

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 528**

51 Int. Cl.:  
**C09J 189/00** (2006.01)  
**C09J 197/00** (2006.01)  
**C08L 97/02** (2006.01)  
**B27N 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04822009 .9**  
96 Fecha de presentación: **20.04.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1740670**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2007**

54 Título: **Adhesivos lignocelulósicos libres de formaldehído y materiales compuestos preparados con los adhesivos**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.10.2012**

73 Titular/es:  
**THE STATE OF OREGON ACTING BY AND THROUGH THE STATEBOARD OF HIGHER EDUCATION ON BEHALF OF OREGON STATE UNIVERSITY  
OFFICE OF TECHNOLOGY TRANSFER, 312  
KERR ADMINISTRATIVE BUILDING  
CORVALLIS, OR 97331-2140, US**

72 Inventor/es:  
**LI, Kaichang**

74 Agente/Representante:  
**de Elizaburu Márquez, Alberto**

ES 2 388 528 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

Adhesivos lignocelulósicos libres de formaldehído y materiales compuestos preparados con los adhesivos.

### Campo

La presente descripción se refiere a adhesivos para fabricar materiales lignocelulósicos compuestos.

### 5 Antecedentes

Los materiales compuestos con base lignocelulósica se forman a partir de fragmentos de pequeño tamaño de material celulósico que se unen con un adhesivo (es decir, un aglomerante). En general, los bloques de madera se fragmentan en trozos más pequeños como filamentos, fibras y astillas. Una composición adhesiva se añade entonces a los componentes de madera. La mezcla resultante se somete a calor y presión lo que produce un material compuesto. La mezcla adhesiva es por regla general el único componente no lignocelulósico.

Los adhesivos para madera usados más habitualmente son las resinas de fenol-formaldehído (FF) y las resinas de urea-formaldehído (UF). Existen al menos dos motivos de preocupación relacionados con las resinas de FF y UF. En primer lugar, durante la fabricación y uso de los materiales compuestos con base lignocelulósica se generan compuestos orgánicos volátiles (COV). Una creciente preocupación respecto al efecto sobre la salud humana de las emisiones de COV, especialmente de formaldehído, ha provocado una necesidad de adhesivos medioambientalmente más aceptables. En segundo lugar, las resinas de FF y UF se fabrican a partir de productos derivados del petróleo. Las reservas de petróleo están naturalmente limitadas. La industria de los materiales de madera compuestos se beneficiaría enormemente del desarrollo de adhesivos libres de formaldehído fabricados a partir de recursos naturales renovables.

La proteína de soja se usó como un adhesivo para madera para la producción de contrachapado desde la década de 1930 hasta la década de 1960. Los adhesivos derivados del petróleo reemplazaron a los adhesivos de proteína de soja debido a la relativamente baja resistencia de la unión y resistencia al agua de los adhesivos de proteína de soja. Sin embargo, la proteína de soja es un producto económico, abundante y renovable que es medioambientalmente aceptable.

### 25 Resumen de la descripción

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

En la presente memoria se describen métodos para fabricar materiales lignocelulósicos compuestos adhiriendo entre sí sustratos lignocelulósicos. Una primera variante del método implica usar una composición adhesiva básicamente libre de formaldehído que comprende un producto de la reacción de (i) harina de soja y (ii) al menos un agente de curado básicamente libre de formaldehído que comprende una resina que comprende un aducto de un epóxido con una resina de poliamina, una resina de poliamidoamina o una resina de poliamida. Una segunda variante del método implica usar un material compuesto que comprende (a) al menos dos sustratos lignocelulósicos, y (b) una composición adhesiva básicamente libre de formaldehído que comprende un producto de la reacción de (i) harina de soja y (ii) al menos un agente de curado básicamente libre de formaldehído que comprende una resina que comprende un aducto de un epóxido con una resina de poliamina, una resina de poliamidoamina o una resina de poliamida, en el que la composición adhesiva une entre sí los sustratos lignocelulósicos.

### Breve descripción de los dibujos

Ciertas realizaciones se describirán en mayor detalle con relación a los siguientes dibujos:

La Fig. 1 es un gráfico que representa las resistencias al cizallamiento del solapamiento de ejemplos de composiciones adhesivas descritas ahora y de composiciones adhesivas de técnicas anteriores.

