

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 190**

51 Int. Cl.:
C09J 161/28 (2006.01)
C09J 161/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09747798 .8**
96 Fecha de presentación: **12.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2265684**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **SISTEMA DE ADHESIVO CON BAJA EMISIÓN DE FORMALDEHIDO.**

30 Prioridad:
13.08.2008 GB 0814778

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.03.2012

73 Titular/es:
Dynea OY
Siltasaarekatu 18-20A
00530 Helsinki, FI

72 Inventor/es:
PEDERSEN, Astrid;
GROSTAD, Kristin y
SANDBAKKEN, Per

74 Agente/Representante:
Amat Rodriguez, Pablo

ES 2 376 190 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

Sistema de adhesivo con baja emisión de formaldehído.

La invención se refiere a un sistema de adhesivo de dos componentes mejorado, a un kit que comprende dichos dos componentes adhesivos, a su uso y a un método para la producción de productos de madera para interiores, en particular productos formados por prensado, elementos de suelo de parquet y tableros para muebles con muy baja emisión de formaldehído y a los productos de madera para interiores obtenibles que tienen propiedades mejoradas.

Antecedentes

Los productos formados por prensado (también denominados productos formados por doblado o madera contrachapada conformada/curvada) habitualmente consisten en desde 3 hasta 50 capas de chapa encoladas entre sí con un adhesivo. El procedimiento de encolado se realiza en un molde para proporcionar al producto final la forma deseada. El adhesivo más comúnmente usado para esta aplicación es adhesivo de tipo urea-formaldehído (UF) puesto que proporciona excelente rendimiento así como no es costoso. Sin embargo, los adhesivos de UF no son el único tipo de adhesivo usado para la formación por prensado. En casos en los que se requiere un aumento de la resistencia a la humedad, se usan adhesivos de melamina-urea-formaldehído (MUF). En casos en los que se requieren disoluciones libres de formaldehído, se usan adhesivos de PVAc o emulsión-polímero-isocianato (EPI). Los adhesivos de PVAc sólo pueden usarse para construcciones muy simples sin mucha tensión debido a la naturaleza termoplástica de los adhesivos de PVAc. Para construcciones más exigentes, pueden usarse adhesivos de EPI. El uso de adhesivos de EPI supone retos tales como el manejo del endurecedor de isocianato, el tiempo de empleo útil limitado, el tiempo de ensamblaje limitado, los tiempos de prensado relativamente largos, la posibilidad de termodeformación plástica de la línea de cola (debido a la naturaleza termoplástica del adhesivo) y el alto coste.

Los adhesivos de UF se basan en formaldehído y proporcionarán, dependiendo de la formulación de adhesivo, más o menos emisión de formaldehído del producto final. Con el aumento del interés sobre la emisión de formaldehído y las restricciones cada vez más estrictas de las emisiones, esto representa un problema más y más grande. Esto se ha acentuado por la decisión de algunos consumidores de usar adhesivos libres de formaldehído en todos los productos en los que esto es posible así como la sugerencia de la reglamentación californiana muy estricta referente a la emisión de formaldehído de productos encolados.

A lo largo de los años la tecnología de UF se ha mejorado para minimizar la cantidad de formaldehído que se emite de los productos encolados. Para cartones gris esto ha dado como resultado una reducción de la emisión de formaldehído desde un nivel normalmente de aproximadamente 100 mg/100 g antes de 1970, hasta el nivel actual de aproximadamente 5 mg/100 g (según el método de perforador de prueba EP EN120). Sin embargo, hay una limitación sobre cuánto puede hacerse con un sistema de UF ya que la calidad de la unión está reduciéndose a medida que la emisión se reduce. Esto es un gran problema para productos formados por doblado en los que el producto final contiene habitualmente un gran número de líneas de cola (desde 2 hasta 49) y una gran cantidad de cola. Cada línea de cola casi no debe emitir formaldehído para proporcionar un producto con la baja emisión requerida. Es un objeto de la invención proporcionar una solución a este problema.

Técnica anterior

El documento US 4.409.293 describe un método para unir un material de lignocelulosa usando un sistema de adhesivo de UF, en el que la emisión de formaldehído se reduce reduciendo la razón de F:U a entre 1:1 y 1 :2. Sin embargo, la reducción de la razón de F:U tiene un gran impacto sobre las propiedades del adhesivo. Generalmente, un adhesivo que tiene una razón de F:U baja dará como resultado normalmente una línea de cola que es más frágil que un adhesivo que tiene una razón superior, calidad de encolado inferior, es decir, un grado superior de defectos de encolado, resistencia al agua reducida y resistencia mecánica reducida. Adicionalmente, una reducción de la razón de F:U da como resultado una reducción de la reactividad del adhesivo, dando como resultado un tiempo de curado prolongado. Para aumentar la velocidad de curado, se necesitan una temperatura de prensa superior o la adición de más ácido o componentes ácidos. No se desea un tiempo de curado largo, y en consecuencia un tiempo de prensado largo, ya que da como resultado una capacidad de producción inferior de una planta. No se desean temperaturas de prensado superiores debido a los costos de energía superiores y debido al aumento del riesgo de que el producto encolado se vuelva más inestable (más curvado). No se desea un aumento de la adición de ácido/componentes ácidos puesto que el aumento de la reactividad del sistema de adhesivo no sólo acorta la velocidad de curado sino que también reduce el tiempo de empleo útil y el tiempo de ensamblaje del sistema.

El documento WO01708 describe un sistema de adhesivo que comprende (a) una aminoresina eterificada, preferiblemente resina de MF eterificada, (b) un polímero preparado a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, preferiblemente PVAc (c) un agente de curado, preferiblemente ácido fórmico y (d) un poli(alcohol vinílico). Se describe además una composición de endurecedor para su uso en combinación con aminoresinas que comprende (b) un polímero preparado a partir de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados, preferiblemente PVAc, conteniendo dicho polímero grupos de post-reticulación, (c) un ácido carboxílico, preferiblemente ácido fórmico y (d) un poli(alcohol vinílico). El documento WO0170898 no trata en absoluto el problema de las emisiones de formaldehído y se ha mostrado que proporciona resultados inaceptables tal como se

ilustra en el ejemplo 1, C1,2 (1-3/2-3).

El documento EP0501174 B1 da a conocer una composición de endurecimiento para colas de UF que contiene una emulsión acuosa de poli(acetato de vinilo) que tiene grupos de post-reticulación, una sal de amonio y urea para controlar la actividad catalítica de la sal de amonio durante la polimerización de la cola. Sin embargo, esta composición de endurecimiento no es adecuada para sistemas de adhesivo que tienen que curarse a temperatura ambiente y no proporcionará una emisión de formaldehído extremadamente baja.

El documento US 4963212 se refiere a un método para fabricar productos formados por prensado, en particular armazones de muebles o partes de armazones a partir de laminados de madera que comprenden laminado de madera ,mutualmente superpuesto y capas intermedias de un cola o aglutinante solidificable o endurecible, en particular una cola de urea de dos componentes, termoendurecible (Casco n.º 1203). De manera similar, el documento FR2622500 se refiere a un método para fabricar productos formados por prensado usando adhesivo a base de melamina. Los métodos descritos se incorporan por el presente documento como referencia como métodos adecuados para fabricar productos formados por prensado según la invención.

El documento US2003/0079833A1 se refiere a un sistema de adhesivo que comprende una aminorresina melamínica, en particular malamina-formaldehído ("MF"), y una composición de resina fenólica que comprende un ácido y una resina fenólica y a un método de encolado de materiales a base de madera mediante lo cual dicho sistema de adhesivo se proporciona sobre materiales a base de madera y se cura. El documento US2003/0079832A1 describe la misma invención para adhesivos a base de resina de urea (UF). El formaldehído está presente en diversos grados en aminorresinas melamínicas a base de formaldehído como formaldehído libre pero también se emite adicionalmente de las resinas durante el curado. Según el documento US2003/0079833A1, el problema de la emisión de aldehído libre se soluciona usando un sistema de adhesivo que comprende una aminorresina melamínica y una composición de resina fenólica, en el que la composición de resina fenólica comprende un ácido y una resina fenólica, que es una resina de resorcinol o una resina de tanino, o una mezcla de las mismas.

