de melamina y formaldehído por polimerización. En su forma butilada, se disuelve en n-butanol y xileno. Luego se usa para reticulación con resinas alquídicas, epoxi, acrílicas y de poliéster, usadas en revestimientos superficiales. Hay muchos tipos, que varían de curado muy lento a muy rápido.

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

"Catalizador para curar resinas a base de formaldehído", en el contexto de la presente invención, pretende ser cualquier sustancia adecuada para uso para curar resinas a base de formaldehído. Puede seleccionarse entre el grupo que comprende bisulfito de amonio, nitrato de amonio y sulfato de amonio, pero no se limita a dichos catalizadores. Dichos catalizadores son necesarios para curar resinas basadas en formaldehído, que se utilizan generalmente en la fabricación de todo tipo de tableros derivados de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, y similares. Si las formulaciones de la invención contienen uno o más catalizadores, no es necesario utilizar más catalizadores o formulaciones adicionales que contengan catalizadores durante el proceso de curado.

"Tableros de composite de madera" en el contexto de la presente invención se refiere a tableros obtenidos uniendo y comprimiendo fibras naturales, opcionalmente en combinación con fibras sintéticas. Ejemplos de los mismos, aunque sin limitación, son aglomerados, tablero de fibra (MDF y HDF), aglomerados, tableros de fibra orientada y contrachapado.

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

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

Proceso de emulsiónado

Las suspensiones de ACEITE/AGUA según la invención pueden obtenerse por diferentes métodos de emulsiónado, incluyendo métodos de emulsiónado bien conocidos en la técnica.

Por ejemplo, las suspensiones de ACEITE/AGUA se pueden obtener mediante el método de emulsiónado directo (en ocasiones en el presente documento denominado método de ACEITE/AGUA directo), añadiendo lentamente la fase oleosa a la fase acuosa, ambas calentadas a temperaturas entre aproximadamente 60 y aproximadamente 100 °C, bajo agitación o medios equivalentes de mezcla, a velocidades entre 100 y 10000 rpm. El tensioactivo puede estar contenido en la fase oleosa o la fase acuosa, de manera normal, pero no necesariamente, se añadirá un tensioactivo iónico a la fase acuosa y un tensioactivo no iónico a la fase oleosa. Como alternativa, el tensioactivo se puede obtener *in situ* por reacción de los reactivos correspondientes.

Las suspensiones de ACEITE/AGUA también se pueden obtener con el método EIP (Punto de Inversión de Emulsión) (en ocasiones denominado en este documento método de inversión de fase EIP), en ocasiones también designado como PIC (concentración de inversión de fase), en donde la fase acuosa se añade a la fase oleosa, ambas calentadas a temperaturas entre aproximadamente 60 y aproximadamente 100 °C, para obtener el primer lugar una emulsión de AGUA/ACEITE. Se aplica agitación o dispersión a velocidades entre 100 y 10000 rpm. Cuando se añade más fase acuosa, y la relación agua/aceite aumenta en el sistema, las fases se invierten y se obtiene una suspensión de ACEITE/AGUA, que tiene un tamaño de partícula (gotita) particularmente pequeño, que no depende del factor de agitación mecánica.

Un método adicional de emulsiónado es una combinación de dos métodos de inversión de fase conocidos, es decir, EIP y PIT (temperatura de inversión de fase), que hasta ahora solo se han utilizado por separado para preparar emulsiones (en ocasiones en el presente documento denominado método combinado de inversión de fase EIP y PIT). Este método combinado comprende las etapas de:

- añadir una fase acuosa a una fase oleosa, ambas calentadas a temperaturas entre aproximadamente 60 y aproximadamente 100 °C, bajo agitación o dispersión a velocidades entre 100 y 10000 rpm, al menos una de ellas contiene un tensioactivo no iónico, en una cantidad como para obtener una concentración entre aproximadamente 1 % en peso y aproximadamente 2 % en peso en la emulsión final, obteniéndose así una emulsión de AGUA/ACEITE, hasta que la emulsión de AGUA/ACEITE se invierta en una emulsión de ACEITE/AGUA;
- calentar la emulsión de ACEITE/AGUA a al menos 75 °C, hasta obtener una emulsión de AGUA/ACEITE por inversión de fase;
- enfriar la emulsión de AGUA/ACEITE a temperatura ambiente, para obtener una suspensión de ACEITE/AGUA.

Por otro lado, el emulsionado puede realizarse en un solo reactor, mediante el uso de cualquier dispersión mecánica, un rotor-estator, o con agitación y homogeneizador.

Como alternativa, el emulsionado puede realizarse utilizando dos reactores diferenciados, un reactor de fase oleosa y un reactor de fase acuosa. El primer reactor tiene un sistema de regulación de temperatura y un agitador, mientras que el segundo reactor o reactor de mezcla además del sistema de control de temperatura tiene un dispersor.

El emulsionado puede realizarse con agitación, agitación y dispersión mecánica, agitador y rotor-estator (por ejemplo, tipo ULTRA TURRAX®).

Para preparar emulsiones de aceite en agua se pueden seguir varias rutas. Lo más evidente es mezclar el aceite y el agua en presencia de un tensioactivo. Los resultados dependen en gran medida de las condiciones de mezcla, como la velocidad de mezcla, la temperatura, el tipo de aceite, el tipo de tensioactivo y las cantidades de cada componente utilizado.

Los métodos de dispersión de alta energía comprenden el alargamiento de las gotitas y la formación de inestabilidad hidrodinámica, mediante un alta cizalladura, que se genera con una hélice o por mezcladores de turbina, produciendo así emulsiones bastas (5-100 micrómetros); para reducir aún más el tamaño de la gota, se requiere una gran cantidad de energía mecánica para aumentar la actividad interfacial, porque la presión de Laplace aumenta, a medida que disminuye el tamaño de la gota (Salager, J.L. *et al.* (2000), "Emulsion properties and related know-how to attain them", Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, F. Nielloud y G. Marti-Mestres Editores, Vol. 105, Drugs and Pharmaceutical Science, Marcel Dekker, Nueva York, Estados Unidos, capítulo 3, páginas. 73 - 125).

La formación de una emulsión con un tamaño de gotita extremadamente pequeño no solo requiere que el sistema final cumpla ciertas variables de composición y formulación, sino que también es decisivo el proceso a través del cual se obtiene la emulsión.

Los métodos de baja energía son aquellos en donde la energía que se requiere para producir la emulsión proporciona las transiciones o cambios de fase que ocurren durante la formación de las emulsiones (Salager, J.L. *et al.* (2004). "Using emulsion inversion in industrial processes", Advances in Colloid and Interface science, vol. 108-109, 20, 259-272). Esto es posible siguiendo tres métodos: inversión transicional, inversión catastrófica y emulsión de inversión de fase (Salager, J.L. *et al.* (2006), Emulsion Phase Inversion Phenomena, en: "Emulsions and Emulsion Stability", J. Sjoblom Editor, 2ª Edición, Marcel Dekker, Nueva York, Estados Unidos, pp. 185-226.).

La inversión de transición incluye el método de temperatura de inversión de fase, Método PIT (Shinoda, H., *et al.* (1968), "The effect of temperature on the phase equilibria and the types of dispersion of the ternary system composed of water, cyclohexane, and nonionic surfactant". J. Colloid Interface Sci. 26, 70-74.), que se usa ampliamente en la industria y que se basa en formar la emulsión mediante el uso de un cambio repentino de temperatura. Sin embargo, su uso se limita a sistemas que se formulan con tensioactivos no iónicos del tipo etoxilado, que cambian su equilibrio hidrófilo-lipófilo con la temperatura: a temperaturas inferiores a la temperatura de inversión de fase, se forman emulsiones de aceite en agua, mientras que a temperaturas superiores a dicha temperatura, se forman emulsiones de agua en aceite.

La inversión catastrófica tiene lugar cuando la concentración de la fase interna en un sistema tensioactivo/agua/aceite es muy alta, generando la formación de una emulsión múltiple, porque el sistema no puede solubilizar una mayor cantidad de fase dispersa dentro de las gotas. Esto se puede hacer de dos maneras, desde el lado normal de la emulsión al lado anómalo, cuando la cantidad de fase interna o el lado anómalo de la emulsión se incrementa con respecto al lado normal.

Este es el comienzo del método de emulsionado llamado inicialmente punto de inversión de emulsión (EIP) descrito por Marszall (1976) (Marszall, L. (1976), "Adsorption of nonionic surfactants at the oil-water interface and emulsion inversion point". Colloid - Polymer Sci. 254, 674-675), usado por Lin (1978) (Lin, T.J. (1978), "Low-energy emulsification I: principles and applications". J soc. Cosmet. Chem 29, 117-125) y mejorado por Sagitani (1992) (Sagitani, H (1992), Inversión de fase y emulsión de fase D, "Organized Solutions", S.E. Friberg y Lindman B., Editores, Marcel Dekker,

Nueva York), y también conocida como concentración de inversión de fase (PIC).

En caso de obtener emulsiones de aceite en agua (ACEITE/AGUA), el método consiste en añadir agua a una dispersión formada por aceite y tensioactivo, hasta que se forme la emulsión final. Al aumentar el contenido de agua en el sistema inicial, se producen transiciones o inversiones de fase de microemulsión y/o cristales líquidos lamelares, para la formación de nanoemulsiones mediante métodos de transición de fase (Forgiarini, A. (2001). "Estudio de la relación entre comportamiento fásico y formación de nano-emulsiones de fase externa acuosa", Tesis doctoral, Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Barcelona, España; Morales, D. et al., "A study of the relation between bicontinuous microemulsions and oil/water nanoemulsion formation", Langmuir 19 (2003), 7196-7200).

Formulaciones de la invención

La presente invención se refiere, en un primer objeto, a una formulación a base de aceite vegetal, caracterizada porque es cinéticamente estable;

porque comprende una suspensión de aceite en agua (ACEITE/AGUA), que comprende:

- de 1 % en peso a 5 % en peso de tensioactivo, siendo el tensioactivo al menos un tensioactivo aniónico y al menos un tensioactivo no iónico, añadiéndose el tensioactivo como tal u obteniéndose *in situ* mediante adición de entre 1 y 2 % en peso de una etanolamina;
- de 15 % en peso a 50 % en peso de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado;
- de 0 a 25 % en peso de parafina;
- de 2 a 8 % en peso de aceite de soja;

y porque:

- la cantidad total de aceites, siendo la suma del aceite de palma, parafina y aceite de soja en la suspensión de ACEITE/AGUA no excede el 55 % en peso;
- dentro de la cantidad total de aceites, de 2 a aproximadamente 10 % en peso es aceite no hidrogenado, y el resto es aceite hidrogenado y/o parcialmente hidrogenado;
- el valor de yodo de la cantidad total de aceites es de al menos 10 g de yodo por cada 100 g de la cantidad total de aceites;
- la suspensión de ACEITE/AGUA tiene un contenido de sólidos de entre 30 % en peso y 55 % en peso, y el resto de la suspensión, hasta alcanzar el 100 % en peso, es agua, comprendiendo el contenido de sólidos todos los componentes que son diferentes al agua.

Sorprendentemente se ha encontrado que si el valor de yodo de la cantidad total de aceites en la formulación es superior a 10 g de yodo por cada 100 g de la cantidad total de aceites, las suspensiones y, por tanto, las formulaciones obtenidas con ellas son cinéticamente mucho más estables que si el valor de yodo es inferior a 10, como se mostrará en los ejemplos, sin comprometer el efecto hidrófobo o impermeabilizante de las formulaciones. Según el estado de la técnica, se creía que los aceites hidrogenados tenían un mayor efecto hidrófobo, y como tal se pretendía un elevado efecto de hidrogenación.

En algunas realizaciones, el aceite de soja en la formulación es aceite de soja no hidrogenado, que tiene un valor de yodo que varía de 120 a 155 g de yodo por cada 100 g de aceite de soja.

El aceite de palma en la formulación es aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado. La cantidad de aceite de palma y aceite de soja no hidrogenado, con un valor de yodo que varía de 120 a 155 g de yodo por cada 100 g de aceite de soja, se puede ajustar dentro de los porcentajes de peso definidos, para que el valor de yodo de la cantidad total de aceites sea superior a 10 g de yodo por cada 100 g de la cantidad total de aceites. Las cantidades necesarias respectivas pueden calcularse fácilmente en función de los valores de yodo de los aceites individuales.

Según algunas realizaciones, la formulación a base de aceite vegetal de la invención como se definió anteriormente puede comprender hasta un 25 % de un neutralizador de formaldehído, con respecto al peso total de la formulación. Esto puede ser útil cuando la formulación se usa para la fabricación de tableros o aislantes mediante el uso de resinas a base de formaldehído; no obstante, la presencia del neutralizador de formaldehído para otro tipo de fabricación no es perjudicial. En cualquier caso, si la formulación según la invención comprende una cantidad suficiente de neutralizador de formaldehído, durante la fabricación de tableros o aislantes, convenientemente, no es necesario añadir más neutralizadores de formaldehído para reducir las emisiones de formaldehído a los estándares requeridos.

Según algunas realizaciones, la formulación a base de aceite vegetal de la invención como se define anteriormente

puede comprender hasta un 25 % de un catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído, con respecto al peso total de la formulación. Esto puede ser útil cuando la formulación se usa para la fabricación de tableros y aislantes mediante el uso de resinas a base de formaldehído; no obstante, la presencia de un catalizador para otro tipo de fabricación no es perjudicial. En cualquier caso, si la formulación según la invención comprende suficiente cantidad de catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído, durante la fabricación de los paneles o aislantes, convenientemente, no es necesario añadir catalizadores adicionales para curar las resinas.