La Fig. 2 son gráficos que representan las resistencias al cizallamiento de ejemplos de composiciones adhesivas descritas ahora.

### Descripción detallada de varias realizaciones

Para una mejor comprensión, se describen en mayor detalle los siguientes términos usados en la presente memoria:

El documento US 3 494 775 describe una composición de recubrimiento adhesiva proteica que contiene un agente de insolubilización latente condensado de amina-epiclorhidrina con o sin pigmento.

La composición proporciona películas resistentes al agua cuando se aplica a un sustrato y se calienta brevemente a una temperatura moderada. Sustratos adecuados son, por ejemplo, cartón y papel.

El documento US 2004/0037906 describe una composición adhesiva obtenida haciendo reaccionar una proteína de soja que puede ser harina de soja, con al menos un compuesto, de este modo se introducen grupos funcionales

amino o imino en la estructura de la proteína de soja. Los materiales lignocelulósicos compuestos se producen mezclando la composición adhesiva con partículas o fibras lignocelulósicas. El adhesivo y el material lignocelulósico compuesto están libres de formaldehído.

5 “Lignina” se refiere generalmente a un grupo de polímeros fenólicos que confieren resistencia y rigidez al material vegetal. Las ligninas son polímeros muy complejos con muchos acoplamientos al azar y por ello se suelen denominar con términos más genéricos. Las ligninas pueden incluir, por ejemplo, preparados analíticos de lignina como lignina Brauns, lignina de enzimas celulolíticas, lignina de acidólisis con dioxano, lignina de madera molida, lignina Klason y lignina de peryodato, y preparados industriales de lignina, como lignina Kraft y lignosulfonatos.

10 La descripción de términos anterior se proporciona únicamente para ayudar al lector, y no debe interpretarse que presenta un alcance distinto del entendido por un experto en la técnica o como limitante del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

15 La composición adhesiva se puede preparar haciendo reaccionar una harina de soja con al menos un promotor de la adhesión. Se puede emplear una mezcla de harina de soja y lignina. En una primera variante, la harina de soja se hace reaccionar con un compuesto básicamente libre de formaldehído que puede proporcionar tanto curado a la composición adhesiva como adhesión al sustrato lignocelulósico. En otras palabras, el compuesto básicamente libre de formaldehído es un promotor difuncional de la adhesión en el sentido de que un compuesto puede proporcionar funciones dobles. En una segunda variante, la harina de soja se hace reaccionar con dos promotores de la adhesión diferentes. El primer promotor de la adhesión modifica la proteína de soja introduciendo grupos funcionales que contienen nitrógeno adicionales en posiciones internas, terminales y/o como radicales en la estructura de la proteína de soja, lo que produce una proteína en la que han aumentado los grupos amino y/o imino. El segundo promotor de la adhesión es un agente de curado. Tanto la primera como la segunda variantes de la composición adhesiva se proporcionan generalmente como un sistema de dos partes en el que la harina de soja comprende una parte o envase y el agente de curado (es decir, el promotor difuncional de la adhesión de la primera variante o el agente de curado diferenciado de la segunda variante) comprende la segunda parte o envase. Tanto en la primera como en la segunda variantes, todas las partes o componentes de la composición pueden estar en forma de disoluciones o dispersiones acuosas. De esta forma se pueden evitar los disolventes orgánicos volátiles como líquidos portadores. Estas dos variantes se describen a continuación en mayor detalle.

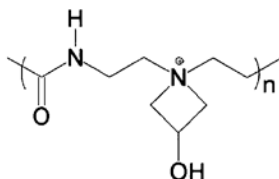
La proteína de soja puede haber sido pretratada como se conoce en la técnica para obtener un producto que sea soluble o dispersable en agua.