Una solución alternativa para reducir las emisiones de formaldehído es añadir secuestrantes que se unen al formaldehído libre que está presente en el adhesivo o se libera durante el curado del adhesivo. Dependiendo de tipo y la cantidad de secuestrante añadido, también puede unirse a formaldehído libre durante el tiempo de vida del producto encolado. Sin embargo, tales aditivos generalmente afectan negativamente a la calidad de la unión del adhesivo.

El documento US 5.684.118 describe la reducción de la emisión de formaldehído uniendo formaldehído libre con urea y describe que, con el fin de reducir la emisión de formaldehído de manera suficiente, tiene que añadirse urea en una cantidad que es perjudicial para las propiedades del adhesivo. Se describe además el uso de un adhesivo de melamina-urea-formaldehído de bajo peso molecular como secuestrante de formaldehído. El hecho de que este adhesivo tenga que fabricarse por separado hace que esta solución sea relativamente costosa.

El documento WO 02/072324 describe un método de reducción de la emisión de formaldehído de un producto de madera laminado encolado con adhesivo de UF, en el que al menos una de la superficies que va a encolarse se trata, en una etapa separada, con una disolución que comprende una sal de amonio antes de aplicarse el adhesivo. Se sabe que las sales de amonio reaccionan con formaldehído libre para unirse al formaldehído en una forma no volátil. La disolución de sal de amonio puede comprender adicionalmente urea para mejorar el efecto secuestrante del formaldehído del tratamiento. Sin embargo, este método requiere una etapa de procedimiento adicional, que añade coste al producto terminado.

El documento EP 1 291 389 describe la adición de una poliamida, tal como diversas proteínas y otras poliamidas poliméricas u oligoméricas al adhesivo para reducir la emisión de formaldehído. Las proteínas naturales y poliamidas más largas tienden a proporcionar un aumento no deseado en la viscosidad del adhesivo.

El documento GB 589.131 describe el uso de un agente fijador de formaldehído, tal como resorcinol, en una resina de urea-formaldehído para evitar el endurecimiento prematuro. El uso de resorcinol como secuestrantes de formaldehídos en adhesivos de UF también se describe en "Resorcinol derivatives for scavenging formaldehyde in particleboard", M. Y. Dietrick y T.F. Terbilcox, Koppers Co., Inc., Monroeville, PA, EE.UU., Proceedings of the Washington State University International Particleboard/Composite Materials Symposium (1983), 17ª, 233-48, "Influence of different catalyst systems on the hydrolytic stability of particleboards bonded with unmodified and modified UF-adhesives", T. W. Lee *et al.*, en Holzforschung 48 (1994) supl., páginas 101-106, y "Modifizierung von Hamstoff-formaldehydharzen mit Resorcin", E. Roffael en Adhesion 1980, Heft 11, páginas 422-424. Se conoce el resorcinol a partir de las referencias tanto como un secuestrante de formaldehído como un fortificador para el adhesivo endurecido. La adición de resorcinol durante la reacción de condensación para la producción de la resina de UF, sin embargo, reduce la reactividad del adhesivo, y aumenta el coste del sistema de adhesivo. El resorcinol da como resultado además líneas de cola de color oscuro, que no se aprecia en aplicaciones con especies de cola de color claro y líneas de cola visibles.

5 El documento WO2007040410 describe sistemas de adhesivo de urea-formaldehído para la fabricación de productos encolados, en particular también madera contrachapada curvada y paneles de madera sólidos. La emisión de formaldehído de este sistema de adhesivo se reduce sustancialmente en comparación con sistemas de adhesivo de la técnica anterior usando un endurecedor que comprende, como secuestrante de formaldehído, una combinación de urea y resorcinol. Sin embargo, también este sistema de adhesivo tiene todavía niveles de emisión de formaldehído que son demasiado altos como para cumplir los últimos requisitos más estrictos para su uso en interiores.

10 El documento US 6.590.013 se refiere a un endurecedor para su uso en composiciones de adhesivo a base de UF y mUF que comprende una emulsión de poli(acetato de vinilo), un cloruro metálico, una sal de amonio y opcionalmente un agente de captura de formaldehído. El endurecedor proporciona altas tasas de curado pero, cuando se aplica a las composiciones de adhesivo, no da como resultado un sistema de adhesivo que tenga bajas emisiones de formaldehído, tal como se ilustra mediante la tabla 10 más adelante, específicamente C6.1, un ejemplo comparativo según la enseñanza general del documento US 6.590.013.

15 El problema de todos los sistemas de adhesivo descritos de la técnica anterior es que la emisión de formaldehído no es todavía lo suficientemente baja como para cumplir los requisitos de emisión de formaldehído más estrictos mientras que se mantienen buenas propiedades de cola. El objeto de la invención es por tanto proporcionar un sistema de adhesivo mejorado que tiene tanto un nivel muy bajo de emisión de formaldehído como buenas propiedades de cola.

Sumario de la invención

20 Según la invención se proporciona un sistema de adhesivo de dos componentes que comprende:

- componente adhesivo I que comprende (en % en peso seco en relación con el peso total de componente adhesivo I):

I.a) el 50-70% en peso de una resina de tipo melamina-formaldehído (MF) y

I.b) el 0-35% en peso de carga orgánica o inorgánica,

25 I.c) el 0-10% en peso de aditivos adicionales

I.d) el 25-40% en peso de agua,

- componente adhesivo II que comprende (en % en peso seco en relación con el peso total de componente adhesivo II):

30 II.a) el 20-40% en peso de un adhesivo de dispersión a base de agua, preferiblemente PVAc funcionalizado o no funcionalizado

II.b) el 0-10% en peso de un espesante,

II.c) el 15-40% en peso de un secuestrante de formaldehído, preferiblemente un compuesto de amino,

II.d) un compuesto ácido en una cantidad tal que el pH del componente adhesivo II es 1,5-6,5,

II.e) el 0-35% en peso de carga orgánica o inorgánica,

35 II.f) el 0-10% en peso de aditivos adicionales,

II.g) el 25-40% en peso de agua,

40 en el que los componentes adhesivos I y II van a aplicarse en una razón en peso I:II de 1:0,5 a 1:1,5, preferiblemente 1:0,6-1:1,2, y más preferiblemente 1:0,9-1,15 y el sistema de adhesivo tiene una razón molar de formaldehído (F) con respecto a grupos amino totales (F/NH₂) entre 0,2 y 0,7, preferiblemente, 0,3-0,7, más preferiblemente 0,25-0,55, más preferiblemente 0,35-0,55 y lo más preferiblemente 0:45-0,55.

45 Se indica que, aunque los componentes adhesivos, en particular la resina y el adhesivo de dispersión, a menudo están disponibles en la forma de una disolución, el % en peso tal como se usa en el presente documento representa el porcentaje en peso del componente puro, que para los componentes de resina también se denomina el peso seco. Los términos tal como se usan se definen, a menos que se defina lo contrario en el presente documento, como en los documentos WO2008026058 y WO 2007/040410. Pueden añadirse cargas, espesantes o aditivos opcionales adicionales a los componentes adhesivos tanto I como II del sistema de adhesivo.

50 Se encontró, tal como se muestra a modo de ejemplo mediante los ejemplos, que el sistema de adhesivo según la invención combina una emisión extremadamente baja de formaldehído con propiedades de encolado muy buenas, haciendo que el sistema de adhesivo sea altamente adecuado para su uso en productos de madera para interiores, preferiblemente productos formados por prensado, paneles de madera sólidos y elementos de suelo de parquet.

Estos productos de madera pueden producirse usando el sistema de adhesivo según la invención proporcionando productos con emisión extremadamente baja de formaldehído mientras que al mismo tiempo se mantienen la velocidad de curado, la calidad de la unión, el tiempo de ensamblaje, el tiempo de empleo útil, etc. El sistema es más caro que los sistemas de UF de la técnica pero competitivo con el precio de los sistemas de EPI al evitar el peligroso isocianato. El sistema es también significativamente más fácil de usar que los adhesivos de EPI puesto que tolera tiempos de espera más prolongados del componente adhesivo I y II antes de que se pongan en contacto sobre la superficie del sustrato y se presen (tiempo de ensamblaje), un tiempo de curado más corto, un tiempo de uso eficaz más prolongado (tiempo de empleo útil) y menos problemas con la formación de espuma y el pegado a partes metálicas en el tiempo durante el prensado, etc.