Según algunas realizaciones, el contenido de sólidos está entre aproximadamente 45 % en peso y aproximadamente 55 % en peso. El contenido de sólidos se refiere a la suma de todos los componentes de la formulación que son diferentes del agua.

Las formulaciones según la invención son cinéticamente estables, lo que significa que las formulaciones y suspensiones a las que se refiere el término no forman cremas ni se separan en fases distintas dentro del plazo indicado, por ejemplo, no aparecen partículas sólidas en toda la formulación dentro de un intervalo de tiempo. Según algunas realizaciones, la formulación de la invención es cinéticamente estable durante al menos 2 meses a condiciones normales de temperatura y presión, preferentemente al menos 3 meses, más preferentemente al menos 4 meses, aún más preferentemente al menos 6 meses, incluso más preferentemente al menos 1 año, y lo más preferentemente al menos 2 años. Esta estabilidad permite que la formulación se distribuya comercialmente y se ofrezca, sin la necesidad de condiciones especiales o equipos.

El intervalo de tiempo de la estabilidad cinética puede aumentar aún más, durante al menos dos años, reduciendo la temperatura de almacenamiento, por ejemplo, a temperaturas que están entre 5 °C y 15 °C, preferentemente entre 5 °C y 10 °C.

Según algunas realizaciones, la suspensión de ACEITE/AGUA comprendida en la formulación de la invención puede contener hasta 25 % en peso de parafina. La parafina es el estado de la técnica del estado de la técnica para aumentar la naturaleza hidrófoba de tableros o aislantes, y puede incluirse hasta cierto punto en las formulaciones de la invención. La parafina que puede estar contenida en las formulaciones puede ser parafina correspondiente al número CAS 8002-74-2, o cera suelta (petróleo), por ejemplo, correspondiente al número CAS 64742-61-6.

Se ha encontrado que la presencia de aceite de soja en la formulación reduce el punto de fusión inicial del aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado, y sorprendentemente parece contribuir a aumentar la estabilidad de la emulsión. El aceite de soja no hidrogenado tiene un valor de yodo de 120-155 g de yodo por cada 100 g de aceite.

Según algunas realizaciones, la formulación de la invención contiene de 4 a 8 % en peso de aceite de soja.

Según algunas realizaciones, la formulación de la invención puede contener hasta aproximadamente 25 % en peso de parafina y de 2 a 8 % en peso de aceite de soja.

Dentro de la suspensión de ACEITE/AGUA, preferentemente al menos uno del aceite de palma o el aceite de soja son aceites hidrogenados o parcialmente hidrogenados.

En las realizaciones en donde la suspensión de ACEITE/AGUA contiene parafina, las partículas de aceite en la suspensión tienen un diámetro medio Sauter entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 10 micrómetros, preferentemente entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 4 micrómetros, más preferentemente entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 2 micrómetros.

En las realizaciones en donde no hay parafina presente, es decir, en donde el contenido de parafina en la suspensión de ACEITE/AGUA es 0 %, las partículas de aceite en la suspensión tienen un diámetro medio Sauter entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 micrómetros, preferentemente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 9, más preferentemente entre aproximadamente 4 y aproximadamente 8 micrómetros, incluso más preferentemente entre aproximadamente 4 y aproximadamente 7 micrómetros y lo más preferentemente entre aproximadamente 4 y aproximadamente 6 micrómetros.

En la formulación de la invención, preferentemente al menos aproximadamente el 50 % en peso de los ácidos grasos en la cantidad total de aceite son ácidos grasos que tienen de 20 a 22 átomos de carbono. En el caso de que los aceites utilizados como materias primas no contengan suficientes ácidos grasos de dicha longitud, se pueden añadir a la formulación ácidos grasos que tienen de 20 a 22 átomos de carbono, hasta alcanzar el porcentaje indicado.

En la formulación de la invención, el tensioactivo es una mezcla de al menos un tensioactivo no iónico y al menos un tensioactivo aniónico. Los tensioactivos pueden añadirse a la fase acuosa u oleosa, u obtenerse *in situ*, dentro de la fase acuosa, mediante una reacción de saponificación. Los porcentajes en peso indicados se refieren a la concentración final de tensioactivos dentro de la suspensión de ACEITE/AGUA, independientemente de si se añadieron como tal o se generaron *in situ* por reacción de los ácidos grasos contenidos en los aceites o ceras y una etanolamina que se añade a la fase acuosa, antes de llevar a cabo el emulsionado. Al añadir la fase acuosa a la fase oleosa, o viceversa, la etanolamina reaccionará con los ácidos grasos de la fase oleosa y generará un tensioactivo *in*

situ. La etanolamina se puede seleccionar, por ejemplo, aunque sin limitación, a partir de monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina.

La saponificación de grasas y aceites es el proceso de fabricación de jabón más utilizado. Este método implica calentar grasas y aceites y hacerlos reaccionar con un álcali líquido para producir agua y jabón (jabón puro) más glicerina.

El otro proceso importante de fabricación de jabón es la neutralización de los ácidos grasos con un álcali. Las grasas y los aceites se hidrolizan (se dividen) con un vapor de alta presión para producir ácidos grasos crudos y glicerina. Los ácidos grasos se purifican por destilación y se neutralizan con un álcali para producir agua y jabón (jabón puro).

Cuando el álcali es una amina, por ejemplo monoetanolamina o dietanolamina, se forma un jabón de amina.

Por lo general, los jabones de amina se forman "*in situ*" por reacción directa de cantidades apropiadas de amina y ácido graso.

El extremo carboxilato de la molécula de jabón es atraído por el agua. Se llama extremo hidrófilo (que atrae el agua). La cadena de hidrocarburo es atraída por el aceite y la grasa y es repelida por el agua. Se conoce como extremo hidrófobo (que repele el agua).

En algunas realizaciones, el tensioactivo se selecciona entre alcohol secundario etoxilado y alcohol graso etoxilado.

En la formulación de la invención, la proporción de tensioactivo frente a la cantidad total de aceite, generalmente conocida como relación TENSIOACTIVO/ACEITE, en la suspensión de ACEITE/AGUA, está preferentemente entre aproximadamente 4 % en peso y aproximadamente 15 % en peso, más preferentemente entre aproximadamente 4 % en peso y aproximadamente 12 % en peso, incluso más preferentemente entre aproximadamente 4% en peso y aproximadamente 8% en peso, lo más preferentemente entre aproximadamente 4% en peso y aproximadamente 6% en peso.

Según algunas realizaciones, la formulación puede contener hasta un 25 % de un catalizador para curar resinas a base de formaldehído; este catalizador, en el contexto de la presente invención, pretende ser cualquier sustancia adecuada para usarse para curar resinas a base de formaldehído. Puede seleccionarse entre el grupo que comprende bisulfito de amonio, nitrato de amonio y sulfato de amonio, pero no se limita a dichos catalizadores. Dichos catalizadores son necesarios para curar resinas basadas en formaldehído, que se utilizan generalmente en la fabricación de todo tipo de tableros derivados de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, y similares. Si las formulaciones de la invención contienen uno o más catalizadores, no es necesario utilizar más catalizadores o formulaciones adicionales que contengan catalizadores durante el proceso de curado.

Es decir, la presente invención también se refiere a formulaciones que comprenden del 75 al 100 % de las suspensiones de ACEITE/AGUA de la presente invención, y además hasta el 25 % en peso de al menos un catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído. Por tanto, el catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído puede ser un catalizador único o una mezcla de catalizadores. Preferentemente, el catalizador se selecciona entre bisulfito de amonio, nitrato de amonio y sulfato de amonio. Es decir, las formulaciones de la presente invención pueden comprender una suspensión según la presente invención y un catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído, o una formulación de emulsión según la presente invención y dos catalizadores diferentes para curar resinas derivadas de formaldehído, o una suspensión según la presente invención y tres catalizadores diferentes para curar resinas derivadas de formaldehído, etc. Por ejemplo, las formulaciones pueden comprender la suspensión según la presente invención y bisulfito de amonio; o la suspensión según la presente invención y nitrato de amonio; o la suspensión según la presente invención y sulfato de amonio; o la suspensión según la presente invención y bisulfito de amonio y nitrato de amonio; o la suspensión según la presente invención y nitrato de amonio y sulfato de amonio; o la suspensión según la presente invención y bisulfito de amonio y nitrato de amonio y sulfato de amonio. Es decir, todas las combinaciones posibles están incluidas en el alcance de la presente invención.

Según algunas realizaciones, la formulación de la invención puede contener hasta un 25 % de un neutralizador de formaldehído, para eliminar el exceso de formaldehído en las resinas a base de formaldehído, los neutralizadores de formaldehído utilizados habitualmente son urea, monoetanolamina y dietanolamina, pero en las formulaciones de la invención se pueden usar otros neutralizadores de formaldehído.

Por tanto, la presente invención también se refiere a formulaciones que comprenden del 75 al 100 % de la suspensión de ACEITE/AGUA según la presente invención, y además hasta el 25 % en peso de al menos un neutralizador de formaldehído. Por tanto, el neutralizador de formaldehído puede ser un único compuesto o una mezcla de compuestos. Preferentemente, el neutralizador de formaldehído se selecciona entre urea, monoetanolamina y dietanolamina. Es decir, las formulaciones de la presente invención pueden comprender una suspensión según la presente invención y un neutralizador de formaldehído, o una suspensión según la presente invención y dos neutralizadores de formaldehído diferentes, o una suspensión según la presente invención y tres neutralizadores de formaldehído diferentes, etc. Por ejemplo, las formulaciones pueden comprender la suspensión según la presente invención y urea;

la suspensión según la presente invención y monoetanolamina; o la suspensión según la presente invención y dietanolamina; o la suspensión según la presente invención y urea y monoetanolamina; o la suspensión según la presente invención y urea y dietanolamina; o la suspensión según la presente invención y monoetanolamina y dietanolamina. Es decir, todas las combinaciones posibles están incluidas en el alcance de la presente invención.

La invención también se refiere a formulaciones que comprenden de 50 a 100 % de las suspensiones según la presente invención, y además hasta 25 % en peso de al menos un neutralizador de formaldehído, y hasta 25 % en peso de al menos un catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído. Es decir, las formulaciones pueden comprender la suspensión según la presente invención y un neutralizador de formaldehído y un catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído; o la suspensión según la presente invención y un neutralizador de formaldehído y dos catalizadores para curar resinas derivadas de formaldehído; o la suspensión según la presente invención y un neutralizador de formaldehído y tres catalizadores para curar resinas derivadas de formaldehído; o la suspensión según la presente invención y dos neutralizadores de formaldehído y un catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído; o la suspensión según la presente invención y tres neutralizadores de formaldehído y un catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído; o la suspensión según la presente invención y dos neutralizadores de formaldehído y dos catalizadores para curar resinas derivadas de formaldehído; o la suspensión según la presente invención y dos neutralizadores de formaldehído y tres catalizadores para curar resinas derivadas de formaldehído; o la suspensión según la presente invención y tres neutralizadores de formaldehído y un catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído; etc, estando todo tipo de combinaciones incluidas en el alcance de la presente invención. Preferentemente, el catalizador se selecciona entre bisulfito de amonio, nitrato de amonio y sulfato de amonio. Preferentemente, el neutralizador de formaldehído se selecciona entre urea, monoetanolamina y dietanolamina.

Estas formulaciones permiten mejorar simultáneamente la resistencia al agua y facilitar la liberación de moldes y/o curar resinas derivadas de formaldehído y/o eliminar el formaldehído de resinas derivadas de formaldehído, sin la necesidad de añadir productos adicionales para lograr dichos resultados, de los productos finales a los que se aplican. Por ejemplo, si la formulación contiene un neutralizador de formaldehído, normalmente no se necesitan otros productos de neutralización de formaldehído; o si la formulación contiene un catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído, normalmente no se necesitan otros productos catalizadores; etc.

Los neutralizadores de formaldehído y catalizadores para resinas derivadas de formaldehído se incorporarán a las suspensiones por dos métodos preferentes:

A) Se solubilizan en la fase acuosa antes de comenzar el proceso de emulsionado.

B) Se incorporarán mediante agitación y/o dispersión mecánica en una suspensión terminada como se definió anteriormente, según la invención.

Se pueden añadir otros aditivos a las formulaciones, tales como, por ejemplo, uno o más biocidas o coadyuvantes y aditivos de proceso, como agentes reológicos, agentes antiespumantes, estabilizadores, modificadores de aspecto, espesantes, agentes gelificantes, agentes que confieren viscosidad o textura, agentes fluidificantes, diluyentes y cargas.

Los agentes reológicos son una categoría muy importante de aditivos de proceso, cuya función es actuar sobre el comportamiento mecánico-fluido de compuestos líquidos o en forma de polvo. Como facilita o inhibe el desplazamiento y dependiendo del campo de aplicación, en ocasiones también se conocen como espesantes, agentes gelificantes, agentes que confieren viscosidad o textura o agentes fluidificantes.

Los estabilizadores incluyen una amplia variedad de reactivos que evitan la degradación de la calidad del producto a lo largo del tiempo bajo la influencia de fenómenos fisicoquímicos (sedimentación, floculación), fenómenos químicos (oxidación, fotodegradación) o biológicos (ataque microbiano).

Los modificadores de aspecto se parecen a los aditivos anteriores, ya que actúan en otro sentido, el aspecto. Incluyen diferentes compuestos capaces de interactuar con la luz, como pigmentos blancos opacos, pigmentos negros y de colores, agentes y compuestos perlescentes, fluorescentes o fosforescentes que producen un aspecto mate.