30 Las semillas de soja contienen aproximadamente 38 por ciento en peso de proteína y la parte restante comprende carbohidratos, aceites y humedad. Las semillas de soja se procesan para aumentar la cantidad de proteína de soja en el producto procesado. La harina de soja contiene aproximadamente 50 por ciento en peso de proteína. La harina de soja se puede preparar de cualquier manera para uso en las composiciones adhesivas. Por regla general, la harina de soja se incorpora a un líquido portador o de reparto, como agua o un disolvente similar. En concreto, la harina de soja se puede disolver en agua y la disolución acuosa resultante se puede mezclar con el(los) promotor(es) de la adhesión. La disolución acuosa adhesiva se puede preparar, por ejemplo, mezclando inicialmente la harina de soja con agua y ajustando el pH de la mezcla en el intervalo deseado. Cuando la harina de soja se mezcla con un promotor difuncional de la adhesión, el pH de la parte de la harina de soja debería ser suficientemente alcalino para que la mezcla de proteína/promotor difuncional de la adhesión resultante no sea ácido o, más particularmente, sea alcalino. Por ejemplo, el pH de la parte de harina de soja puede ser de aproximadamente 7 a aproximadamente 11, lo que da como resultado un pH de más de 6 y hasta aproximadamente 10 para la mezcla de las dos partes combinadas. El pH se puede ajustar añadiendo sustancias básicas tal como, por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos, hidróxido de amonio, aminas o piridina. La cantidad de harina de soja disuelta en el agua se puede ajustar para proporcionar el contenido deseado de materia sólida para la parte de harina de soja del sistema de dos partes. El contenido de materia sólida de la harina de soja puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 por ciento en peso. La disolución de harina de soja se puede secar por congelación en esta fase de la formulación o puede permanecer como una disolución líquida. Si la disolución de harina de soja se seca por congelación, simplemente se añade el agua (o el líquido portador asignado) a la sustancia secada por congelación antes de su uso. El secado por congelación reduce los costes de transporte del adhesivo. El(los) promotor(es) de la adhesión se mezcla(n) con la disolución acuosa de proteína de soja para formar la composición adhesiva final que se aplica al sustrato de madera.

55 Aunque sin estar limitado por ninguna teoría, como se ha mencionado anteriormente, se cree que la estructura molecular del promotor difuncional de la adhesión incluye (1) un sitio reactivo que puede curar la composición adhesiva y (2) un sitio reactivo que proporciona adhesión al sustrato lignocelulósico. El sitio reactivo de curado y el sitio reactivo de adhesión pueden estar localizados en el mismo sitio del promotor difuncional de la adhesión. En otras palabras, una primera porción de los sitios reactivos disponibles en una molécula del promotor difuncional de la adhesión puede reaccionar con otras moléculas del promotor difuncional de la adhesión o reaccionar con los grupos funcionales (especialmente ácido carboxílico y amino) de la proteína de soja. Una segunda porción de los sitios reactivos disponibles en una molécula del promotor difuncional de la adhesión puede formar enlaces covalentes y/o de hidrógeno con el sustrato lignocelulósico.

Ejemplos de compuestos difuncionales promotores de la adhesión adecuados incluyen aductos de epóxidos con resinas de poliamina, resinas de poliamidoaminas, o resinas de poliamida. Dichas resinas se preparan por regla general a partir de condensados de glicidiléter o epiclorhidrina y polialquilen poliaminas y se usan como agentes de resistencia en húmedo para el papel. Las resinas pueden ser solubles en agua o dispersables en agua. Estas resinas generalmente incluyen un grupo funcional heterocíclico que contiene nitrógeno que es el sitio reactivo para la unión covalente a los grupos funcionales de la proteína, para la unión covalente a los grupos funcionales heterocíclicos que contienen nitrógeno de otras moléculas de resina, y para la unión covalente a ácido carboxílico y/o grupos hidroxilo en el sustrato lignocelulósico.