10 Descripción detallada de la invención

La resina de tipo MF (I.a) en el sistema de adhesivo de dos componentes es una aminorresina en la que la melamina es al menos uno de los materiales de partida usados en la producción de la misma y puede ser cualquier aminorresina melamínica, tal como melamina-formaldehído ("MF"), melamina-urea-formaldehído ("MUF") y condensados de formaldehído y melamina entre sí con cualquier otro compuesto que contenga grupos amino, imino o amida tales como tiourea, urea sustituida y guanaminas. Preferiblemente, la resina de tipo MF (I.a) se elige del grupo que comprende resina de MF (M y F sustancialmente puros), resina de MF modificada con urea (uMF) que comprende entre el 0,1 y el 50% en peso (peso de urea en relación con el peso total de urea y melamina) o resinas de uMF o MF modificadas. Preferiblemente, en uMF la urea está presente en una cantidad relativamente pequeña, así preferiblemente el 0,1 y el 35% en peso, más preferiblemente el 1 y el 20% en peso, incluso más preferiblemente el 1 y el 10% en peso y normalmente de aproximadamente el 5% en peso de urea (U) (en relación con el peso total de M y U). Las resinas de uMF o MF modificadas son por ejemplo resina de uMF o MF eterificada. Lo más preferiblemente, la resina es resina de MF o MF eterificada. Preferiblemente, en vista de las propiedades del adhesivo, la resina de tipo MF en el componente adhesivo 1 tiene una razón molar F/NH₂ de 0,4-1,2, preferiblemente 0,9-1,15.

El componente adhesivo I tiene un pH alto, preferiblemente entre 7 y 12, más preferiblemente entre 9 y 11. Esto es importante en vista de la estabilidad de la disolución de adhesivo. A pH alto es menor el riesgo de que la resina se reticule prematuramente.

La carga puede usarse para ajustar la viscosidad de la mezcla de cola y mejorar la calidad de la unión ajustando la penetración de la cola en la madera y permitir que el adhesivo se adapte mejor a irregularidades en la superficie del sustrato. La carga puede estar incluida en uno o ambos componentes adhesivos. Preferiblemente, la carga está presente en cantidades relativas entre el 1 y el 35, preferiblemente entre el 2 y el 25 y más preferiblemente entre el 3 y el 20% o entre el 3 y el 15 (% expresado como peso de carga por peso de componente adhesivo I o II x 100). Ejemplos de cargas adecuadas son cargas orgánicas tales como harina de madera/harina de fibras, almidón, gluten, diferentes tipos de harinas de madera o harinas de cáscara de nuez así como cargas inorgánicas tales como arcilla, en particular arcilla china (caolín), talco y carbonato de calcio.

Además, el componente adhesivo I puede comprender el 0,1-10% en peso, más preferiblemente el 2-5% en peso de uno o más aditivos habituales adicionales (I.c) preferiblemente elegidos del grupo de agentes antiespumantes, espesantes, tensioactivos, pigmentos, colorantes, modificadores de la reología y/o flexibilizadores. Ejemplos de espesantes son poli(alcohol vinílico) y compuestos de celulosa tales como hidroxietilcelulosa y carboximetilcelulosa.

La cantidad de resina en el componente adhesivo I preferiblemente se elige tan alta como sea posible en vista de lograr buenas propiedades de unión, pero, por otro lado, no puede ser demasiado alta en vista de la estabilidad y vida de almacenamiento del componente adhesivo I. También es importante que la viscosidad no sea demasiado alta o demasiado baja en vista de la procesabilidad en la aplicación del adhesivo y la optimización de la penetración en el sustrato de madera. Por tanto, el componente adhesivo I tiene preferiblemente un contenido en sólidos de entre el 60 y el 75% en peso, más preferiblemente entre el 65 y el 72% en peso (contenido en sólidos medido tras el secado de una muestra de 1 g durante 2 horas a 120°C en un horno ventilado con aire). Preferiblemente, el componente adhesivo I tiene una viscosidad entre 1000 y 10000 mPas, preferiblemente entre 1500-10000 mPas, más preferiblemente entre 2000 y 8000 mPas, lo más preferiblemente entre 3000 y 5000 mPas (viscosidad medida con Brookfield RVT a 25°C, husillo 4, y a una velocidad de 20 rpm).

Preferiblemente, el componente adhesivo I no comprende otra resina que la resina la tal como se especifica y más preferiblemente consiste en los componentes Ia, Ib, Ic y Id tal como se especifica en el presente documento.

El componente adhesivo II no es un endurecedor habitual, sino que es especial en diferentes modos, en particular porque comprende, aparte del componente ácido II.d para endurecer la resina I.a en componente adhesivo I, un segundo tipo de resina adhesiva; adhesivo de dispersión (II.a), en combinación con una cantidad relativamente grande de secuestrante de formaldehído II.c en relación con la cantidad de resina de melamina I.a en la mezcla resultante. Además, la cantidad relativa del componente adhesivo II en relación con el componente adhesivo I es muy alta; preferiblemente cercana a 1.

El adhesivo de dispersión (II.a) en el componente adhesivo II puede ser, en principio, cualquier adhesivo de dispersión, pero preferiblemente es PVAc funcionalizado o no funcionalizado. En principio, puede usarse cualquier tipo de PVAc, pero se prefiere usar PVAc funcionalizado. Para una descripción de la funcionalización véase la patente WO200704041.

- 5 Preferiblemente, el componente adhesivo II no comprende sustancialmente otro tipo de resina adhesiva que la resina II.a tal como se especifica y más preferiblemente consiste en los componentes II.a, II.b, II.c, II.d, II.e, II.f y II.g tal como se especifica en el presente documento.

Tal como se describió anteriormente, se prefiere que la viscosidad de los componentes adhesivos no sea demasiado baja para impedir una penetración demasiado alta del componente adhesivo o adhesivo tras el mezclado en el sustrato de madera. El adhesivo de dispersión, en particular PVAc, puede tener una viscosidad suficientemente alta como para usarse sin adición de más espesante. Sin embargo, el componente secuestrante II.c (preferiblemente urea) está presente en cantidades significativas y puede diluirse y disminuir la viscosidad del adhesivo de dispersión a base de agua II.a (preferiblemente PVAc) de manera que la viscosidad del componente adhesivo II se reduce a menos de 800 mPa. En ese caso, se añade lo más preferiblemente el 0,1-10% en peso de un espesante II.b para ajustar la viscosidad del componente adhesivo II por encima de 800 mPa. Espesantes adecuados son por ejemplo polivinilpirrolidona o más preferiblemente poli(alcohol vinílico).

Preferiblemente, el componente adhesivo II tiene una viscosidad entre 500 y 10000 mPas, preferiblemente 1500-10000 mPas, más preferiblemente 1000-8000 mPas y lo más preferiblemente 2000-5000 mPas. La elección de la viscosidad también depende del uso final previsto. Los componentes adhesivos pueden aplicarse a la superficie del sustrato por separado. Si el sistema de adhesivo de dos componentes se aplica como una mezcla, la viscosidad del adhesivo obtenido tras el mezclado de los componentes I y II está entre 1000 y 5000 mPas, preferiblemente entre 1500 y 3000 mPas y lo más preferiblemente entre 1800-2500 mPas (a 25°C). Lo más preferiblemente, la viscosidad de la mezcla adhesiva es de 1800-1900 mPas cuando se mezcla en una razón de 1:1,2.

El secuestrante de formaldehído (II.c) se usa para reducir la emisión de formaldehído de la mezcla de cola final durante el tiempo de vida del producto final y se elige preferiblemente del grupo de compuestos de amino; preferiblemente urea, tiourea, o aminas (preferiblemente aminas primarias y secundarias), amoniaco, sales de amonio o compuestos de hidroxilo; lo más preferiblemente urea. También pueden usarse otros productos químicos que pueden reaccionar con el formaldehído tales como tiourea, amoniaco, sales de amonio, aminas (aminas primarias y secundarias son las más preferidas). En principio, pueden usarse compuestos aromáticos funcionales de hidroxilo, tales como fenoles, resorcinol o taninos para la misma funcionalidad, pero estos se prefieren menos en el formado por prensado debido a que se encontró que reducen la reactividad y dan como resultado líneas de cola de color oscuro, que no se aprecia generalmente. Preferiblemente, el componente adhesivo II comprende del 5 al 40% en peso, preferiblemente del 10 al 40% en peso, más preferiblemente del 15 al 40% en peso y lo más preferiblemente el 25-35% de un compuesto de amino, preferiblemente urea, como secuestrante de formaldehído (II.c).