Los aditivos de proceso combinan una amplia gama de compuestos, ya que incluyen todos los adyuvantes de formulación que facilitan las operaciones de preparación del producto y su aplicación.

Los diluyentes y cargas pueden entrar en esta categoría aunque no desempeñen ningún papel en la eficacia de la fórmula. En efecto, a menudo se introducen en la fórmula para reducir su coste y aumentar su volumen o peso. De hecho, son importantes ya que sirven como matriz para los compuestos activos y, por tanto, facilitan su manipulación al garantizar la cohesión de los polvos y disminuir la viscosidad de las fórmulas líquidas. Se distinguen de otros adyuvantes por dos características: son baratos y se incorporan a la fórmula en altas proporciones.

Algunos aditivos comerciales que pueden usarse y que se han sometido a ensayo en el marco de la presente invención

son, como ejemplo ilustrativo:

Biocidas: Mergal® 758, Acticide® MBS, Mirecide® M / 85.

Agentes antiespumantes: BYK® 037, BIY® 12, Foammaster® MO NXZ, Contrapen® PR 194, Mergal® 758, Mergal® V684k, Mergal® 721K3.

Aplicaciones industriales

Las formulaciones de la presente invención pueden aplicarse a varios productos para aumentar su naturaleza hidrófoba, es decir, para mejorar su resistencia al agua, principalmente a todo tipo de materiales hidrófilos, principalmente materiales que comprenden fibras celulósicas, bien fibras vegetales o bien fibras de madera, como artículos obtenidos de madera sólida o composites que comprenden fibras celulósicas, por ejemplo, filamentos, partículas, fibras y virutas de madera u otras fuentes vegetales, como paja de centeno, paja de trigo, paja de arroz, tallos de cáñamo, tallos de kenaf o residuos de caña de azúcar, opcionalmente combinados con fibras sintéticas. Tales materiales hidrófilos que comprenden fibras celulósicas incluyen, pero sin limitación, tableros de madera maciza, tableros de madera microlaminados (LVL), tableros de madera contrachapada, tableros de filamentos orientados (OSB), tableros de partículas aglomerados con resinas, tableros de partículas aglomerados con cemento, tableros de fibra (incluyendo tableros de MDF y HDF), composites de madera-plástico (WPC), que son materiales hidrófilos hechos de fibra de madera y/o serrín y termoplástico(s) como polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo) y composites de madera fabricados con aglutinantes inorgánicos como yeso, Cemento Portland o cemento de magnesita, que contiene entre 10 y 70 % en peso de partículas de madera. Las formulaciones también se pueden usar para aumentar la naturaleza hidrófoba de los aislantes de fibra de vidrio o aislantes de lana de roca.

Las formulaciones mejoran las propiedades repelentes al agua de los materiales a los que se aplican, es decir, la resistencia al agua, reduciendo especialmente el hinchamiento de los materiales cuando se exponen al agua, y también la absorbancia de agua.

Un objetivode la invención es el uso de una formulación según la presente invención en la fabricación de artículos seleccionados entre tableros derivados de madera, tableros de composite de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada, cartón, aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos.

El uso anterior aumentará la naturaleza hidrófoba de los artículos fabricados, en particular tableros derivados de madera, tableros de composite de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada, cartón, aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, fabricados con las formulaciones según la invención.

Los artículos pueden fabricarse utilizando una resina a base de formaldehído para lograr la cohesión de las fibras, partículas, virutas, etc.

En tal caso, el uso de la formulación según la invención, que comprende además hasta 25 % en peso de al menos un neutralizador de formaldehído, reduce aún más el formaldehído libre en los artículos fabricados, es decir, reduce la emisión de formaldehído de los artículos fabricados.

En algunas realizaciones, dicha emisión de formaldehído se reduce a 1 mg de formaldehído por metro cuadrado y hora, o menos, medido con el método de análisis de gases UNE-EN ISO 12460-3:2016.

Las formulaciones también pueden ser útiles como formulaciones internas de liberación de molde. Las formulaciones pueden usarse, por ejemplo, en la fabricación de artículos moldeados, como tableros o paneles, para evitar la adherencia de fibras o virutas, aglomerados con resinas sintéticas, a las partes metálicas del proceso, reduciendo así el grado de suciedad del proceso de fabricación.

Las formulaciones también pueden ser útiles como formulaciones externas de liberación de molde. Las formulaciones pueden aplicarse, por ejemplo, sobre la superficie de las capas o intercalados de fibras y/o virutas y/o partículas y/o fibra de vidrio o lana de roca, por ejemplo, aunque sin limitación, por pulverización, antes de prensado en una prensa, durante la fabricación de tableros derivados de celulosa, tableros derivados de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos.

Las formulaciones de la presente invención proporcionan, además de mejorar varias características de los productos finales, como se ha indicado anteriormente, la ventaja técnica de reducir el consumo de energía, tanto durante la preparación de la suspensión como de la formulación, en comparación con las emulsiones basadas en parafina del estado de la técnica y durante su aplicación.

Este ahorro de energía se basa en el hecho de que en el proceso de emulsión por baja energía mecánica no se utilizan homogeneizadores, ahorrando así al menos aproximadamente 10 kwh por tonelada de suspensión fabricada. La

energía mecánica requerida en el proceso de emulsionado se reduce en más del 50 %.

Al realizar el proceso de refinado industrial de material lignocelulósico (por ejemplo, aunque sin limitación, MDF o pulpa de papel) usando las formulaciones de la invención, en comparación con el uso de suspensiones de parafina tradicionales, se detecta una reducción de aproximadamente el 15-20 % de consumo de energía, por ejemplo se observó una reducción de 140 kw/h de la madera de pino seca refinada cuando se usan suspensiones de parafinas tradicionales, hasta 115 kw/h/tonelada de madera de pino seca refinada cuando se usan las formulaciones según la presente invención.

Por tanto, un aspecto adicional de la invención es un proceso de refinado industrial de material lignocelulósico, caracterizado por el uso de formulaciones según la presente invención. En una realización particular, dicho proceso de refinado industrial tiene un consumo de energía que se reduce en más del 10 % en comparación con un proceso de refinado industrial de material lignocelulósico que utiliza suspensiones de parafina según el estado de la técnica, preferentemente en más del 15 %, más preferentemente entre 15 y 20 %.

Como realización particular, el tablero de fibra puede ser un tablero fabricado mediante el uso de fibras lignocelulósicas usando calor y/o presión, según la norma EN 316. Además en otra realización de un tablero de fibras, un tablero de fibra duro como se define en la norma EN316, fabricado a partir de fibras lignocelulósicas por medio de un "proceso húmedo", es decir, con un contenido de agua de las fibras, cuando se forma en el tablero, de 20 % o más, tiene una densidad de 900 kg/m³ o más. Como realización particular, el tablero de partículas aglomerado con resinas es una fabricación que aplica calor y presión a las partículas de madera (virutas, partículas, serrín, virutas y similares) y/u otros materiales lignocelulósicos en forma de partículas (cáñamo, lino, fibras de bagazo y similares), mediante la adición de un aglutinante, según la norma EN 309. Como realización particular, el tablero de fibras orientadas (OSB) está constituido por varias capas de virutas de madera, de determinada forma y grosor, con la adición de un aglutinante, según la norma EN 300.

Cuando las formulaciones comprenden además al menos una resina de formaldehído y al menos un catalizador para curar resinas a base de formaldehído, y se aplican en la fabricación de paneles o tableros derivados de madera, se pueden obtener paneles o tableros que cumplan con las normas europeas, sin necesidad de más compuestos o productos, e incluso pueden clasificarse como E1 según la norma EN 120, con respecto a su contenido de formaldehído, o incluso alcanzar una clasificación CARB II, según la norma ASTM E 1333.

Por tanto otro objeto de la invención son tableros (tableros derivados de madera, tableros de composite de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, madera contrachapada, cartones, tableros de filamentos orientados), obtenidos mediante el uso de una resina derivada de formaldehído y la formulación de la invención que comprende además un neutralizador de formaldehído, que tienen una emisión de formaldehído de 1 mg de formaldehído por metro cuadrado y hora, o menos, medido con el método de análisis de gases UNE-EN ISO 12460-3:2016.

Las formulaciones de la invención también pueden aplicarse a aislantes de fibra de vidrio o lana de roca para mejorar su resistencia al agua y, si las formulaciones comprenden, además de la suspensión, al menos un catalizador para curar resinas a base de formaldehído, también actúan como una formulación catalizadora para curar las resinas derivadas de formaldehído de los aislantes de fibra de vidrio o lana de roca. O si las formulaciones comprenden, además de la suspensión, al menos un neutralizador de formaldehído, también actúan como formulación para eliminar el formaldehído en exceso.

Por tanto otro objeto de la invención son los aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, obtenidos mediante el uso de una resina derivada de formaldehído y la formulación de la invención que comprende además un neutralizador de formaldehído, que tienen una emisión de formaldehído de 1 mg de formaldehído por metro cuadrado y hora, o menos, medido con el método de análisis de gases UNE-EN ISO 12460-3:2016.

Por tanto la presente invención se refiere al uso de una formulación según la invención, para mejorar la resistencia al agua de tableros derivados de madera, tableros de composite de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada, cartones, o aislantes de fibra de vidrio o lana de roca. La presente invención también se refiere a tableros derivados de madera, tableros de composite de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada, cartones o aislantes de fibra de vidrio o lana de roca obtenidos mediante el uso de las formulaciones de la invención.

Un objetivo adicional de la invención es el uso de una formulación ACEITE/AGUA según la presente invención en la fabricación de tableros derivados de madera, tableros de composite de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada, aislantes de cartón, fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos. La presente invención también se refiere a tableros derivados de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, tableros u otros artículos de aislamiento hechos de fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos, obtenidos mediante el uso de las formulaciones de la invención.

La presente invención también se refiere al uso de una formulación según la invención, como formulación interna de liberación de molde en la fabricación de tableros derivados de madera, tableros de composite de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada, cartones, aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos. Por tanto, las formulaciones se pueden

5 usar, por ejemplo, para reducir o evitar la adherencia de las fibras, virutas o partículas, pegadas con resinas sintéticas, a las partes metálicas del proceso de fabricación, reduciendo el grado de suciedad del proceso de fabricación. La presente invención también se refiere a tableros derivados de madera, tableros de composite de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada, cartones o

10 aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos, obtenidos mediante el uso de las formulaciones de la invención.

Además, la invención se refiere al uso de una formulación según la invención, como formulación externa de liberación de molde para aplicar a las capas o intercalados de fibras y/o virutas y/o partículas y/o fibra de vidrio o lana de roca, antes de prensado en una prensa, en la fabricación de tableros derivados de madera, tableros de composite de

15 madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada, aislantes de cartón, fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos. Por tanto, las formulaciones se pueden usar, por ejemplo, para reducir o evitar la adherencia de los paneles o tableros al proceso de fabricación. La presente invención también se refiere a tableros derivados de madera, tableros de composite de

20 madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, tableros de filamentos orientados, madera contrachapada, cartones, aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos, obtenidos mediante dicho uso.

Fabricación de tableros de MDF

25 La Asociación de Paneles Compuestos define el tablero de fibra de densidad media (MDF) como un producto de panel formado en seco fabricado a partir de fibras lignocelulósicas combinadas con una resina sintética u otro aglutinante adecuado. Los paneles se comprimen hasta una densidad de 496 a 801 kilogramos por metro cúbico (kg/m^3) en una prensa caliente. Todo el enlace entre fibras está formado por una resina sintética u otro aglutinante orgánico adecuado.

30 MDF tiene una densidad más uniforme en todo el tablero y tiene bordes lisos, ajustados que pueden someterse a maquinizado. Se le puede dar el acabado de una superficie lisa y grano impreso, eliminando la necesidad de chapas y laminados. La mayoría de los paneles de MDF más gruesos se utilizan como material central en los paneles de muebles. Los paneles de fibra de densidad media más delgados que 1,27 cm se suelen utilizar para revestimiento.

35 Las etapas generales utilizadas para producir MDF incluyen pulpa mecánica de virutas de madera a fibras (refinado), secado, mezcla de fibras con resina y, en ocasiones, cera, formando el material resinado para dar lugar a una estera, y prensado en caliente.

40 El material para MDF consiste normalmente en virutas de madera. Las virutas de madera se suministran generalmente mediante camión o ferrocarril desde ubicaciones externas, como aserraderos, plantas de madera contrachapada, instalaciones de fabricación de muebles, fábricas de virutas satélite y operaciones de astillado de árboles enteros. Si se preparan virutas de madera de forma local, se quita la corteza a los troncos, se cortan en longitudes más manejables y luego se envían a las astilladoras. Si fuera necesario, las virutas se lavan para eliminar la suciedad y otros desechos.

45 Las virutas limpias se ablandan en un digestor presurizado con vapor, luego se transportan a una cámara de refinado presurizada. En la cámara de refinado, los discos giratorios simples o dobles se utilizan para formar pulpa mecánicamente a partir de las virutas suavizadas y dar lugar a fibras adecuadas para la preparación del tablero.

A partir de los refinadores, las fibras se trasladan al área de secado y mezcla. Se puede usar un pre-secador giratorio para el secado inicial de material relativamente húmedo. Independientemente de si se usa o no un pre-secador previo, generalmente se usan secadores de tubo para reducir el contenido de humedad de las fibras a los niveles deseados. En la fabricación de MDF se usan comúnmente sistemas de secado de tubo de una o varias etapas. La mayoría de los sistemas de secado de tubo de etapas múltiples incorporan dos etapas. En los secadores de tubo de etapas múltiples, hay un secador de tubo primario y un secador de tubo de segunda etapa en serie separados por un punto

50 de emisión, como un colector ciclónico. Normalmente, se proporciona calor a los secadores de tubo mediante combustión directa de propano, gas natural, o aceite destilado o mediante calentamiento indirecto.