Aductos de epóxidos con resinas de poliamina, resinas de poliamidoaminas, o resinas de poliamida ilustrativos disponibles en el mercado incluyen resinas Kymene<sup>®</sup> disponibles de Hercules Inc., resinas Rezsol disponibles de Houghton, resinas Cascamid disponibles de Borden, y resinas Amres<sup>®</sup> disponibles de Georgia-Pacific Corporation. Las resinas Kymene<sup>®</sup> 557H son un ejemplo específico que se basa en el producto de reacción de poli(ácido adipico-dietilentriamina) y epiclorhidrina. Se cree que las resinas Kymene<sup>®</sup> 557H presentan una estructura que incluye un grupo funcional, un anillo de 4 miembros, que contiene nitrógeno, como se muestra a continuación:



Se usa un exceso de epiclorhidrina para controlar la velocidad de reticulación durante el procedimiento de fabricación y para mejorar la estabilidad durante el almacenaje. Dichas composiciones y los procedimientos para su fabricación se describen, por ejemplo, en las patentes de los EE.UU. n<sup>o</sup> 2.926.116 y 2.926.154.

Otra estrategia para proporcionar el curado y los grupos funcionales amina, amida, imina o imida deseados implica inicialmente modificar la estructura de la proteína de soja para que incluya grupos funcionales amina, amida, imina o imida adicionales y posteriormente curar la proteína de soja modificada. La terminología grupos funcionales amina, amida, imina o imida "adicionales" indica que la proteína de soja modificada resultante (es decir, el resto de proteína de soja) incluye un número adicional de grupos funcionales amina, amida, imina o imida unidos de forma covalente además de los que ya existían en la estructura de la proteína de soja sin modificar. En particular, los grupos amida, amina, imida y/o imina adicionales se introducen en posiciones internas, terminales y/o como radicales en la estructura del resto de proteína de soja. La primera etapa incluye hacer reaccionar la harina de soja con un primer compuesto que puede introducir grupos funcionales amina, amida, imina o imida en la estructura de la proteína de soja. El curado implica hacer reaccionar la harina de soja modificada resultante con un segundo compuesto que puede curar la harina de soja modificada. La harina de soja modificada se puede proporcionar como la primera parte del sistema adhesivo y el segundo compuesto (es decir, el agente de curado) se puede proporcionar como la segunda parte del sistema adhesivo.

La etapa de modificación de la harina de soja incluye hacer reaccionar la harina de soja con un compuesto donante de nitrógeno en unas condiciones suficientes para la unión covalente de al menos un grupo amina, amida, imina o imida a la estructura de la proteína de soja. Según los ejemplos ilustrativos, el compuesto donante de nitrógeno reacciona con los grupos ácido carboxílico, amida y/o hidroxilo de la proteína de soja. Las condiciones de reacción pueden variar dependiendo del compuesto donante de nitrógeno, pero en general la temperatura de la reacción puede estar en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 200°C. El pH puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 11. Los catalizadores pueden incluir sustancias básicas tales como hidróxidos de metales alcalinos, hidróxido de amonio, aminas y piridina, y enzimas tales como transglutaminasas y lipasas. La relación molar reactante de proteína de soja a compuesto que contiene nitrógeno puede estar en el intervalo de 1:10 a 1:5.000.

Compuestos donantes de nitrógeno ilustrativos incluyen alquilaminas (por ejemplo, 1,3-diaminopropano, 1,6-hexanodiamina, etilendiamina, dietilentriamina), aminas de hidrocarburos insaturados (por ejemplo, alilamina), hidroxilaminas (por ejemplo, etanolamina, hidroxilamina), amidinas (por ejemplo, melamina), iminas (por ejemplo, polietilenimina), aminoácidos (por ejemplo, ácido 4-aminobutírico, ácido 6-aminocaproico), poliaminas, poliimina, poliamidas, y mezclas de los mismos. El compuesto donante de nitrógeno puede ser soluble en agua o dispersable en agua.

Como se ha mencionado anteriormente, la composición adhesiva se utiliza por regla general como un sistema de dos partes en el que la harina de soja (modificada o sin modificar) comprende una parte y el agente de curado comprende la segunda parte. El agente de curado puede ser el promotor difuncional de la adhesión de la primera variante o el segundo compuesto de la segunda variante, descritos anteriormente. Agentes de curado ilustrativos para la segunda variante incluyen epóxidos (por ejemplo, epiclorhidrina), alcoholes (por ejemplo, 1,3-dicloropropan-2-ol), aldehídos (por ejemplo, glioxial, dialdehídos poliméricos tales como almidón oxidado y almidón dialdehído, y dialdehído glutárico) y mezclas de los mismos. El agente de curado puede ser soluble en agua o dispersable en agua. Las dos partes se mezclan entre sí durante un pequeño periodo de tiempo antes de su uso. La composición

puede presentar un tiempo abierto de hasta aproximadamente 9 ó 10 horas. Como se usa en la presente memoria, "tiempo abierto" indica el tiempo desde la mezcla de las dos partes hasta el momento en el que la composición mezclada se cura de forma que ya no es viable.