El compuesto ácido II.d puede ser un ácido orgánico o inorgánico, una sal ácida, o un compuesto que genera ácido o una combinación de los mismos. El componente adhesivo II comprende un compuesto ácido (II.d) para bajar el pH del componente adhesivo I cuando entran en contacto para iniciar la reacción de reticulación del mismo. Preferiblemente, el compuesto ácido (II.d) está presente en una cantidad tal que el pH del componente adhesivo II está entre 1,5 y 6,5, preferiblemente entre 2 y 3 y preferiblemente tal que el pH del adhesivo obtenido tras el mezclado de los componentes I y II está entre 3,3 y 6,5, y preferiblemente 3,5 y 4,5. La cantidad de componente ácido II.d normalmente está entre el 1 y el 20% en peso, más preferiblemente entre el 2 y el 12% en peso.

El compuesto ácido II.d puede ser un ácido (protónico) inorgánico u orgánico o una sal ácida o una combinación de los mismos, incluyendo también sales metálicas que dan una reacción ácida en disoluciones acuosas (ácidos no protónicos). Los ejemplos de sales ácidas no protónicas adecuadas incluyen cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y sulfato de aluminio. Los ácidos protónicos orgánicos adecuados incluyen ácidos mono, di, tri o poli carboxílicos alifáticos o aromáticos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido maleico, ácido malónico y ácido cítrico. También ácidos sulfónicos tales como ácido para-toluenosulfónico, ácido para-fenolsulfónico y ácido bencenosulfónico son adecuados. Ácidos protónicos inorgánicos pueden ser, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido sulfámico. Ejemplos de compuestos que generan ácido son sales de amonio, preferiblemente cloruro de amonio, mono y difosfato de amonio, sulfato de amonio o nitrato de amonio, que generan un ácido en reacción con formaldehído. Las sales de aluminio o sales similares tienen una función doble: bajan el pH de modo que el componente adhesivo I se curará, pero tendrán además la posibilidad de reticular la dispersión de PVAc funcionalizado final y/o poli(alcohol vinílico) presente en el componente adhesivo I y/o II. Ácidos preferidos son ácidos orgánicos, lo más preferiblemente ácido fórmico.

Por motivos similares, tal como se describió anteriormente para el componente adhesivo I, también el componente adhesivo II puede contener una carga. La elección de la carga opcional (II.e) en el componente adhesivo II es más crítica puesto que la estabilidad es un problema al pH del componente adhesivo II. Preferiblemente, la carga (II.e) se elige en combinación con otros componentes para que sea estable al pH prevalente, en particular pH = 1,5-6,5, más en particular pH = 1,5-4.

La composición de adhesivo II puede comprender además un agente de reticulación para el adhesivo de PVAc de reticulación II.a y/o poli(alcohol vinílico) final presente en el adhesivo de PVAc II a y/o poli(alcohol vinílico) usado como espesante en el componente adhesivo I y/o II, preferiblemente cationes metálicos, más preferiblemente iones aluminio. Este agente de reticulación se elige de manera que la reticulación sólo tiene lugar tras el mezclado y/o la aplicación del sistema de adhesivo. Por ejemplo, las sales de aluminio o sales similares tienen la posibilidad de reticular adhesivos de PVAc funcionalizados y/o poli(alcohol vinílico), pero debido a que esto también puede catalizar el curado del componente adhesivo I, este compuesto se añade preferiblemente al componente adhesivo II. Otros agentes de reticulación que pueden usarse son glioxal o ácido bórico, u oligómeros/polímeros con grupos funcionales reactivos. Se indica que el PVAc también contiene normalmente poli(alcohol vinílico) y que la resina de MF funcionará como agente de reticulación para este adhesivo de dispersión.

La invención también se refiere a un kit de adhesivo de dos componentes que comprende los componentes adhesivos I y II según la invención en recipientes separados, es decir, en el que cada componente se aloja en un recipiente separado. Adicionalmente, el componente adhesivo I puede suministrarse en forma líquida o sólida (tal como por ejemplo, polvo). Por ejemplo, el componente adhesivo I puede ser un producto de polvo que comprende I.a, I.b, I.c, y I.d en el que se añade el agua en algún momento antes de su uso. Por ejemplo, podría añadirse agua desde 2-3 días hasta minutos antes del uso del componente adhesivo I en el sistema de adhesivo.

Opcionalmente, el kit de adhesivo de dos componentes está dotado de medios de aplicación para aplicar el componente I y II en la razón en peso adecuada entre 1:0,5 y 1:1,5. Además, el sistema de adhesivo puede comprender una razón en peso de sólidos de resina de tipo melamina-formaldehído (MF) con respecto a secuestrante de formaldehído que es de 1:0,11 a 1:1,20, preferiblemente de 1:0,1 a 1:0,9 y lo más preferiblemente de 1:0,20 a 1:0,70.

La aplicación de los dos componentes adhesivos o una mezcla de los mismos sobre un material a base de madera puede realizarse mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica, tal como pulverización, cepillado, extrusión, extensión con rodillos, recubrimiento de cortina, etc. formando formas tales como gotas, una o varias bandas, perlas o una capa sustancialmente continua. Un adhesivo de dos componentes puede aplicarse a un sustrato mediante la extensión de la mezcla de cola de componente adhesivo I y II mediante extensores de rodillo, o mediante la pulverización de una mezcla de cola de componente adhesivo I y II, o pulverización por separado del componente adhesivo I y II sobre las láminas de chapa, o mediante la aplicación en hilos de una mezcla de cola de los dos componentes adhesivos o de los componentes adhesivos separados en proximidad estrecha. El kit de adhesivo de dos componentes puede estar dotado de medios de aplicación como extensores de rodillo, medios de pulverización o medios de extrusión por hilos opcionalmente en combinación con medios de mezclado previo.

En principio, el sistema de adhesivo puede usarse ventajosamente en una variedad de aplicaciones en las que materiales a base de madera pueden unirse mediante un sistema de adhesivo, incluyendo fibras, virutas y partículas. Ya que las ventajas particulares de la invención están dirigidas a y se aprecian y expresan mejor en aplicaciones de alta demanda, la invención en particular se refiere al uso del sistema de adhesivo de dos componentes según la invención o del kit de adhesivo de dos componentes para la producción de productos de madera para interiores, en particular productos formados por prensado, elementos de suelo de parquet así como tableros para muebles. El uso según la invención también pretende cubrir el uso de los componentes separados o de combinaciones de componentes del sistema de adhesivo de dos componentes en una combinación global tal como se describe según la invención para lograr el mismo efecto. La invención también se refiere a productos de madera para interiores, en particular productos formados por prensado, elementos de suelo de parquet y tableros para muebles con baja emisión de formaldehído que comprenden el sistema de adhesivo según la invención o que pueden obtenerse mediante el método según la invención.

La invención también se refiere a un método para la producción de un producto de madera para interiores, en particular un producto formado por prensado, elemento de suelo de parquet o tableros para muebles con baja emisión de formaldehído, que comprende las etapas de; aplicar el adhesivo I y II del sistema de adhesivo de dos componentes según la invención en forma premezclada o separada, o bien simultánea o consecutivamente, a una superficie o en ambas superficies opuestas de capas de madera que van a unirse a lo largo de al menos parte del área superficial de las mismas, ensamblar las capas de madera dotadas de adhesivo en una pila y prensar la pila a temperatura elevada para conformar la pila y curar el adhesivo. El sistema de adhesivo puede proporcionarse aplicando por separado la composición de adhesivo I y II sobre los materiales a base de madera. Alternativamente, el método de la invención puede comprender mezclar la aminoresina y el endurecedor para formar el sistema de adhesivo y entonces proporcionar el sistema de adhesivo sobre los materiales a base de madera. La pila se prensa preferiblemente en una prensa caliente o prensa de radiofrecuencia (FR) a una temperatura entre 60 y 120°C, preferiblemente de 90 a 100°C a una presión entre 0,5 y 2, preferiblemente entre 0,6 y 1,5 N/mm². Se producen productos formados por prensado a partir de 3 a 50 capas de madera que están dotadas del sistema de adhesivo para encolarlas entre sí y prensarlas y curarlas para dar una forma. Se aplica el adhesivo sobre la capa de madera en una cantidad entre 100 y 250, preferiblemente entre 120 y 180 g/m², más preferiblemente entre 150 y 160 g/m². Los elementos de suelo de parquet generalmente tienen una estructura diferente, pero en general se componen de manera similar de 2 o más capas encoladas entre sí de las que al menos una capa es una capa de producto de madera.