55

La secuencia de las operaciones de secado y mezcla depende del método por el cual las resinas y otros aditivos se mezclan con las fibras. Las resinas de urea-formaldehído (UF) son las resinas más comunes utilizadas en la fabricación

60 de MDF. También se usan resinas fenólicas, resinas de melamina e isocianatos. Algunas plantas inyectan resinas en una mezcladora de retención corta, mientras que la mayoría de las instalaciones inyectan formulaciones de resina en una línea de soplado. Si se añade resina en una mezcladora por separado, las fibras se secan primero y se separan de la corriente de gas mediante un ciclón de recuperación de fibra, luego se transportan a la mezcladora. Entonces las fibras se mezclan con resina, cera, y cualquier otro aditivo y se transportan a un recipiente de almacenamiento de

65 fibra seca.

Si se usa un sistema de soplado, las fibras se mezclan primero con resina, cera y otros aditivos en una línea de soplado, que es un conducto que descarga las fibras resinadas en el secador. Después del secado, las fibras se separan de la corriente de gas mediante un ciclón de recuperación de fibra y luego se transportan a un recipiente de almacenamiento de fibra seca.

El aire transporta las fibras resinadas del recipiente de almacenamiento seco a la máquina de conformado, donde se depositan en un sistema de cribado de movimiento continuo. La estera formada de manera continua debe pre-prensarse antes de cargarla en la prensa caliente. Después del pre-prensado, se realiza un recorte previo. El material recortado se recoge y recicla en la máquina de conformado.

Las esteras pre-prensadas y recortadas se transfieren a la prensa en caliente. La prensa aplica calor y presión para activar la resina y unir las fibras en un panel sólido. La estera se puede someter a presión en una prensa caliente continua, o la estera precomprimida se puede cortar con una sierra de corte volante para dar lugar a esteras individuales que luego se cargan en una prensa caliente de tipo lotes, de múltiples aperturas. En las plantas domésticas de MDF el calentamiento con vapor o aceite caliente de las placas de prensado resulta común. Después de prensado, los tableros se enfrían, liján, recortan, y se sierran hasta dimensiones finales. Los tableros también pueden pintarse o laminarse. Finalmente, el producto terminado se empaqueta para su envío.

Las formulaciones de la invención pueden usarse en la fabricación de tableros de MDF, tanto para aumentar su naturaleza hidrófoba como para reducir su adherencia al equipo durante la fabricación.

Breve descripción de las figuras

Las Figuras 1 a) y b) muestran imágenes SEM representativas correspondientes a la muestra FORESA WAX 2102. Como se puede observar, la muestra se distribuye homogéneamente en la superficie del cubreobjetos de vidrio donde se depositó dando lugar a la formación de una película (Figura a)). En algunas partes de la muestra, es posible observar una morfología esférica que podría deberse a la formación de partículas previas a su coalescencia como película (Figura b)).

Las Figuras 2 a) y b) muestran imágenes SEM representativas correspondientes a la muestra S21 del Ejemplo 5. Como se puede observar, la muestra está constituida por esferas bien separadas que presentan una alta polidispersidad.

La Figura 3 representa gráficamente la viscosidad medida a diferentes tasas de cizalladura para la formulación según la invención S21 en diferentes fechas (reflejadas por diferentes formas).

La Figura 4 muestra un gráfico de la distribución del diámetro Sauter de las partículas, en diferentes instantes de tiempo: semanas 0, 1, 2, 3 y 4, para la formulación S8.

Ejemplos

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

A lo largo de los Ejemplos, las formulaciones a base de aceite vegetal cinéticamente estables de la invención se comparan repetidamente con suspensiones comerciales de parafina, que corresponden al patrón de estado de la técnica usado habitualmente. Están disponibles al público en la compañía española FORESA, S.A. (<http://www.foresa.com/en>), ofrecidas bajo las denominaciones FORESA WAX 2102 (la UFI europea (<https://poisoncentres.echa.europa.eu/es/ufi-generator>) para esta suspensión en la actualidad es 30001013/1) y FORESA WAX 1102 (la UFI europea (<https://poisoncentres.echa.europa.eu/es/ufi-generator>) para esta suspensión en la actualidad es 30001399/1).

FORESA WAX 2102 contiene una combinación de dos tipos de parafina, en particular aproximadamente 45 % en peso de una parafina con un bajo contenido de aceite (contenido de aceite inferior al 6 % en peso, punto de fusión 49-58 °C) y aproximadamente 11 % de una parafina con alto contenido de aceite (contenido de aceite máximo 12 % en peso, punto de fusión 42-53 °C), tiene un contenido de sólidos del 58-62 % en peso y un pH a 25 °C entre 8,5 y 10,5.

FORESA WAX 1102 solo contiene parafina con alto contenido de aceite (contenido de aceite entre 6 y 12 % en peso, punto de fusión 42-53 °C), tiene un contenido de sólidos entre 58 y 62 % en peso y un pH a 25 °C entre 8,5 y 10,5,

Ejemplo 1: Preparación de formulaciones

Se prepararon diversas formulaciones.

Algunas se prepararon por emulsión de ACEITE/AGUA directa, otras con el método de inversión de fase EIP, otras

con un método combinado EIP y PIT. Los métodos se explicaron anteriormente.

En la TABLA 1 (véase a continuación), se muestra un listado de algunas de las formulaciones preparadas, detallando el porcentaje en peso de los componentes individuales, el nivel de saturación del aceite de palma utilizado (por indicación del valor de yodo) y el tipo de tensioactivo utilizado. Asimismo, se indica el método de emulsionado:

a: Método directo ACEITE/AGUA

b: Método EIP

c: Método combinado EIP y PIT

En otra columna, se indica el diámetro medio de partícula Sauter. Todas las formulaciones obtenidas tenían una estabilidad de al menos 2 meses en condiciones normales de temperatura y presión (es decir, una temperatura de aproximadamente 20 °C y una presión absoluta de aproximadamente 1 atm).

Aquellas formulaciones que tienen un valor de yodo de la cantidad total de aceite superior a 10 g de I₂ por cada 100 g de aceite total están según la presente invención.

TABLA 1

Suspensión (S) ACEITE/AGUA N.º	Contenido de sólidos (%)	Parafina (% en peso)	Aceite de palma hidrogenado (valor de yodo)	Aceite de palma hidrogenado (% en peso)	Aceite de soja (% en peso)	Tensioactivo	Tensioactivo (%)	Ácido graso de cadena larga (% en peso)	Etanolamina (% en peso)	Método de emulsionado	Estabilidad cinética	Diámetro Sauter (micrómetros)	Valor de yodo del aceite total
S1	46	20	≤ 10 g l/2/100 g	20	0	Alcohol Graso Etoxidado	2	2	2	C	2 MESES	0,40	< 10 g 12/100 g
S2	46	20	≤ 10 g b/100 g	20	0	Alcohol Graso Etoxidado	2	2	2	C	> 1 MES	0,77	< 10 g 12/100 g
S3	45	8	≤ 10 g l/2/100 g	32	0	Alcohol Graso Etoxidado	1	2	2	a	2 MESES	9,30	< 10 g 12/100 g
S4	45,5	8	≤ 10 g l/2/100 g	32	0	Etoxidado de alcohol secundario de alcohol graso etoxidado	1,5	2	2	a	> 3 MESES	7,87	< 10 g 12/100 g
S5	45	0	≤ 10 g l/2/100 g	36	4	Etoxidado de alcohol secundario	1	2	2	a	> 2 MESES	7,67	> 10 g 12/100 g
S6	45	4	≤ 10 g l/2/100 g	36	0	Etoxidado de alcohol secundario	1	2	2	a	3 MESES	7,51	< 10 g 12/100 g
S7	49	0	≤ 10 g l/2/100 g	36	8	Etoxidado de alcohol secundario	1	2	2	a	3 MESES	6,11	> 10 g 12/100 g
S8	49	/	≤ 10 g l/2/100 g	40	4	Etoxidado de alcohol secundario	1	2	2	a	1 MES	7,30	< 10 g 12/100 g
S9	45	/	≤ 10 g l/2/100 g	40	/	Etoxidado de alcohol secundario	1	2	2	a	> 2 MESES	7,0	< 10 g 12/100 g
S10	45	/	≤ 10 g l/2/100 g	36	4	Etoxidado de alcohol secundario	1	2	2	a	> 2 MESES	7,0	> 10 g 12/100 g
S11	48	/	≤ 10 g l/2/100 g	35	5	Etoxidado de alcohol secundario	1	5	2	a	2 MESES	7,0	> 10 g 12/100 g
S12	50	/	≤ 10 g l/2/100 g	40	5	Etoxidado de alcohol secundario	1	2	2	a	2 MESES	5,39	> 10 g 12/100 g

(continuación)

Suspensión (S) ACEITE/AGUA N.º	Contenido de sólidos (%)	Parafina (% en peso)	Aceite de palma hidrogenado (valor de yodo)	Aceite de palma hidrogenado (% en peso)	Aceite de soja (% en peso)	Tensioactivo	Tensioactivo (%)	Ácido graso de cadena larga (% en peso)	Etanolamina (% en peso)	Método de emulsionado	Estabilidad cinética	Diámetro Sauter (micrómetros)	Valor de yodo del aceite total
S13	45	/	≤ 10 g l ² /100 g	35	5	Etoxilato de alcohol secundario	1	2	2	b	4 MESES	6,69	> 10 g l ² /100 g
S14	44,5	/	≤ 10 g l ² /100 g	20	20	Etoxilato de alcohol secundario	1	2	2	a	5 MESES	6,40	> 10 g l ² /100 g
S15	47	/	≤ 10 g l ² /100 g	36	6	Etoxilato de alcohol secundario	1	2	2	a	2 MESES	5,0	> 10 g l ² /100 g
S16	47	/	≤ 10 g l ² /100 g	36	6	Etoxilato de alcohol secundario	1	2	2	a	2 MESES	5,0	> 10 g l ² /100 g
S17	47	/	≤ 10 g l ² /100 g	36	6	Etoxilato de alcohol secundario	1	2	2	a	2 MESES	5,0	> 10 g l ² /100 g
S18	45	/	≤ 10 g l ² /100 g	36	4	Etoxilato de alcohol secundario	1	2	2	a	4 MESES	4,27	> 10 g l ² /100 g
S19	47	/	≤ 10 g l ² /100 g	36	6	Etoxilato de alcohol secundario	1	2	2	a	4 MESES	4,76	> 10 g l ² /100 g
S20	51	/	≤ 10 g l ² /100 g	40	6	Etoxilato de alcohol secundario	1	2	2	a	2 MESES	5,0	> 10 g l ² /100 g
S21	45	/	≤ 10 g l ² /100 g	36	4	Etoxilato de alcohol secundario	1	2	2	a	4 MESES	5,63	> 10 g l ² /100 g
a: Método directo ACEITE/AGUA b: Método de inversión de fase EPI c: Método combinado de inversión de fase EIP y PIT													

Ejemplo 2: Preparación detallada de una emulsión o suspensión según la invención con el método directo
ACEITE/AGUA: S6 (véase TABLA 1)

Se mezclaron 20 g de parafina BE-30, 180 g de cera de palma hidrogenada, con un valor de yodo ≤ 10 g de $I_2/100$ g, y 5 g de Tergitol® 15-S se mezclaron, se introdujeron en un reactor de fase oleosa y se calentó a aproximadamente 70 °C. Se introdujeron 275 g de agua en un reactor de fase acuosa y se calentó a aproximadamente 70 °C. La fase oleosa se añadió lentamente a la fase acuosa a una velocidad de 20 g/min. La mezcla se homogeneizó, a una velocidad de agitación de 450 rpm. Posteriormente la mezcla se enfrió, a una tasa de 4,5 °C por minuto, hasta alcanzar una temperatura de 20-25 °C. Se obtuvieron casi 500 g de una suspensión líquida, que tenía un valor de pH de aproximadamente 10 y aproximadamente 45 % de sólidos. La suspensión fue cinéticamente estable durante al menos 3 meses, en condiciones normales de presión y temperatura.

Ejemplo 3: Preparación detallada de una emulsión o suspensión según la invención con el método directo
ACEITE/AGUA: S9 (véase TABLA 1)

Se introdujeron 200 g de cera de palma hidrogenada fundida, con un valor de yodo ≤ 10 g de $I_2/100$ g, en un reactor de fase oleosa, se añadieron 7 g de ácido graso de cadena larga y se calentó a aproximadamente 70 °C bajo agitación a aproximadamente 1000 rpm. Se introdujeron 275 g de agua en un reactor de fase acuosa y se añadieron 10 g de dietanolamina, para obtener un tensioactivo aniónico *in situ*, por reacción con ácidos grasos; y el contenido del reactor se calentó a aproximadamente 70 °C. La fase oleosa se añadió lentamente a la fase acuosa a una velocidad de 14 g/min, con una velocidad de dispersión de 150 rpm. Una vez completada la adición, se añadieron 5 g de tensioactivo no iónico, un etoxilato de alcohol secundario, por ejemplo Tergitol 15-S-9. La reacción de dietanolamina y ácidos grasos para obtener un tensioactivo aniónico ya se ha producido. La mezcla se agitó durante 16 min. Posteriormente la mezcla se enfrió, a una tasa de 4,5 °C por minuto, hasta alcanzar una temperatura de 20-25 °C. Se obtuvieron casi 500 g de una suspensión líquida, que tiene aproximadamente 45 % de sólidos. La suspensión fue cinéticamente estable durante al menos 2 meses, en condiciones normales de presión y temperatura.