En particular en productos formados por prensado, las capas de madera (también denominadas láminas de chapa) se colocan lo más comúnmente paralelas entre sí en la pila con la veta de cada lámina de chapa en la misma dirección o algunas veces también de manera cruzada. Cuando se usa un extensor de rodillo, la mezcla de cola se aplica habitualmente sobre ambos lados de cada segunda lámina de chapa, mediante lo cual cada segunda lámina se hace pasar a través del extensor de rodillo y la pila se coloca en el otro lado del extensor de rodillo alternando láminas de chapa con y sin cola. Cuando se pulveriza o cuando se usa aplicación de hilos, el adhesivo se aplica a un lado de cada lámina excepto la última. Los componentes adhesivos I y II se aplican habitualmente en una razón en peso de 1:1 a 1:1,5. Las láminas de chapa tienen habitualmente desde 0,5 hasta 3 mm de grosor. La especie de madera más común es haya, pero pueden usarse todos los tipos de madera. También pueden usarse láminas de plástico, láminas de metal delgadas, papel o cartón, preferiblemente en combinación con madera. El número de capas de chapa depende del producto final previsto. Para la producción de somieres, el número de láminas de chapa es de aproximadamente 10, para sillas aproximadamente 20 y para fabricar perchas aproximadamente 5.

La aplicación por separado de los componentes adhesivos I y II incluye, por ejemplo, la aplicación del componente adhesivo I sobre uno o varios materiales a base de madera y la aplicación del componente adhesivo II sobre uno o varios materiales a base de madera sobre los que no se ha aplicado previamente componente adhesivo I. Después de eso, los materiales a base de madera sobre los que sólo se ha aplicado componente adhesivo I y los materiales a base de madera sobre los que sólo se ha aplicado componente adhesivo II se unen entre sí proporcionando un mezclado de los dos componentes formando un sistema de adhesivo que puede curarse. La aplicación por separado también incluye, por ejemplo, la aplicación del componente adhesivo I y II sobre la misma superficie de los materiales a base de madera. Los dos componentes pueden aplicarse completamente uno sobre otro, parcialmente uno sobre otro, o sin estar en contacto el uno con el otro. La superficie del material a base de madera con ambos componentes aplicados se une después de eso con otra superficie de un material a base de madera, sobre el que también puede o no haberse aplicado ambos componente adhesivos, proporcionando de ese modo durante el prensado un buen mezclado de los componentes adhesivos formando un sistema de adhesivo que puede curarse. La aplicación por separado del componente adhesivo I y del componente adhesivo II puede realizarse en cualquier orden sobre los materiales a base de madera que van a encolarse.

La invención se describirá ahora además con respecto a los siguientes ejemplos que, sin embargo, no deben interpretarse como limitativos del alcance de la invención.

Métodos de prueba:

Prueba de resistencia al cizallamiento (basándose en los principios de la norma BS 1203/1204)

Se cortan las juntas de madera a partir de una madera contrachapada de 3 capas de haya, encolada tal como se describe en las normas. Se someten a prueba las juntas de madera tras una semana de acondicionamiento en un clima convencional de 20°C/65% de HR. Se realizan las pruebas tanto sobre juntas de madera no tratadas (prueba en seco) como tras el acondicionamiento en agua fría (20°C) durante 24 h (prueba en agua fría). Se sometió a prueba la resistencia al cizallamiento de las piezas de prueba en una máquina de pruebas de materiales Alvetron TCT-50.

Prueba de cuchilla: Para la evaluación de la calidad de la unión de las capas

Se evaluó la calidad del encolado insertando un cincel en las líneas de cola para separar las piezas de madera. Se inspeccionó visualmente la superficie de fractura resultante y la fractura de la madera frente a la fractura en la línea de cola como tal se evalúa mediante inspección visual de la fractura. Los resultados se facilitan en % de fractura de madera, indicando el 100% de fractura de madera una línea de cola de buena calidad puesto que no hay fracturas en la línea de cola como tal. Valores superiores al 60% son aceptables y valores superiores al 80% se consideran muy buenos.

Determinación de la resistencia al cizallamiento de tensión de juntas de solape según la norma EN 205

Pruebas para adhesivos para productos de madera y de madera para construcción derivados para la evaluación de su resistencia al agua caliente y fría. Se somete una única junta de solape de unión simétrica entre dos adherentes de madera simétricos a tratamientos de acondicionamiento específicos (descrito en la norma EN 12765) y se somete a tensión hasta su ruptura por una fuerza de tracción paralela a la veta. Se sometió a prueba la fuerza de tracción de las piezas de prueba en una máquina de prueba de materiales Alvetron TCT-50.

Clasificación de adhesivos para madera termoendurecibles para aplicaciones no estructurales según la norma EN 12765

La norma clasifica adhesivos para madera a base de resina termoendurecibles para aplicaciones no estructurales en clases de durabilidad de C1 a C4 basándose en las resistencias en húmedo y en seco (resistencia a la tracción/resistencia al cizallamiento) de líneas de unión medidas en condiciones específicas tras diversos tratamientos de acondicionamiento, tal como se ilustra a continuación. Las juntas de solape se preparan tal como se describe en la norma EN 205.

Secuencia de acondicionamiento		Fuerza adhesiva en N/mm ² Clases de durabilidad			
Número de serie	Duración y condición	C1	C2	C3	C4
1	7 días en atmósfera convencional	≥10	≥10	≥10	≥10
2	7 días en atmósfera convencional 1 día en agua a (20±5°C)		≥7	≥7	≥7
3	7 días en atmósfera convencional 3 h en agua a (67±2°C) 2 h en agua a (20±5°C)			≥4	
4	7 días en atmósfera convencional 3 h en agua en ebullición 2 h en agua a (20±5°C)				≥4
¹ 20C/65% de HR (prueba en seco)					

Clase	Descripción de las clases de durabilidad
<u>C1</u>	<u>Interior, en la que el contenido en humedad de la madera no excede el 15%</u>
<u>C2</u>	<u>Interior con exposición a corto plazo ocasional a agua condensada o corriente y/o a humedad alta ocasional siempre que el contenido en humedad de la madera no exceda el 18%</u>
<u>C3</u>	<u>Interior con exposición a corto plazo frecuente a agua condensada o corriente y/o alta exposición a alta humedad. Exterior no expuesto a las inclemencias meteorológicas.</u>
<u>C4</u>	<u>Interior con exposición a largo plazo frecuente a agua condensada o corriente. Exterior expuesto a las inclemencias meteorológicas pero con protección mediante un recubrimiento de superficie adecuado.</u>

Método del desecador ISO DIS 12460-4 para la evaluación de la emisión de formaldehído

- 5 El principio de la prueba es determinar la emisión de formaldehído colocando una pieza de prueba de área superficial conocida en un desecador a una temperatura controlada y midiendo la cantidad de formaldehído emitido absorbido en un volumen especificado de agua tras 24 h. Los requisitos para una clasificación F**** según la norma ISO 12460-4 es que la concentración máxima de formaldehído en el agua debe ser inferior a 0,4 mg/l y la concentración promedio debe ser inferior a 0,3 mg/l.
- 10 Norma EN 717-1 (2004); prueba de emisión en cámara EP para la evaluación de la emisión de formaldehído
- Se colocan piezas de prueba de área superficial conocida en una cámara, en la que la temperatura, humedad relativa, velocidad del aire y tasa de intercambio se controlan a valores definidos. El formaldehído emitido de las piezas de prueba se mezcla con el aire en la cámara. Se toman muestras periódicamente del aire en la cámara. Se calcula la concentración de formaldehído en la cámara a partir de la concentración de formaldehído en las muestras y el volumen del aire muestreado. Se expresa en miligramos por metro cúbico (mg/m³). Se continúa periódicamente la toma de muestras hasta que la concentración de formaldehído en la cámara ha alcanzado un estado estacionario. El requisito para la clasificación E1 es emisión de 0,125 mg/m³.

Norma EN 717-2 (1994) Determinación de la liberación de formaldehído mediante el método de análisis de gases

5 La prueba permite la determinación de la liberación de formaldehído acelerada de paneles a base de madera. Se
coloca una pieza de prueba de superficie conocida en una cámara cerrada en la que la temperatura, humedad, flujo
de aire y presión se controlan a volúmenes definidos. El formaldehído liberado de las piezas de prueba se mezcla
con el aire en la cámara. Este aire se extrae continuamente de la cámara y se hace pasar a través de botellas de
lavado de gases, que contienen agua, que absorbe el formaldehído liberado. Al final de la prueba, la concentración
de formaldehído se determina fotométricamente. Se calcula la liberación de formaldehído a partir de esta
concentración, el tiempo de muestreo y el área expuesta de la pieza de prueba se expresa en miligramos por metro
10 cuadrado por hora ($\text{mg}/\text{m}^2\text{h}$). El requisito para emisión E1 es de $5,0 \text{ mg}/\text{m}^2\text{h}$ para muestras no acondicionadas y
 $3,5 \text{ mg}/\text{m}^2\text{h}$ para muestras acondicionadas.

SISTEMAS DE ADHESIVO

15 La composición de adhesivos usada en los ejemplos se facilita en la tabla 1. Las composiciones de adhesivo 1-3, 1-5
y 1-6, 1-7 y 1-8 son el componente adhesivo I según la invención. La composición general del segundo
componente en los sistemas de adhesivo usados en los ejemplos se proporciona en la tabla 2. Las composiciones 2-
4 y 2-7 son el componente adhesivo II según la invención.

Tabla 1. Componente adhesivo I.

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5**	1-6**	1-7	1-8
Tipo de adhesivo (I.a)	UF	UF	MF	EPI	MF	MF	mUF	MF
F/ NH_2	0,7	0,6	1,1	-	0,53	0,9	0,8	0,8
Contenido en sólidos de resina (% en peso*) (I.b)	61	62	59	20	62	62	66	58
Carga orgánica (% en peso) (I.b)	7	7	7	-	13	13	-	8
Carga inorgánica (% en peso) (I.b)	-	-	-	43		-	-	
Otros aditivos (% en peso) (I.c)	1,5	1,5	5	5		-	0,1	6
* % en peso seco en relación con el peso total del componente adhesivo I								
** Los componente adhesivos 1-5 y 1-6 son adhesivos en polvo que se disuelven en agua antes de su uso, los datos proporcionados en la tabla 1 son sobre el adhesivo disuelto (listo para su uso).								

Tabla 2. Componente adhesivo II.

20

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
Agua (% en peso)* (II.g)	32	30	48	33		32	39,5	54,5
Espesante de goma xantana (% en peso) (II.b)	0,5							
Polímero de PVAc funcionalizado** (% en peso) (II.a)		29	26	26			26	32
Espesante de poli(alcohol vinílico) (% en peso) (II.b)			5	1,5			3	
Aditivos (biocida, desespumante, tampones etc.) (% en peso)(II.f)	0,5	0,5	6	1				
Urea (% en peso) (II.c)	40	25		30		40	30	

Ácido fórmico (% en peso) (II.d)			15	8,5				
Ácido láctico (% en peso)							1,5	
Cloruro de amonio (% en peso)	2	4				4		
Nitrato de aluminio 9-hidratado (% en peso)	12	11,5				2		
Monofosfato de amonio								4,5
Cloruro de aluminio 6-hidratado								7,5
Polipropilenglicol								1,5
Carga inorgánica (caolín) (% en peso) (II.e)	13					17		
Carga orgánica (% en peso)						5		
Diisocianato de difenilmetano, isómeros y homólogos (% en peso) (II.f)					75-90			
Isocianatos (% en peso)					5-25			
* % en peso seco en relación con el peso total del componente adhesivo II								
** El polímero de PVAc funcionalizado se usa en forma de una dispersión al 52% y contiene algo de sal de aluminio								

Ejemplo 1: Muestras de madera contrachapada.

5 Se prepararon muestras de madera contrachapada encolando entre sí madera contrachapada de tres capas de tres láminas de 40 x 40 cm ancho y 1,5 mm de grosor de chapa de haya con un contenido en humedad del 6,5%. Las láminas de chapa se encolaron con la dirección de la veta de la madera de la chapa superior e inferior paralelas entre sí mientras que la veta de la madera de la chapa del medio se giró 90° sobre la chapa inferior y superior. Se realizó el encolado en una prensa con placas calientes en las siguientes condiciones: Extensión de la cola: 160 g/m², presión 1,2 N/mm², temperatura de prensado: 90°C y tiempo de prensado: 6 min. Se realizaron pruebas de calidad de la unión en las muestras de madera contrachapada de 3 capas mientras que se realizaron pruebas de emisión en 10 madera contrachapada de 5 capas.

Con el fin de obtener una buena evaluación de la calidad de la unión independiente de la calidad de la chapa, se usaron el sistema de cola con la composición de adhesivo 1-1 y la composición 2-1 (100 partes en peso (pp) y 20 pp respectivamente) como referencia puesto que éste es un sistema comúnmente usado para la formación por prensado. Esto se realizó encolando la mitad del tablero de madera contrachapada de 3 capas con el sistema de referencia mientras que se encoló la otra mitad con el sistema de cola que va a investigarse. Se evaluó la calidad de 15 la unión según la norma BS 1203/1204. Para la prueba de emisión según la norma ISO 12460-4, se encolaron tableros de madera contrachapada de 5 capas (alternando la dirección de la veta en las 5 capas de chapa) tal como se describió anteriormente. Se facilitan los resultados en la tabla 3. Se incluyó madera de haya sólida en la prueba dando como resultado una emisión de 0,03 mg/l.

20

25

Tabla 3. Calidad de la unión del sistema de adhesivo

Número de tablero	Muestra de adhesivo	Razón de mezclado	Prueba de calidad de la unión		Resultados de emisión (mg/l)
			Prueba en seco	Prueba en agua fría	
			N/pulgada ²	N/pulgada ²	
C1.1	1-1/2-1 (referencia)	100:20	1946	1661	0,9
	1-2/2.2	100:35	1626	902	0,16
C1.2	1-1/2-1 (referencia)	100:20	1691	1678	
	1-3/2-3	100:100	1753	1918	8,94
E1.3	1-1/2-1(referencia)	100:20	1830	1641	
	1-3/2-4	100:100	1856	1781	0,11
E1.4	1-1/2-1 (referencia)	100:20	1893	1653	
	1-3/2-4	100:150	1678	1287	0,03
	1-1/2-1 (referencia)	100:20	1736	1690	
E1.5	1-5/2-7	100/60	1753	1701	0,07

5 Los resultados muestran que la resistencia del sistema de adhesivo de baja emisión comparativo C1.1 es inferior al sistema de referencia en la prueba en seco, pero incluso más aún en la prueba en agua fría. El sistema de adhesivo MF comparativo C1.2, que se usa habitualmente para vigas laminadas, proporciona buena fuerza de unión, pero también proporciona una emisión muy alta de formaldehído.

10 Los sistemas de adhesivo según la invención E1.3 proporcionan muy buena unión con fuerza de unión ligeramente superior a la referencia tanto en la prueba en seco como en la prueba en agua fría cuando los dos componentes se mezclan en la razón 100:100. Cuando la razón de mezclado se aumenta hasta 100:150 como en E1.4, la calidad de la unión se reduce ligeramente en la prueba en seco y más aún en la prueba en agua fría aunque el valor de la fuerza todavía es superior que el requisito de la prueba; ambas razones de mezclado proporcionaron resultados de emisión significativamente mejores que el requisito para F**** y el resultado de la emisión para el sistema de adhesivo E1.4 está al mismo nivel con respecto a la emisión que se obtuvo para madera de haya sólida. El sistema de adhesivo según la invención E1.5 tiene la misma calidad de unión que la referencia, pero una emisión significativamente inferior al requisito para F****.

Ejemplo 2: muestras formadas por prensado producidas con tecnologías de adhesivo diferentes

20 Para obtener una comparación con un sistema libre de formaldehído total, se incluyó un sistema de adhesivo EPI basándose en las composiciones de adhesivo 1-4 y 2-5 descritas anteriormente en una ejecución de prueba. Se combinan los componentes adhesivos en razones tal como se indica en la tabla 4.