Ejemplo 4: Preparación detallada de una emulsión o suspensión según la invención con el método directo
ACEITE/AGUA: S11 (véase TABLA 1)

Se mezclaron 350 g de cera de palma hidrogenada, con un valor de yodo ≤ 10 g de $I_2/100$ g, y 50 g de aceite de soja, se introdujeron en un reactor de fase oleosa y se calentó a aproximadamente 95 °C. Se introdujeron 556 g de agua en un reactor de fase acuosa, se añadieron 20 g de dietanolamina y la mezcla se calentó a aproximadamente 95 °C. La fase oleosa se añadió lentamente a la fase acuosa a una velocidad de 40 g/min. La mezcla se homogeneizó, a una velocidad de agitación de 800 rpm. Se añadieron 10 g de Tergitol® 15-S-9. Posteriormente la mezcla se enfrió, a una tasa de 7 °C por minuto, hasta alcanzar una temperatura de 20-25 °C. Se obtuvieron casi 1000 g de una suspensión líquida, que tenía aproximadamente 48% de sólidos. La suspensión fue cinéticamente estable durante al menos 1 mes, en condiciones normales de presión y temperatura.

Ejemplo 5: Escalado industrial de la preparación de una suspensión según la invención con el método directo
ACEITE/AGUA: S21 (véase TABLA 1)

En un reactor de 4 m³, equipado con un dispersor a 120 rpm, se introdujeron 1405 kg de agua. Se incorporaron 30 kg de dietanolamina, y posteriormente 35 kg de ácido graso de cadena larga. Se introdujeron 100 kg de aceite de soja, junto con 0,5 kg de agente antiespumante. Posteriormente, Se añadieron 25 kg de Tergitol 15-S-9 al reactor. A continuación, se añadieron 900 kg de polvo sólido de cera de palma hidrogenada, con un valor de yodo ≤ 10 g de $I_2/100$ g, a una tasa de 50 kg/min, así como otros 2 kg de agente antiespumante. La mezcla se agita a 120 rpm, durante 30 minutos a una temperatura de 75 °C. Mientras la mezcla se enfriaba, a una tasa de 1 °C por minuto, hasta alcanzar una temperatura de 20-25 °C, se añadieron 2,5 kg de biocida. Se obtuvieron casi 2500 kg de una suspensión líquida, que tenía aproximadamente 48% de sólidos. La suspensión fue cinéticamente estable durante al menos 4 meses, en condiciones normales de presión y temperatura. Las variables como el diámetro de Sauter fueron comparables con la suspensión obtenida a escala de laboratorio.

Ejemplo 6: Preparación detallada de una emulsión o suspensión según la invención con el método de inversión de fase EPI: S13 (véase TABLA 1)

Se mezclaron 175 g de cera de palma hidrogenada fundida, con un valor de yodo ≤ 10 g de $I_2/100$ g, 25 g de aceite de soja y 7 g de ácido graso de cadena larga, se introdujo en un reactor de fase oleosa y se calentó a aproximadamente 70 °C, bajo agitación a aproximadamente 150 rpm. Se introdujeron 275 g de agua en un reactor de fase acuosa, se añadieron 10 g de dietanolamina, para obtener un tensioactivo aniónico *in situ* por reacción con ácidos grasos, y la mezcla se calentó a aproximadamente 70 °C. La fase oleosa se añadió a la fase acuosa a una velocidad de 30 g/min, y se dispersó a una velocidad de 800 rpm. Posteriormente, se añaden 5 g de Tergitol 15-S-9, y la mezcla se agita a 800 rpm durante 25 minutos. La mezcla se enfrió a una tasa de 7 °C por minuto hasta alcanzar 20-25 °C. La suspensión obtenida fue cinéticamente estable durante al menos 4 meses, en condiciones normales de presión y temperatura.

Ejemplo 7: Preparación detallada de una emulsión o suspensión con el método combinado EIP y PIT: S2 (véase

TABLA 1)

Se mezclan 100 g de parafina BE-30, 100 g de cera de palma hidrogenada fundida, con un valor de yodo ≤ 10 g de $I_2/100$ g, y 7 g de ácido graso de cadena larga, en un reactor de fase oleosa, y se calienta a aproximadamente 80 °C bajo agitación suave a aproximadamente 120 rpm. Se introdujeron 275 g de agua en un reactor de fase acuosa, se añadieron 10 g de dietanolamina, para obtener un tensioactivo aniónico *in situ*, y la mezcla se calentó a aproximadamente 70 °C. La fase acuosa se añadió a la fase oleosa a una velocidad de 40 g/min, con una velocidad ultraturax de 10.000 rpm (método EIP). Una vez completada la adición, se añadieron 10 g del tensioactivo Findet 1618-AR, manteniendo una temperatura de al menos 85 °C (método PIT). La mezcla se mantuvo durante 20 min. La mezcla se homogeneizó a 350 bar. Después, la mezcla se enfrió a 20-25 °C, a una tasa de 6°C por minuto, para obtener una suspensión de ACEITE/AGUA. La suspensión obtenida fue estable durante al menos 1 mes.

Ejemplo 8: Potencial Z comparativo de la suspensión de parafina comercial FORESA WAX 2102 y la suspensión S21 de la invención

El análisis del potencial Zeta es una técnica para determinar la carga superficial de nanopartículas en solución (coloides). El potencial Zeta es un indicador de las interacciones electrostáticas entre partículas y normalmente se emplea para predecir la estabilidad coloidal de una dispersión. El potencial zeta se obtuvo a partir de la movilidad electroforética aplicando la aproximación de Smoluchowski o la suposición de doble capa delgada. La TABLA 2 muestra los resultados correspondientes al potencial Z obtenido para las dos muestras en estudio: S21 de la invención y una suspensión comercial de parafina, comercializada como FORESA WAX 2102, que tiene un contenido de sólidos entre 58 y 62 % y un periodo de caducidad a 20 °C de 6 meses.

TABLA 2

Muestra	Potencial Z (mV)
Foresa Wax 2102	-25,4 $\pm$ 3,8
S21	-42,7 $\pm$ 5,9

Ambas muestras presentaron valores negativos de potencial Z. La muestra S21 presenta un potencial Z más negativo que la muestra FORESA WAX 2102, lo que indica una mayor estabilidad coloidal de S21.

Ejemplo 9: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de suspensión comercial de parafina FORESA WAX 2102 y suspensión S21 de la invención

SEM es una técnica para examinar y analizar la morfología de la superficie de las muestras. El haz electrónico de una columna de pistola de electrones se reduce mediante lentes condensadoras en un punto fino tan pequeño como 1 nm de diámetro que se escanea a través de un área seleccionada de la superficie de la muestra. Las interacciones entre el haz electrónico y la muestra dan lugar a señales de diferente intensidad que son recogidas por detectores y almacenadas en la memoria del ordenador para luego dibujar mapas de variaciones en el brillo en la pantalla de la imagen. La señal más utilizada producida por la interacción del haz electrónico primario con la muestra es la señal de emisión de electrones secundaria que varía con la topografía de la superficie de la muestra que es oscura para los huecos y brillante para los bordes. La ampliación de la imagen se determina mediante la relación entre tamaño de la imagen mostrada y tamaño del área escaneada en la muestra.

Las Figuras 1 a) y b) muestran imágenes SEM representativas correspondientes a la muestra FORESA WAX 2102. Como se puede observar, la muestra se distribuye homogéneamente en la superficie del cubreobjetos de vidrio donde se depositó dando lugar a la formación de una película (Figura a)). En algunas partes de la muestra, es posible observar una morfología esférica que podría deberse a la formación de partículas previas a su coalescencia como película (Figura b)).

Las Figuras 2 a) y b) muestran imágenes SEM representativas correspondientes a la muestra S21 del Ejemplo 5. Como se puede observar, la muestra está constituida por esferas bien separadas que presentan una alta polidispersidad.

Ejemplo 10: Preparación de una formulación de la invención, que comprende urea como neutralizador de formaldehído

Se introducen 100 g de parafina BE-30, 100 g de cera de palma hidrogenada, que tiene un valor de yodo superior a 10, y se añaden 10 g de un alcohol graso etoxilado de HLB (balance lipófilo hidrófilo) entre 10 y 14 a la fase oleosa en el reactor de fase oleosa. Esta mezcla se mantiene bajo agitación y a una temperatura mínima de 60 °C, entre 60 °C y 95 °C, preferentemente entre 70 °C y 80 °C. Se incorporan 10 g de ácido graso de cadena larga en el reactor de fase oleosa.

Se introducen 600 g de agua en el reactor de fase acuosa, se mantiene bajo agitación y a una temperatura de al menos 60 °C y máxima de 100 °C, preferentemente entre 70 °C y 80 °C. Posteriormente se incorpora la etanolamina correspondiente para formar el jabón, por ejemplo, 7 g de dietanolamina. El neutralizador de formaldehído y/o

catalizador se incorporan lentamente, por ejemplo, se incorporan 200 g de urea.

La fase oleosa se añade lentamente a la fase acuosa y la mezcla se mantiene bajo agitación a una temperatura preferente de 75 °C.

La pre-emulsión se homogeneiza en un homogeneizador, la presión del homogeneizador se establece entre 0 y 350 kg hidráulicos/cm², dependiendo del diámetro de partícula final deseado y luego se enfría a 25 °C.

Para las mismas condiciones de emulsión dadas, el diámetro de partícula es inversamente proporcional a la presión aplicada; si se desea, las suspensiones pueden recircularse antes de enfriar, para pasarlas 2 o más veces a través del homogeneizador, para reducir aún más el diámetro de partícula.

Se puede usar el mismo procedimiento para añadir un catalizador para resinas derivadas de formaldehído, o un neutralizador de formaldehído y un catalizador para resinas derivadas de formaldehído.

Ejemplo 11: Preparación de una formulación de la invención, que comprende urea como neutralizador de formaldehído y bisulfito de amonio como catalizador para resinas derivadas de formaldehído

Se prepara una suspensión de aceite de palma hidrogenado con un contenido de sólidos del 40 % según la invención, a temperatura ambiente, y por separado se prepara una solución acuosa del neutralizador de formaldehído y/o catalizador: una solución de urea, que tiene un contenido de sólidos del 50 % y 70 % de bisulfito de amonio.

Se mezclan 250 g de una solución de urea al 50 % y 500 g de una suspensión de cera de la invención, con un contenido de sólidos del 40 %, a temperatura normal y bajo condiciones de agitación en un reactor. Una vez que se disuelve toda la solución de urea, se añaden 250 g de bisulfito de amonio al 70 % muy lentamente a la mezcla anterior a temperatura normal y bajo condiciones de agitación.

Al final del proceso, una formulación que tiene un contenido de sólidos del 50 %, que comprende ceras o aceites vegetales para cumplir la función hidrófoba de la formulación, urea como neutralizador de formaldehído y bisulfito de amonio como catalizador para la resina aminoplástica.

Ejemplo 12: Resistencia al agua de tableros de MDF fabricados mediante el uso de las formulaciones de la invención frente al uso de suspensión comercial de parafina del estado de la técnica

El tablero industrial de MDF (tablero de fibras de densidad media) se fabricó con la suspensión a escala industrial de la suspensión S21, como se obtuvo en el Ejemplo 5.

Fue posible fabricar MDF con absoluta normalidad durante más de tres horas de producción industrial, aislando aproximadamente 50 m³ identificados correctamente fabricados con suspensión S21; MDF se cortó en línea con tamaño de 4940x2500x2,5 mm; era un tablero destinado a la fabricación de cajas de frutas.

En la TABLA 3 a continuación se presentan las condiciones de trabajo y los resultados de calidad comparando la suspensión de ceras vegetales con una suspensión de cera de parafina del estado de la técnica, FORESA WAX 2102, disponible en la compañía española FORESA, S.A. (Para detalles véase la introducción de los Ejemplos).

TABLA 3

			Suspensión comercial	Formulación del ejemplo 5 según la invención
	Regla	Unidades	Suspensión de cera de parafina	Suspensión de aceite vegetal/cera
Espesor		mm	2,6	2,49
Densidad	EN 323	kg/m ³	891,6	879,6
Enlace interno		N/mm	1,35	1,55
Solidez superficie inferior	EN 311	N/mm	1,51	2,02
Solidez superficie superior	EN 311	N/mm	2,00	1,77
Hinchamiento en 24 horas	EN 317	%	40,3	39,5
Absorción en 24 horas		%	51,1	47,0
Humedad	EN 322	%	5,5	5,3
Factor de curado		s/mm	7,0	7,1
% Resina seca UF/fibra de madera seca		%	10	10
Tipo de emulsión			FORESA WAX 2102	S21

(continuación)

			Suspensión comercial	Formulación del ejemplo 5 según la invención
	Regla	Unidades	Suspensión de cera de parafina	Suspensión de aceite vegetal/cera
% emulsión seca/fibra de madera seca		%	1,5	1,5
% catalizador seco/fibra de madera seca		%	0,8	0,8
Hinchamiento bordes 24 horas	EN 13329		36,2	36,4
Absorción bordes 24 horas	EN 13329		28,0	22,1
% Perfil de densidad		%	94	93,3
Densidad cara inferior		kg/m3	1017	1003
Densidad cara superior		kg/m3	1046	1037
Densidad mínima		kg/m3	819	797
eucalipto		%	20	20
pino		%	80	80

Ejemplo n.º 13. Fabricación de tableros de MDF en una planta industrial a escala piloto; comparación de la capacidad de impermeabilización, emisión y endurecimiento de formaldehído, mediante el uso de formulaciones según la invención frente a emulsiones comerciales de parafina del estado de la técnica

Se fabricaron tableros de MDF para mostrar la eficacia de las formulaciones según la presente invención en comparación con los tableros del estado de la técnica, obtenidos usando emulsiones basadas en parafina en lugar de las formulaciones según la invención; se sometió a ensayo su capacidad hidrófoba, su capacidad catalítica de resinas a base de formaldehído y sus propiedades para eliminar el formaldehído, en comparación con los tableros del estado de la técnica.