25 La construcción formada por prensado que se produjo en la ejecución de la prueba consistía en 17 capas de 1,5 mm de grosor de chapa de haya apiladas con la veta de cada chapa paralela a las otras chapas. Se colocó una pila con capas de chapa, a las que se aplicó 160 g/m² de adhesivo en ambos lados a través de un extensor de rodillo, entre capas de chapa secas. La extensión de la cola del sistema EPI era de sólo 135 g/m². Se colocaron las pilas en una prensa RF para prensar durante 1 min. y 50 segundos para el sistema de cola 1-2/2-2 y 1-3/2-4 y, con el fin de obtener una unión adecuada, durante 4 min. para el sistema EPI 1-4/2-5. Tras prensar, se almacenaron las construcciones encoladas hasta que se enfriaron, tras lo cual se envolvieron para impedir la emisión de formaldehído hasta la preparación de las muestras para las pruebas de emisión de formaldehído. Los resultados de emisión según la norma ISO 12460-4 se facilitan en la tabla 4.

30

Tabla 4. Datos de emisión (norma ISO 12460-4)

Muestra de adhesivo	Sistema adhesivo	Razón de mezclado	Resultados de emisión mg/l
C2.1	1-1/2-1	100/20	1,79
C2.2	1-2/2-2	100:30	0,91
E2.3	1-3/2-4	100:100	0,28
E2.4	1-3/2-4	100:120	0,16
C2.5	1-4/2-5	100:10	0,06

5 El sistema de adhesivo según la invención E2.3 y E2.4 así como el sistema EPI C2.5 pasaron el requisito para F**** mientras que el sistema de UF de la técnica C2.1 y el sistema de cola UP de baja emisión Cm2.2 no pasaron. La prueba de cuchilla mostró que la calidad de la unión era muy buena para todos los sistemas de cola.

Prueba de emisión en cámara EP

10 Se midieron también las emisiones de formaldehído de E2.4 y C2.1 según el método de cámara europeo EN 717-1. Los resultados se facilitan en la tabla 5. También se incluyó madera de haya pura en la prueba proporcionando un resultado de emisión de 0,006 mg/m³, E2.3 tiene una emisión significativamente inferior en esta prueba que C2.1. El valor de emisión de E2.4 es comparable a los obtenidos para madera de haya pura.

Tabla 5. Emisión según la norma EN 717-1

Muestra de adhesivo	Sistema adhesivo	Razón de mezclado	Resultados de emisión mg/m ³
C2.1	1-1/2-1	100/20	0,08
E2.4	1-3/2-4	100:120	0,003

15 Durante la ejecución de la prueba se observó que la mezcla de cola del sistema EPI se espesaba muy rápido en el extensor de rodillo, de manera que tras 45 min. estaba muy espesa y era demasiado difícil de usar, mientras que los otros sistemas de cola pudieron usarse durante aproximadamente 1,5 h. También se observó que la cola aplicada sobre la chapa se secó mucho más rápido para la cola de EPI; tras la aplicación de la cola la pila tenía que colocarse en la prensa en el plazo de 6-8 min., mientras que para los otros sistemas era posible esperar durante más de 15 min. El sistema EPI, por tanto, es muy sensible con respecto a las paradas de producción tanto debido al espesamiento rápido en el extensor de rodillo así como debido al tiempo muy corto desde la aplicación hasta el momento en el que tenía que pensarse.

20

Ejemplo 3: ejemplos formados por prensado

25 Ejemplo 3: Se produjeron muestras formadas por prensado con un sistema UP de baja emisión 1-1/2-6 y un sistema de adhesivo según la invención 1-6/2-7. El adhesivo 1-6 es un adhesivo de MF en polvo que se preparó previamente mediante disolución en agua inmediatamente antes de su uso para proporcionar 1-6.

30 Se produjeron las muestras formadas por prensado E3.2 y E3.3 con los sistemas de adhesivo 1-6/2-7. Las construcciones formadas por prensado producidas en la ejecución de la prueba eran un panel de aprox. 19 mm de grosor construido a partir de chapas de haya de 1,5 mm de grosor apiladas con la veta de cada chapa paralela a las otras chapas. Se colocó una pila con capas de chapa, a las que se aplicó 120 g/m² de adhesivo en ambos lados a través de un extensor de rodillo sobre todas las chapas excepto las chapas externas. Se colocaron las pilas en una prensa caliente con la temperatura de 121°C durante 12 min. Tras prensar, se almacenaron las construcciones encoladas hasta que se enfriaron, tras lo cual se envolvieron para impedir la emisión de formaldehído hasta la preparación de las muestras para las pruebas de emisión de formaldehído. Los resultados de emisión según las

35 normas ISO 12460-4 y EN 717-1 se facilitan en la tabla 6.

Tabla 6. Prueba de emisión según las normas ISO 12460-4 y EN 717-1

Muestra adhesivo	de	Sistema adhesivo	de	Razón de mezclado	de	Resultados de emisión, mg/l	Resultados de emisión mg/m ³
C3.1		1-1/2-6		100/20		1,5	0,06
E3.2		1-6/2-7		100/75		0,3	0,011
E3.3		1-6/2-7		100:100		0,2	0,008

- 5 Se realizaron también pruebas para observar cuánto tiempo podría almacenarse una pila de chapa con cola aplicada antes de prensarla sin tener problemas con el secado y uniones malas. El tiempo desde la aplicación de la cola hasta que la pila está en la prensa se denomina tiempo de ensamblaje. Los resultados se facilitan en la tabla 7.

Tabla 7. Tolerancia del tiempo de ensamblaje

Muestra de adhesivo	Sistema de adhesivo	Razón de mezclado	Tiempo desde la aplicación de la cola hasta el prensado	Calidad de la unión
C3.1	1-1/2-6	100/20	15	Buena calidad de la unión
			40	Mala calidad de la unión
			80 min.	Mala calidad de la unión
E3.3	1-6/2-7	100/100	15	Buena calidad de la unión
			40 min.	Buena calidad de la unión
			80 min.	Buena calidad de la unión

- 10 El sistema de cola según la invención tolera tiempos ensamblaje significativamente más prolongados que el sistema UP de baja emisión, y también más prolongados que los del sistema EPI, tal como se mostró en la tabla 5 anterior.

Ejemplo 4: muestras de elementos de suelo de parquet

- 15 Se prepararon muestras de parquet con una capa superior de laminilla de haya de 4 mm, una capa de núcleo mate de nervadura de pino de 8 mm y una capa trasera de abedul de 2 mm usando una extensión de cola de 160 g/m² y prensado a 90°C, durante 6 min. a una presión de 1,0 N/mm². Se sometió a prueba la emisión de formaldehído de del parquet obtenido según la norma ISO DIS 12460-4. Se sometió a prueba la calidad de la unión de las muestras de parquet en condición en seco mediante la prueba de cuchilla. Los resultados se facilitan en la tabla 8. Los resultados muestran que la calidad de la unión es muy buena para todos los sistemas, pero que el sistema UP de la técnica C4.1 tiene una emisión demasiado alta mientras que los sistemas según la invención E4.2 y E4.3 tienen emisiones muy por debajo del requisito para F****.
- 20

Tabla 5. Resultados de emisión según la norma ISO DIS 12460-4

Muestra de adhesivo	Sistema de adhesivo	Razón de mezclado	Resultados de emisión	% de fallo de la madera
C4.1	1-1/2-1	100/20	1,98	90
E4.2	1-6/2-7	100:100	0,13	90
E4.3	1-3/2-4	100:150	0,05	90

Ejemplo 5. Prueba de resistencia a la humedad según la norma EN 205/EN 12765 (C2, C3, C4)

Se sometió a prueba la resistencia a la humedad del sistema de UF del estado de la técnica 1-1/2-1 y los sistemas según la invención, 1-3/2-4 y 1-6/2-7, según la norma EN 12765. Se prepararon las muestras para las pruebas de tracción (resistencia al cizallamiento) tal como se describe en la norma EN 205. Los resultados se facilitan en la tabla 9 junto con los requisitos tal como se especifica en la norma EN 12765.

Tabla 9. Pruebas de tracción (resistencia al cizallamiento)

Muestra de adhesivo	Sistema de adhesivo	Prueba en seco N/mm ²	Prueba en agua fría N/mm ²	Prueba en agua caliente N/mm ²	Prueba en ebullición N/mm ²
C5.1	1-1/2-1	14,8	9,1	0,6	-
E5.2	1-3/2-4	18,5	9,5	13,1	7,8
E5.3	1-6/2-7	18,8	12,3	-	9,8

El sistema de UF C5.1 pasa los requisitos para la prueba C2 pero falla la prueba C3, mientras que los sistemas según la invención, E5.2 y E5.3, incluso pasan los requisitos para calidad C4. Por tanto, los sistemas según la invención no sólo proporcionan una emisión más baja que los sistemas de UF normales tal como se mostró en el ejemplo 1-4, sino que también proporcionan resistencia a la humedad y durabilidad significativamente mejoradas.