Para este fin, las formulaciones obtenidas según los ejemplos 10 y 11 de la presente invención se utilizaron en la fabricación de los tableros.

Para comparar las propiedades de los tableros obtenidos, los tableros se fabricaron utilizando una suspensión comercial de parafina, FORESA WAX 1102 (para más detalles véase la parte introductoria de los Ejemplos), con la adición de un neutralizador de formaldehído y/o un catalizador para curar formaldehído.

Las principales condiciones de trabajo para fabricar los tableros en una prensa de placas con dimensiones de 500 mm x 500 mm fueron las siguientes:

- Calidad el tablero de partículas: E1 según EN 120.
- Espesor: 16 mm
- Suspensión de cera: (a base de parafina) FORESA WAX 1102 frente a formulaciones (a base de aceite vegetal) de los ejemplos 10 y 11, según la invención.
- Factor de prensado: 9,0 s/mm.
- Temperatura de las placas de prensado: 200 °C
- Tasa de encolado: 10 % en peso (resina seca/madera seca).
- Endurecedor $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$: 0 a 2,0 % en peso (endurecedor seco/madera seca).
- Resina utilizada: resina de urea-formaldehído (UF), sin melamina y relación molar formaldehído/ NH_2 que varía de 0,5 a 0,55; disponible al público en la compañía española FORESA, S.A., ofrecida bajo la denominación FORESA RES 1350.
- Urea como neutralizador de formaldehído: 0 a 2 % en peso (cantidad de urea seca con respecto a la madera seca).

En vista de los resultados presentados en la TABLA 4, se puede concluir que:

Los resultados confirman que las formulaciones según la invención de los ejemplos 10 y 11 logran simultáneamente mejorar la naturaleza hidrófoba de los tableros, catalizan el endurecimiento de las resinas a base de formaldehído

utilizadas en la fabricación de dichos tableros, y eliminan el formaldehído libre en dichos tableros derivados de madera. El uso de las formulaciones de los ejemplos 10 y 11 da como resultado la obtención de tableros de partículas con un contenido y emisión de formaldehído muy bajos, además de mejorar las propiedades hidrofóbicas finales de los tableros, en comparación con una resina comercial a base de parafina.

5 Comparando los resultados obtenidos de los tableros identificados con los números 1, 2, 3 y 4 en la TABLA 4 (fabricados usando una formulación comercial basada en parafina), los datos sobre hinchamientos, contenido de formaldehído libre y emisión de formaldehído son mucho peores que los datos de los tableros obtenidos con las formulaciones de la presente invención, identificados en la TABLA 4 con los números 5, 6, 7 y 8.

10

TABLA 4

DATOS DE ACUERDO CON LA NORMA EN 13986: 2006 +A1 Paneles basados en madera para uso en construcción. Características, evaluación de conformidad y marcaje																																							
											CAPA MDF ÚNICA																												
CALIDAD DEL TABLERO DE PARTICULAS		ESPESOR		RESINA		SUSPENSIÓN DE CERA		FACTOR DE PRENSADO		Tª. PLACAS DE PRENSADO		RESINA SECA		CERA SECA		ENDURECEDOR SECO		FORMULACIÓN DE PATENTE SECA		UREA SECA		DENSIDAD		RESISTENCIA AL PLEGADO		RESISTENCIA A LA TRACCIÓN SUPERIOR		RESISTENCIA A LA TRACCIÓN INFERIOR		24 H, ESPESOR DE HINCHAMIENTO		24 H, ABSORCIÓN DE AGUA		TABLERO DE HUMEDAD		CONTENIDO DE FORMALDEHÍDO LIBRE		EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO	
		mm		Marca comercial		Formulación de patente/marca		s/mm		°C		%		%		%		%		%		kg/m³		N/mm²		N/mm²		N/mm²		%		%		%		mg/100g tablero seco		mg/m².h	
1	E2	16	FORESA RES-1350		FORESA WAX-1102	9,0	200	10,0	0,5	1,0	0	0,0	648	0,84	1,35	1,38	6,4	18,0	6,1	9,81	4,84																		
2	E2	16	FORESA RES-1350		FORESA WAX-1102	9,0	200	10,0	0,5	2,0	0	0,0	645	0,85	1,41	1,35	6,2	17,5	6,2	8,52	4,43																		
3	E1	16	FORESA RES-1350		FORESA WAX-1102	9,0	200	10,0	0,5	2,0	0	1	644	0,89	1,19	1,21	6,4	16,8	5,9	7,75	3,26																		
4	E1	16	FORESA RES-1350		FORESA WAX-1102	9,0	200	10,0	0,5	2,0	0	1,5	641	0,92	1,18	1,21	6,7	16,7	5,8	6,42	3,02																		
5	E1	16	FORESA RES-1350		EJEMPLO DE FORMULACIÓN 10	9,0	200	10,0	0	0	1,5	0	638	0,98	1,33	1,37	5,3	16,4	6,4	4,35	2,98																		
6	E1	16	FORESA RES-1350		EJEMPLO DE FORMULACIÓN 10	9,0	200	10,0	0	0	2,0	0	639	1,01	1,41	1,38	5,2	17,0	6,3	4,01	2,54																		
7	E1	16	FORESA RES-1350		EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	9,0	200	10,0	0	0	2,0	0	640	1,05	1,36	1,37	5,1	16,4	6,2	3,82	1,75																		
8	E1	16	FORESA RES-1350		EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	9,0	200	10,0	0	0	3,0	0	638	1,10	1,34	1,41	5,2	16,5	6,1	2,80	1,05																		

Ejemplo n.º 14. Fabricación de tableros aglomerados en planta industrial; comparación entre formulaciones según la invención frente a emulsión comercial de parafina del estado de la técnica

Para verificar el escalado industrial de la invención, se realizó un ensayo industrial, con fabricación, a una velocidad de 60 m³/hora, en una prensa industrial continua.

Se fabricaron tableros aglomerados para mostrar la eficacia de las formulaciones según la presente invención en comparación con tableros del estado de la técnica, obtenidos mediante el uso de emulsiones comerciales basadas en parafina en lugar de las formulaciones según la invención; se sometió a ensayo su capacidad hidrófoba, su capacidad catalítica de resinas a base de formaldehído y sus propiedades para eliminar el formaldehído, en comparación con los tableros del estado de la técnica.

Para este fin, las formulaciones obtenidas según los ejemplos 10 y 11 de la presente invención se utilizaron en la fabricación de los tableros.

Para comparar las propiedades de los tableros obtenidos, los tableros se fabricaron utilizando una suspensión comercial de parafina, FORESA WAX 1102 (para más detalles véase la parte introductoria de los Ejemplos), con la adición de un neutralizador de formaldehído y/o un catalizador para curar formaldehído.

Las principales condiciones de trabajo para fabricar el aglomerado fueron las siguientes:

- Calidad el tablero de partículas: E1 según EN 120 y CARB 2 según ASTM-13333.
- Espesor: 16 mm
- Suspensión de cera: (a base de parafina) FORESA WAX 1102 frente a formulaciones (a base de aceite vegetal) de los ejemplos 10 y 11 según la invención.
- Factor de prensado: 4,5 s/mm.
- Temperatura de las placas de prensado: 240 °C
- Tasa de encolado de la capa central: 8 % en peso (resina seca/madera seca).
- Tasa de encolado de la capa superficial: 10 % en peso (resina seca/madera seca).
- Endurecedor SO₄(NH₄)₂: 0 a 2,0 % en peso (endurecedor seco/madera seca).
- Resina usada: Resina de melamina-urea-formaldehído, una resina de urea-formaldehído que contiene melamina que varía de 2 a 5 % en peso y una relación molar de formaldehído/NH₂ que varía de 0,5 a 0,55; disponible al público en la compañía española FORESA, S.A., ofrecida bajo la denominación FORESA RES 2120.
- Urea como neutralizador de formaldehído: 0 a 2 % en peso (urea seca/madera seca).

Las propiedades fisicoquímicas de los tableros fabricados usando las formulaciones de los ejemplos 10 y 11 según la presente invención, muestran lo siguiente:

Los valores más bajos en términos de contenido de formaldehído y emisión de formaldehído se obtienen cuando se usan las formulaciones de los ejemplos 10 y 11, véanse los datos de los tableros identificados como 3, 4, 5, 6 y 7 en la TABLA 5.

Estos resultados confirman que las formulaciones según la invención de los ejemplos 10 y 11 según la invención, proporcionan paneles aglomerados de muy bajo contenido de formaldehído y emisión de formaldehído: formaldehído por debajo de 3,0 mg por cada 100 g de placa seca según la norma europea EN 120, y con valores cercanos a 1 mg de formaldehído por m² y hora en el caso del ensayo de emisión de formaldehído según la norma europea EN 717-2.

Tabla 5

DATOS DE ACUERDO CON LA NORMA EN 13986:2006+A1 Paneles basados en madera para uso en construcción. Características, evaluación de conformidad y marcaje														
ENSAYO	NORMA													
		CALIDAD DEL TABLERO DE PARTICULAS	ESPESOR	RESINA	SUSPENSIÓN DE CERA	VELOCIDAD DE PRODUCCIÓN	FACTOR DE PRENSADO	Tª. CAPA NUCLEAR PREVIA	Tª. CAPA SUPERFICIAL PREVIA DE ESTERA	RESINA SECA	CERA SECA	ENDURECEDOR SECO	FORMULACIÓN DE PATENTE SECA	UREA SECA
1	El	16	mm	Marca Comercial	Formulación de patente/marca	mm/s	s/mm	IC	SC	%	%	%	%	%
2	El	16		FORESA RES-2120	FORESA WAX-1102	406	4,5	49	43,8	8	0,3	1	0	1,0
3	CARB 2	16		FORESA RES-2120	FORESA WAX-1102	406	4,5	50,4	45,4	8	0,3	2	0	1,5
4	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 10	406	4,5	50,4	45,4	8	0	0,5	1,0	0
5	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	406	4,5	48,9	45,4	8	0	0	1,5	0
6	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	406	4,5	50,4	44,7	8	0	0	2,0	0
7	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	406	4,5	50,4	45	8	0	0	2,0	0
										CAPA NUCLEAR				
										CAPA SUPERFICIAL				
										DENSIDAD				
										RESISTENCIA AL PLEGADO				
										RESISTENCIA A LA TRACCIÓN SUPERIOR				
										RESISTENCIA A LA TRACCIÓN INFERIOR				
										2 H. ESPESOR DE HINCHAMIENTO				
										2 H. ABSORCIÓN DE AGUA				
										TABLERO DE HUMEDAD				
										CONTENIDO DE FORMALDEHIDO LIBRE				
										EMISIÓN DE FORMALDEHIDO				
1	El	16		FORESA RES-2120	FORESA WAX-1102	406	4,5	49	43,8	8	0,3	1	0	1,0
2	El	16		FORESA RES-2120	FORESA WAX-1102	406	4,5	50,4	45,4	8	0,3	2	0	1,5
3	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 10	406	4,5	50,4	45,4	8	0	0,5	1,0	0
4	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	406	4,5	48,9	45,4	8	0	0	1,5	0
5	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	406	4,5	50,4	44,7	8	0	0	2,0	0
6	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	406	4,5	50,4	45	8	0	0	2,0	0
7	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	406	4,5	50,4	45	8	0	0	2,0	0
										DENSIDAD				
										RESISTENCIA AL PLEGADO				
										RESISTENCIA A LA TRACCIÓN SUPERIOR				
										RESISTENCIA A LA TRACCIÓN INFERIOR				
										2 H. ESPESOR DE HINCHAMIENTO				
										2 H. ABSORCIÓN DE AGUA				
										TABLERO DE HUMEDAD				
										CONTENIDO DE FORMALDEHIDO LIBRE				
										EMISIÓN DE FORMALDEHIDO				
1	El	16		FORESA RES-2120	FORESA WAX-1102	406	4,5	49	43,8	8	0,3	1	0	1,0
2	El	16		FORESA RES-2120	FORESA WAX-1102	406	4,5	50,4	45,4	8	0,3	2	0	1,5
3	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 10	406	4,5	50,4	45,4	8	0	0,5	1,0	0
4	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	406	4,5	48,9	45,4	8	0	0	1,5	0
5	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	406	4,5	50,4	44,7	8	0	0	2,0	0
6	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	406	4,5	50,4	45	8	0	0	2,0	0
7	CARB 2	16		FORESA RES-2120	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 11	406	4,5	50,4	45	8	0	0	2,0	0

Ejemplo N.º 15. Comparación de la capacidad de impermeabilización de suspensiones que tienen valores de yodo inferiores a 10 (estado de la técnica) frente a superiores a 10 (según la invención)

- 5 Los tableros de MDF se fabricaron para someter a ensayo la eficacia hidrófoba de la formulación del Ejemplo N.º 5 de la invención, en comparación con los tableros de MDF fabricados en las mismas condiciones mediante el uso de una emulsión de un aceite vegetal comercial, disponible bajo la referencia AGRI PURE™ AP-635 de Cargill (<https://www.cargill.com/bioindustrial/agri-pure-vegetable-waxes>), con un valor de yodo inferior a 10.
- 10 Las principales condiciones de trabajo para la fabricación de la placa de aglomerado en una prensa de placas con dimensiones de 500 mm x 500 mm fueron las siguientes:
- Calidad el tablero de partículas: E1 según EN 120.
 - Espesor: 16 mm
 - 15 - Suspensión de cera: formulación AGRIPURE AP-635, frente a formulación según el EJEMPLO 5 de la invención.
 - Factor de prensado: 9,0 s/mm.
 - 20 - Temperatura de las placas de prensado: 200 °C
 - Tasa de encolado: 10 % en peso (resina seca/madera seca).
 - Endurecedor $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$: 0,4 % en peso (endurecedor seco/madera seca).
 - 25 - Resina utilizada: Urea-formaldehído sin melamina, y una relación molar de formaldehído/ NH_2 que varía de 0,5 a 0,55; disponible al público en la compañía española FORESA, S.A., ofrecida bajo la denominación FORESA RES 1350.
 - 30 En vista de los resultados que se muestran en la TABLA 6, se puede concluir que:
La capacidad de impermeabilización de una formulación según la invención, que tiene un valor de yodo superior a 10, es decir, que es cinéticamente estable (sin ceras no emulsionadas) es mucho mejor que el uso de emulsiones de aceite vegetal hidrogenado que tienen un valor de yodo de menos de 10.
 - 35 Parece que el contenido de aceite de soja puede ayudar a estabilizar la suspensión de las ceras vegetales y, por tanto, aumentar la capacidad de impermeabilización de la formulación, ya que mejora la distribución en las fibras hidrófilas a las que se aplica esta suspensión de ACEITE/AGUA.

TABLA 6

DATOS DE ACUERDO CON LA NORMA EN 13986:2006+A1 Paneles basados en madera para uso en construcción. Características, evaluación de conformidad y marcaje											
CAPA MDF ÚNICA						IMPERMEABILIZACIÓN					
	CALIDAD DE TABLERO DE PARTICULAS	ESPESOR	RESINA	SUSPENSIÓN DE CERA	FACTOR DE PRENSADO	Tª. PLACAS DE PRENSADO	RESINA SECA	CERA SECA	ENDURECEDOR SECO	FORMULACIÓN DE PATENTE SECA	UREA SECA

Ejemplo 16: Comparación de la capacidad de impermeabilización de tableros de MDF fabricados mediante el uso de una formulación según la invención frente a emulsiones comerciales de cera sintética del estado de la técnica/emulsiones comerciales de parafina del estado de la técnica

- 5 Los tableros de MDF se fabricaron para someter a ensayo la eficacia hidrófoba de la formulación del Ejemplo N.º 5 de la invención, en comparación con los tableros de MDF fabricados en las mismas condiciones mediante el uso de una emulsión comercial de cera sintética del estado de la técnica (HYDROWAX® PRO A 18, una emulsión líquida de mezcla de cera sintética, disponible en SASOL: <https://cdn.sasoldigital.com/stagingpic/products/home/grades/EU/5hydrowax-pro-a18/index.html>), y una emulsión comercial de parafina del estado de la técnica (FORESA WAX 2102, disponible en Spanish Company FORESA, S.A.; para más detalles véase la parte introductoria de los Ejemplos).

Las principales condiciones de trabajo para la fabricación de la placa de aglomerado en una prensa de placas con dimensiones de 500 mm x 500 mm fueron las siguientes:

- 15 - Calidad el tablero de partículas: E1 según EN 120.
- Espesor: 16 mm
- Suspensión de cera: formulación según el EJEMPLO 5 de la invención frente a HYDROWAX® PRO A 18 frente a FORESA WAX 2102
- 20 - Factor de prensado: 9,0 s/mm.
- Temperatura de las placas de prensado: 200 °C
- 25 - Tasa de encolado: 10 % en peso (resina seca/madera seca).
- Endurecedor $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$: 0,4 % en peso (endurecedor seco/madera seca).
- 30 - Resina utilizada: Urea-formaldehído sin melamina, y una relación molar de formaldehído/ NH_2 que varía de 0,5 a 0,55; disponible al público en la compañía española FORESA, S.A., ofrecida bajo la denominación FORESA RES 1350.

A la vista de los resultados que se muestran en la TABLA 7, se puede concluir que:

- 35 La capacidad de impermeabilización de una formulación según la invención, a base de aceite vegetal, es similar o incluso ligeramente mejor que la capacidad de impermeabilización lograda con la emulsión de parafina del estado de la técnica (FORESA WAX 2102) o la emulsión de mezcla de cera sintética del estado de la técnica (HYDROWAX® PRO A 18) (véanse, por ejemplo, los datos para hinchamiento según la norma EN317 y absorción de agua).

40

TABLA 7

DATOS DE ACUERDO CON LA NORMA EN 13986:2006+A1 Paneles basados en madera para uso en construcción. Características, evaluación de conformidad y marcaje																							
				CAPA DE MDF ÚNICA						IMPERMEABILIZACIÓN													
	CALIDAD DE TABLERO DE PARTICULAS		ESPESOR	RESINA	SUSPENSIÓN DE CERA			FACTOR DE PRENSADO		Tª PLACAS DE PRENSADO		RESINA SECA	CERA SECA	ENDURECEDOR SECO	FORMULACIÓN DE PATENTE SECA	DENSIDAD	RESISTENCIA AL PLEGADO	DESVIACIÓN TÍPICA DE LA RESISTENCIA AL PLEGADO	24 H. ESPESOR DE HINCHAMIENTO	DESVIACIÓN TÍPICA DEL ESPESOR DE HINCHAMIENTO A LAS 24 H	24 H. ABSORCIÓN DE AGUA	DESVIACIÓN TÍPICA DE LA ABSORCIÓN DE AGUA A LAS 24 H	TABLERO DE HUMEDAD
																EN 323	EN 312		EN 317	EN 317			EN 321
ENSAYO		mm	Marca comercial	Formulación de patente/marca				s/mm	°C	%	%	%	%	%	kg/m³	N/mm²	N/mm²	%	%	%	%	%	%
1	EI	16,35	FORESA RES-1350	FORESA WAX 2102 de FORESA				9,0	200	10,0	0,4	0,4	0	619	1,13	0,04	7,82	0,02	16,3	0,2	7,4		
2	EI	15,94	FORESA RES-1350	FORESA WAX 2102 de FORESA				9,0	200	10,0	0,8	0,4	0	616	0,90	0,05	7,01	0,03	16,0	0,3	7,6		
3	EI	16,00	FORESA RES-1350	HYDROWAX PRO A 18de SASOL				9,0	200	10,0	0,4	0,4	0	609	0,84	0,03	7,92	0,04	17,5	0,4	7,5		
4	EI	16,05	FORESA RES-1350	HYDROWAX PRO A 18de SASOL				9,0	200	10,0	0,8	0,4	0	610	0,84	0,06	7,62	0,03	17,0	0,5	7,6		
5	EI	16,04	FORESA RES-1350	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 5				9,0	200	10,0	0	0,4	0,4	598	1,00	0,05	6,3	0,04	15,0	0,4	7,5		
6	EI	16,03	FORESA RES-1350	EJEMPLO DE FORMULACIÓN 5				9,0	200	10,0	0	0,4	0,8	602	0,97	0,04	5,9	0,03	14,7	0,3	7,5		

Ejemplo 17. Estudio de la estabilidad cinética de la formulación S21 según la invención, obtenida en el ejemplo 5, monitorizando su perfil reológico durante un año.

La formulación S21 según la invención, obtenida en el ejemplo 5, con un valor de yodo superior a 10 para la cantidad total de aceite, se sometió a un estudio reológico, durante un año.

Se tomaron muestras en diferentes fechas (en particular, 28/03/2017, 18/04/2017, 09/05/2017, 28/08/2017 y 27/03/2018) y cada una se sometió a una medición de la viscosidad a diferentes tasas de cizalladura y del diámetro Sauter de las partículas de aceite de la emulsión. Los datos obtenidos se muestran en la TABLA 8:

TABLA 8

FECHA	Tasa de cizalladura 1 cps	Tasa de cizallamiento 10 cps	Tasa de cizallamiento 100 cps	Diámetro Sauter (micrómetros)
28/03/2017	444	111	53	5,42
18/04/2017	1352	293	106	5,52
05/09/2017	1981	321	112	5,55
28/08/2017	3672	928	256	5,63
27/03/2018	1200	261	96	5,85

La viscosidad medida a diferentes tasas de corte para cada muestra también se muestra en el gráfico de Fig. 3 (las diferentes fechas se reflejan en diferentes formas).

Como se puede observar, el diámetro Sauter es extremadamente estable a lo largo del tiempo, lo cual es un signo de estabilidad cinética, es decir, que no se produce separación de fases ni se forman partículas sólidas durante el tiempo de los ensayos.

En el caso de la viscosidad, aunque para una muestra intermedia la viscosidad aumentó, los valores volvieron a las cifras normales en una etapa posterior.

Estos resultados muestran que la formulación según la invención S21 es cinéticamente estable.

Ejemplo 18. Estudio de la estabilidad cinética de la formulación S8 (ejemplo comparativo)

La formulación S8 (véase TABLA 1 para más detalles), con un valor de yodo inferior a 10 para la cantidad total de aceite, se sometió a mediciones de diámetro Sauter durante 4 semanas.

La TABLA 9 refleja el Diámetro Sauter medio medido en la semana 0 (formulación recién preparada) y las semanas 1, 2, 3 y 4.

TABLA 9

	DIÁMETRO SAUTER (micrómetros)
SEMANA 0	6,14
SEMANA 1	9,41
SEMANA 2	11,18
SEMANA 3	11,55
SEMANA 4	31,19

El gráfico de Fig. 4 refleja la distribución del diámetro Sauter de las partículas, en los mismos instantes (es decir, semanas 0, 1, 2, 3 y 4), para la formulación S8.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación a base de aceite vegetal, **caracterizada**

porque es cinéticamente estable;

5 porque comprende una suspensión de aceite en agua (ACEITE/AGUA), que comprende:

- del 1 % en peso al 5 % en peso de tensioactivo, siendo el tensioactivo al menos un tensioactivo aniónico y al menos un tensioactivo no iónico; añadiéndose el tensioactivo como tal u obteniéndose *in situ* mediante la adición de entre el 1 y el 3 % en peso de una etanolamina;

10 - del 15 % en peso al 50 % en peso de aceite de palma hidrogenado o parcialmente hidrogenado;

- del 0 al 25 % en peso de parafina;

- del 2 al 8 % en peso de aceite de soja, preferentemente entre el 4 y el 8 % en peso de aceite de soja;

y porque

15 - la cantidad total de aceites, siendo la suma del aceite de palma, parafina y aceite de soja en la suspensión de ACEITE/AGUA, no excede el 55 % en peso;

- dentro de la cantidad total de aceites, del 2 al 10 % en peso es aceite no hidrogenado, y el resto es aceite hidrogenado y/o parcialmente hidrogenado;

20 - el valor de yodo de la cantidad total de aceites es de al menos 10 g de yodo por cada 100 g de la cantidad total de aceites;

- la suspensión de ACEITE/AGUA tiene un contenido de sólidos de entre el 30 % en peso y el 55 % en peso, preferentemente de entre el 45 % en peso y el 55 % en peso, y el resto de la suspensión, hasta alcanzar el 100 % en peso, es agua, comprendiendo el contenido de sólidos todos los componentes que son diferentes del agua.

25 2. Una formulación a base de aceite vegetal según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende hasta el 25 % en peso de un neutralizador de formaldehído, con respecto al peso total de la formulación, y/o hasta el 25 % en peso de un catalizador para el curado de resinas derivadas de formaldehído, con respecto al peso total de la formulación.

30 3. Una formulación a base de aceite vegetal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el aceite de soja es un aceite de soja no hidrogenado que tiene un valor de yodo de entre 120 y 155 g de yodo por cada 100 g de aceite de soja.

35 4. Una formulación a base de aceite vegetal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la suspensión de ACEITE/AGUA contiene hasta el 25 % en peso de parafina, preferentemente parafina semi refinada.

5. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde al menos el 50 % en peso de los ácidos grasos en la cantidad total de aceites son ácidos grasos que tienen de 20 a 22 átomos de carbono.

40 6. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el tensioactivo no iónico está seleccionado entre etoxilato de alcohol secundario y alcohol graso etoxilado.

45 7. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la relación TENSIOACTIVO/ACEITE, es decir, la relación tensioactivo/cantidad total de la relación de aceite en la suspensión de ACEITE/AGUA, está entre el 4 % y el 15 %.

50 8. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en donde el neutralizador de formaldehído es al menos uno seleccionado entre urea, monoetanolamina y dietanolamina, y el catalizador para curar resinas es al menos uno seleccionado entre bisulfito de amonio, nitrato de amonio y sulfato de amonio.