Ejemplo 6. Producción de paneles de madera sólidos

Se prepararon paneles de madera sólidos encolando entre sí laminillas de pino de 45 mm de ancho y 20 mm de grosor. Antes de encolar, se aplicaron aproximadamente 150 g/m² de mezcla de adhesivo sobre el lado de las laminillas de pino con un rodillo vertical. Inmediatamente tras la aplicación de la cola, se ensamblaron las laminillas de pino una a continuación de la otra antes de entrar en una prensa caliente con presión lateral y una temperatura de aprox. 95°C y prensado durante 90 segundos.

Se recogieron tanto laminillas de pino sin encolar como muestras de los paneles de madera para las pruebas de emisión según la norma EN 717-2 así como para la prueba de calidad de la unión mediante la prueba de cuchilla. Adicionalmente, se recogió un panel de referencia, según la enseñanza general del documento U.S. 6.590.013, encolado con una cola de UF modificada con melamina (1-7) usada con endurecedor convencional 2-8 para las pruebas de emisión. Se midió que la emisión de laminillas de pino sin encolar era de 0,3 mg/l.

Los resultados de las pruebas de emisión y la evaluación de la calidad de la unión se facilitan en la tabla 10.

Tabla 10. Prueba de emisión según la norma EN 717-2

Muestra de adhesivo	Sistema de adhesivo	Resultados de emisión, mg/l	% de fallo de la madera
C6.1	1-7/2-8	1,2	80-100%
E6.2	1-3/2-4	0,4	80-100%

Normalmente, hay tendencias que se contrarrestan entre lograr una fuerza de unión alta y bajos niveles de emisión de formaldehído de manera que parece haber una relación inversa entre la fuerza de unión y los niveles de emisión. Puesto que se realizaron esfuerzos para reducir los niveles de emisión de formaldehído, era inevitable que también disminuyera la fuerza de unión. El sistema de adhesivo según la invención rompe esta relación de manera que se observan simultáneamente tanto un aumento de la fuerza de unión como una disminución de los niveles de emisión. El sistema de adhesivo según la invención presenta fuerzas de unión de 1100 N/pulgadas² (según la norma BS1203/1204) o superiores y niveles de emisión de 0,5 mg/l o inferiores (según la norma ISO 12460-4). Preferiblemente, el nivel de emisión a una fuerza de unión de 1100 N/pulgadas² es inferior a 0,4, más preferiblemente inferior a 0,3, más preferiblemente inferior a 0,2, más preferiblemente inferior a 0,1, lo más

preferiblemente inferior a 0,05 mg/l. En algunas realizaciones del sistema de adhesivo según la invención, tal como E1.4 tratado anteriormente, los niveles de emisión son tan bajos que cumplen y/o exceden estrictos requisitos, tales como el requisito para F**** e incluso logran niveles de emisión comparables con madera de haya sin encolar.

- 5 Existen diversas ventajas comerciales para este aumento en la calidad de la cola y disminución en los niveles de emisión de formaldehído no deseados conjuntos. Por ejemplo, los productos que utilizan el sistema de adhesivo de la presente invención pueden ser adecuados para su uso en interiores a largo plazo porque los niveles de emisión de formaldehído son tan bajos que cumplen y/o exceden los requisitos para la salud cada vez más rigurosos. Adicionalmente, los productos que utilizan el sistema de adhesivo de la presente invención pueden ser adecuados para su uso en exteriores a largo plazo porque la calidad de la unión es tan alta que el sistema de adhesivo puede
- 10 soportar efectos meteorológicos adversos tales como exposición a la humedad y radiación UV.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de adhesivo de dos componentes que comprende
 - componente adhesivo I que comprende (en % en peso seco en relación con el peso total de componente adhesivo I):
 - 5 I.a) el 50-70% en peso de una resina de tipo melamina-formaldehído (MF) y
 - I.b) el 0-20% en peso de carga orgánica o inorgánica,
 - I.c) el 0-10% en peso de aditivos adicionales,
 - I.d) el 25-40% en peso de agua,
 - componente adhesivo II que comprende (en % en peso seco en relación con el peso total de componente adhesivo II):
 - 10 II.a) el 20-40% en peso de un adhesivo de dispersión a base de agua,
 - II.b) el 0-10% en peso de un espesante,
 - II.c) el 15-40% en peso de un secuestrante de formaldehído,
 - II.d) un compuesto ácido en una cantidad tal que el pH del componente adhesivo II es 1,5-6,5,
 - 15 II.e) el 0-20% en peso de carga orgánica o inorgánica,
 - II.f) el 0-10% en peso de aditivos adicionales,
 - II.g) el 25-40% en peso de agua,

en el que los componentes adhesivos I y II van a aplicarse en una razón en peso I:II de 1:0,5 a 1:1,5, y el sistema de adhesivo tiene una razón molar de formaldehído (F) con respecto a grupos amino totales (F/NH₂) entre 0,2 y 0,7.
- 20 2. Sistema de adhesivo de dos componentes según la reivindicación 1, en el que el pH del componente adhesivo II es 1,5-4 y en el que el sistema de adhesivo tiene una razón molar de formaldehído (F) con respecto a grupos amino totales (F/NH₂) entre 0,3 y 0,7.
- 25 3. Sistema de adhesivo de dos componentes según la reivindicación 1 ó 2, en el que la razón en peso de sólidos de resina de tipo melamina-formaldehído (MF) con respecto a secuestrante de formaldehído es de 1:0,11 a 1:1,20.
4. Sistema de adhesivo de dos componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la resina de tipo MF (I.a) en el componente adhesivo I tiene una razón molar F/NH₂ de 0,4 -1,2.
- 30 5. Sistema de adhesivo de dos componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la resina de tipo MF (I.a) se elige del grupo de resina de MF, resina de MF modificada con urea (uMF) que comprende entre el 0,1 y el 50% en peso de urea (peso de la urea en relación al total de urea y melamina) o resinas de uMF o MF modificadas.
6. Sistema de adhesivo de dos componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el componente adhesivo I comprende el 0,1-10% en peso de uno o más aditivos adicionales (I.c) elegidos del grupo de agentes antiespumantes, espesantes, tensioactivos, pigmentos, colorantes, modificadores de la reología y/o flexibilizadores.
- 35 7. Sistema de adhesivo de dos componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el componente adhesivo I tiene un pH entre 7 y 12.
8. Sistema de adhesivo de dos componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el adhesivo de dispersión (II.a) en el componente adhesivo II es PVAc funcionalizado o no funcionalizado.
- 40 9. Sistema de adhesivo de dos componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el componente adhesivo II comprende del 15 al 40% en peso de un compuesto de amino como secuestrante de formaldehído (II.c).
- 45 10. Sistema de adhesivo de dos componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el componente adhesivo II comprende un compuesto ácido (II.d) en una cantidad tal que el pH de componente adhesivo II está entre 1,5 y 6,5.

ES 2 376 190 T3

11. Sistema de adhesivo de dos componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el compuesto ácido II.d es uno o más ácidos carboxílicos seleccionados del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético y ácido láctico.
- 5 12. Sistema de adhesivo de dos componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el pH del adhesivo obtenido tras el mezclado de los componentes I y II está entre 3,3 y 6,5.
13. Kit de adhesivo de dos componentes que comprende los componentes adhesivos I y II según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que cada componente se aloja en un recipiente separado.
- 10 14. Uso del sistema de adhesivo de dos componentes según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 o el kit de adhesivo de dos componentes según la reivindicación 13 para la producción de productos de madera para interiores con muy baja emisión de formaldehído.
15. Componente adhesivo para su uso como componente II en el sistema de adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el componente adhesivo comprende (en % en peso seco en relación con el peso total de componente adhesivo):
- a) el 20-40% en peso de un adhesivo de dispersión a base de agua,
 - 15 b) el 0-10% en peso de un espesante,
 - c) el 15-40% en peso de un secuestrante de formaldehído,
 - d) un compuesto ácido en una cantidad tal que el pH del componente adhesivo II es 1,5-6,5,
 - e) el 0-20% en peso de carga orgánica o inorgánica,
 - f) el 0-10% en peso de aditivos adicionales, y
 - 20 g) el 25-40% en peso de agua
- en el que el componente adhesivo II tiene una viscosidad entre 1500 y 10000 mPas.