9. Un método para obtener una suspensión de ACEITE/AGUA como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:

55 - añadir una fase acuosa a una fase oleosa, conteniendo al menos una de ellas un tensioactivo aniónico o no iónico, en una cantidad tal como para obtener una concentración entre aproximadamente el 1 % en peso y aproximadamente el 5 % en peso en la emulsión final, obteniéndose así una emulsión de AGUA/ACEITE, hasta que la emulsión de AGUA/ACEITE se invierta en una emulsión de ACEITE/AGUA;

- calentar la emulsión de ACEITE/AGUA a al menos 75 °C, para obtener una emulsión de AGUA/ACEITE;

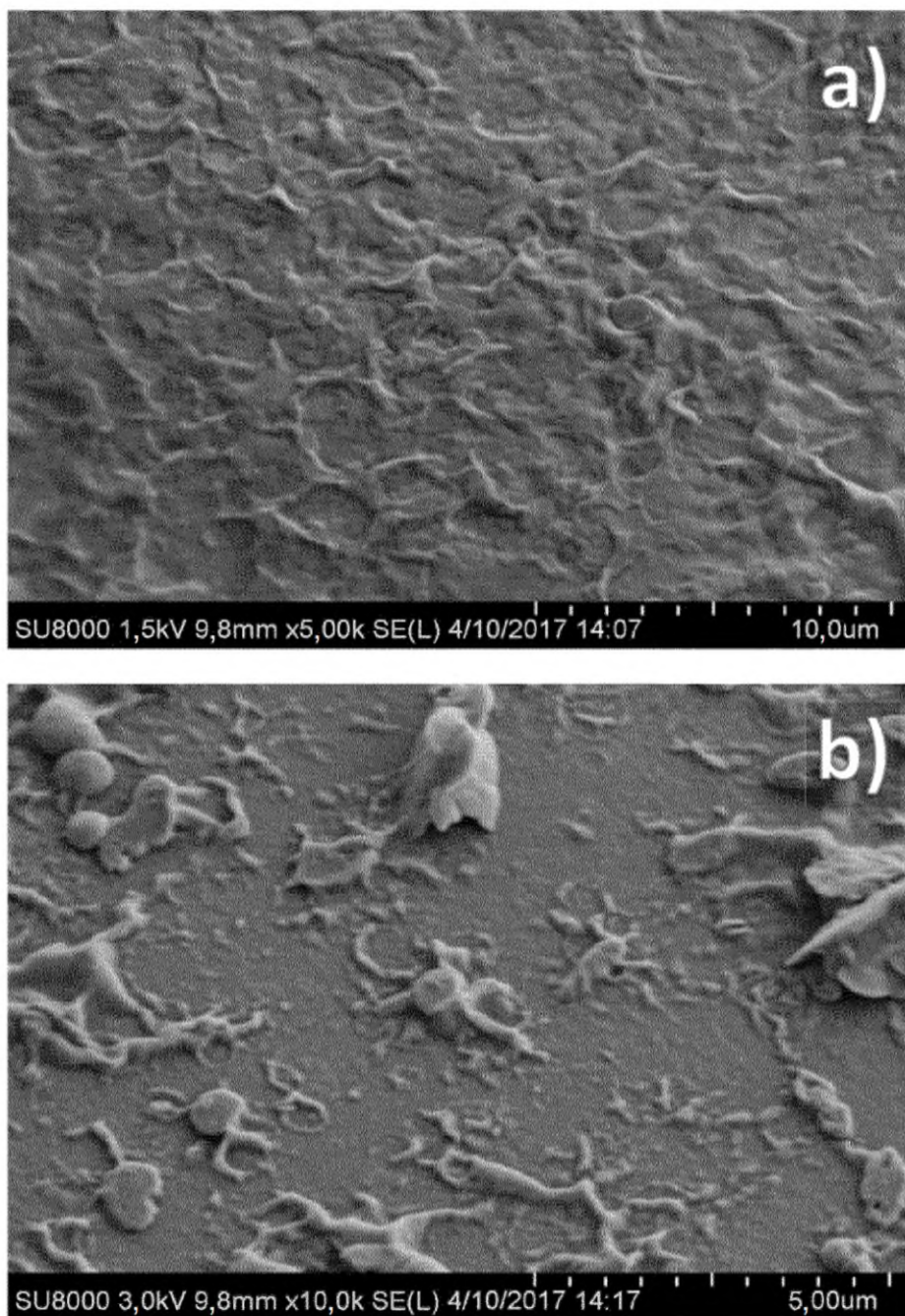
60 - enfriar la emulsión de AGUA/ACEITE a temperatura ambiente, para obtener la suspensión de ACEITE/AGUA tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Uso de una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de artículos seleccionados entre tableros derivados de madera, tableros de composite de madera, tableros de fibra, tableros de partículas, aglomerados, madera contrachapada, cartones, tableros de filamentos orientados, aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, o combinaciones de los mismos.

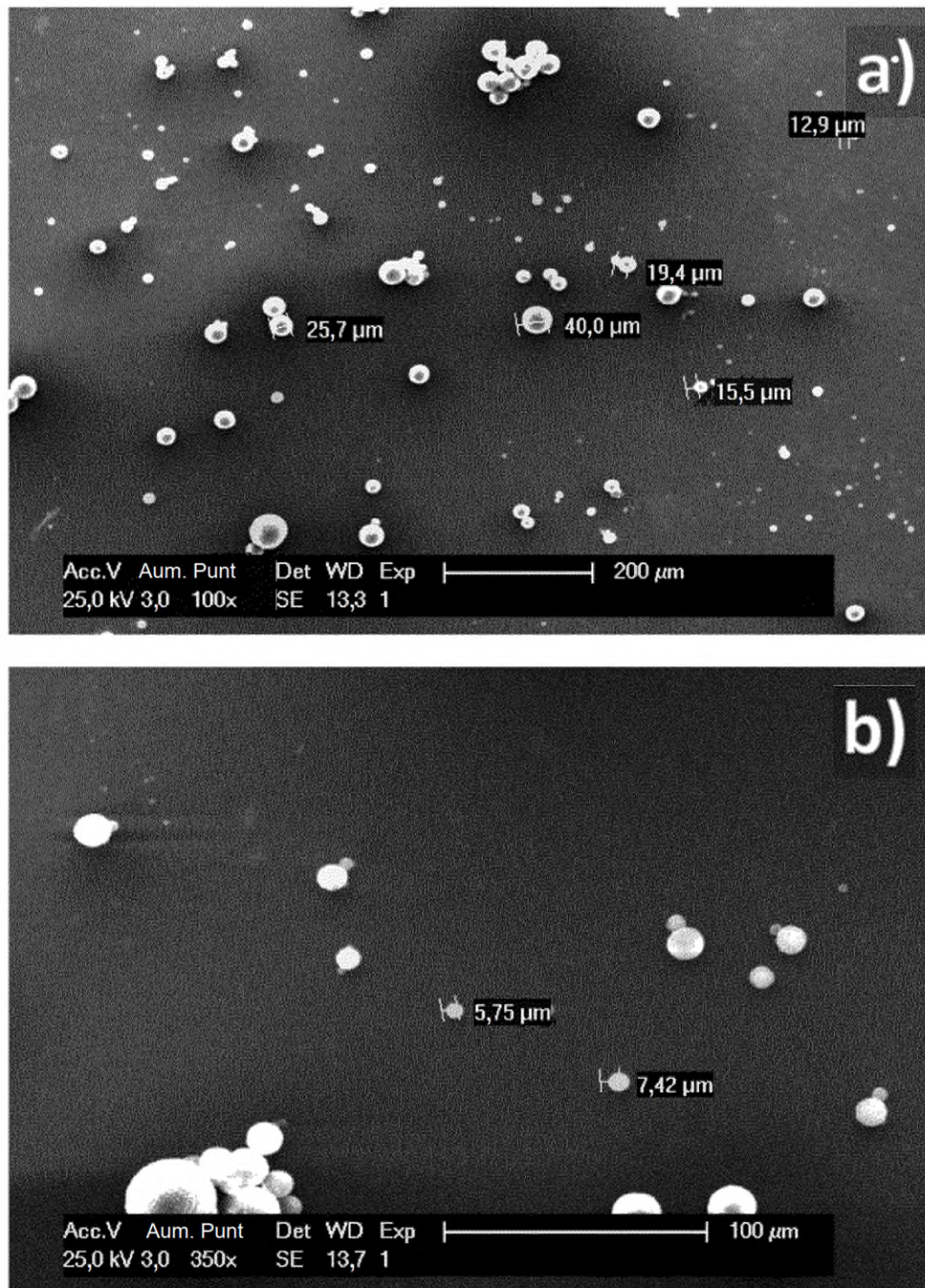
65

11. Uso según la reivindicación 10, en donde los artículos se fabrican usando una resina a base de formaldehído.
12. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, para aumentar la naturaleza hidrófoba de los artículos fabricados.
- 5 13. Uso según la reivindicación 11, de la formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, que comprende además hasta el 25 % en peso de un neutralizador de formaldehído, para reducir el formaldehído libre en los artículos fabricados, preferentemente a 1 mg de formaldehído por metro cuadrado y hora, o inferior, medido con el método de análisis de gases UNE-EN ISO 12460-3:2016.
- 10 14. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 10 o 13, de la formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, que comprende hasta el 25 % en peso de un catalizador para curar resinas derivadas de formaldehído, para catalizar el endurecimiento de la resina a base de formaldehído.
- 15 15. Tableros, que comprenden una formulación como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, que comprende hasta el 25 % en peso de un neutralizador de formaldehído, que tienen una emisión de formaldehído de 1 mg de formaldehído por metro cuadrado y hora, o menos, medido con el método de análisis de gases UNE-EN ISO 12460-3:2016.
- 20 16. Aislantes de fibra de vidrio o lana de roca, que comprenden una formulación como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, que comprende hasta el 25 % en peso de un neutralizador de formaldehído, que tienen una emisión de formaldehído de 1 mg de formaldehído por metro cuadrado y hora, o menos, medido con el método de análisis de gases UNE-EN ISO 12460-3:2016.

Fig. 1



Imágenes SEM representativas que corresponden a la muestra FORESA WAX® 2102 tomada con dos aumentos diferentes. Muestra diluida en agua 1:1000

Fig. 2

Imágenes SEM representativas que corresponden a la muestra S21 del Ejemplo 5 tomada con dos aumentos diferentes. El recuadro de la figura b muestra una región aumentada de la imagen SEM. Muestra diluida en agua 1:1000

Fig. 3

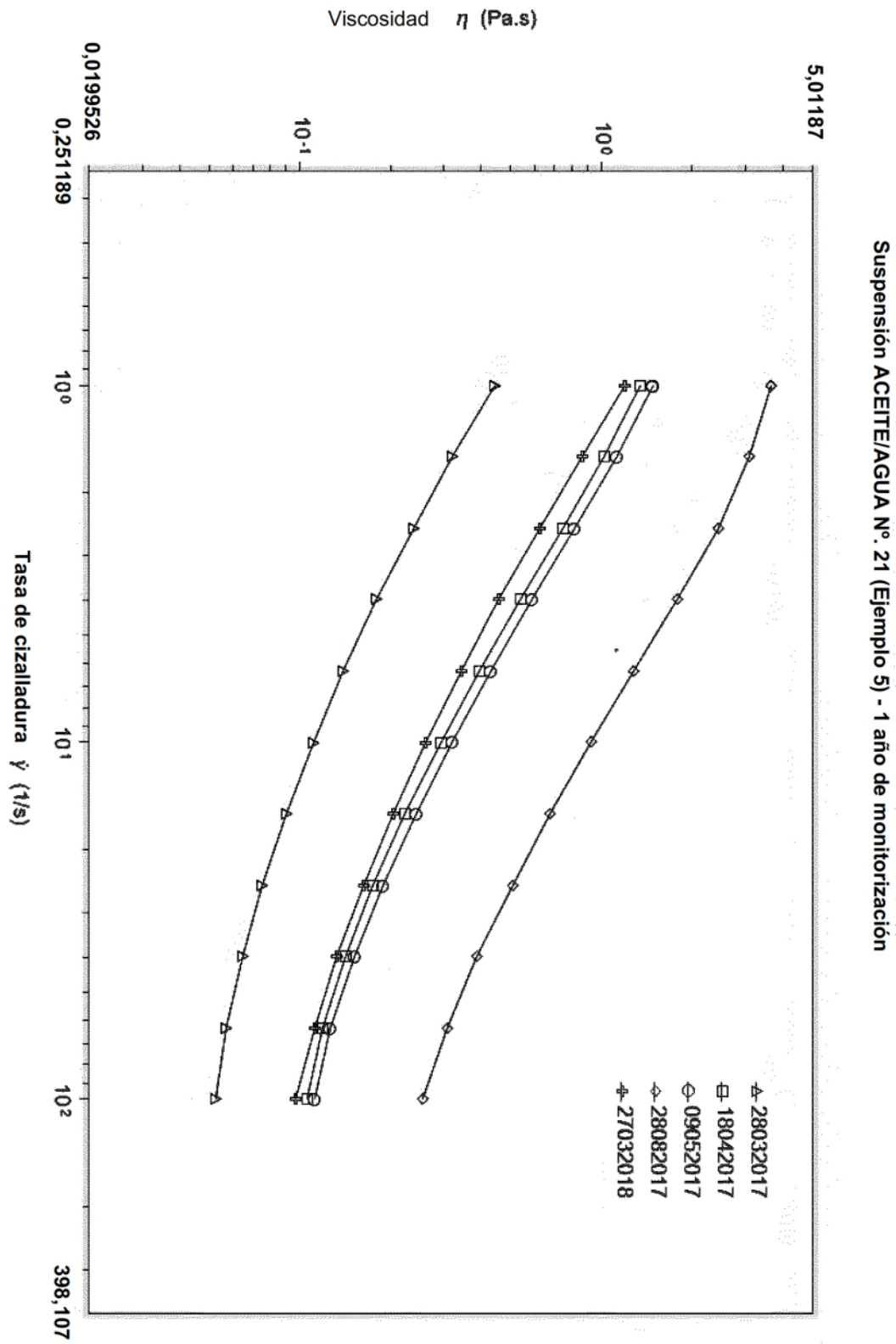


Fig. 4