5 La cantidad relativa de proteína de soja mezclada con el agente de curado puede variar dependiendo, por ejemplo, del número de sitios reactivos disponibles y del peso molecular del agente de curado. Por ejemplo, la relación de mezcla de harina de soja a agente de curado puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1.000:1, más particularmente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, en base al peso seco. La harina de soja y el agente de curado se pueden mezclar entre sí en condiciones normales de temperatura y presión (es decir, aproximadamente 25°C y aproximadamente 1 atmósfera). El contenido de materia  
10 sólida de la mezcla adhesiva final resultante puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 60, más particularmente de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 por ciento en peso. Cada (o sólo una) parte del sistema adhesivo se debe proporcionar al usuario final en forma de un concentrado que es diluido por el usuario final en las relaciones de mezcla y contenidos de materia sólida apropiados.

15 La composición adhesiva puede incluir también aditivos y materiales de carga que se encuentran en los adhesivos lignocelulósicos tales como bactericidas, insecticidas, sílice, harina de trigo, harina de corteza de árbol, harina de cáscaras de frutos secos y similares.

20 Las composiciones adhesivas son curables con calor. En otras palabras, el calentamiento de las dos partes de la mezcla adhesiva forma enlaces covalentes entre las moléculas individuales de la composición adhesiva y enlaces covalentes y de hidrógeno entre las moléculas de la mezcla adhesiva y las partículas lignocelulósicas. Dicho curado se produce por regla general durante la etapa de prensado en caliente de la formación del material compuesto. De esta forma, la temperatura de curado de la composición adhesiva se adapta para que coincida con las temperaturas de calentamiento usadas en la formación del material compuesto. Dichas temperaturas de curado puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 200°C, más particularmente de aproximadamente 120 a aproximadamente 170°C.

25 Los materiales lignocelulósicos compuestos que se pueden producir con los adhesivos descritos en la presente memoria incluyen tableros de aglomerado, tableros de filamentos orientados (OSB, por sus siglas en inglés), tableros de obleas, tableros de fibras (que incluyen tableros de fibras de densidad media y de densidad alta), tableros de filamentos en paralelo (PSL, por sus siglas en inglés), tableros de filamentos laminados (LSL, por sus siglas en inglés), y productos similares. En general, estos materiales compuestos se fabrican mezclando primero  
30 materiales lignocelulósicos triturados, con un adhesivo que sirve como un aglomerante, que adhiere los materiales lignocelulósicos triturados en una masa unitaria densificada. Ejemplos de materiales lignocelulósicos adecuados incluyen madera, paja (que incluye arroz, trigo y cebada), lino, cáñamo y bagazo. Los materiales lignocelulósicos triturados se pueden estar en cualquier forma procesada, tal como astillas, copos, fibras, filamentos, obleas, recortes, virutas, serrín, paja, raspaduras y agramizas. A la mezcla resultante se le da la configuración deseada, tal como una estera, y después de procesa, habitualmente a presión y con calor, para dar el producto final. Los procesados se realizan normalmente a temperaturas de aproximadamente 120 a 225°C en presencia de cantidades variables de vapor, generado por liberación de la humedad ocluida en los materiales de lignocelulosa. Así, el contenido de humedad del material de lignocelulosa puede estar entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20 por ciento en peso, antes de que se mezcle con el adhesivo.

40 La cantidad de adhesivo mezclada con las partículas lignocelulósicas puede variar dependiendo, por ejemplo, del tipo de material compuesto deseado, del tipo de material lignocelulósico y de la composición adhesiva concreta y su cantidad. En general, se puede mezclar de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, más particularmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 por ciento en peso de adhesivo con el material lignocelulósico, en base al peso total combinado de adhesivo y material lignocelulósico. La composición adhesiva mezclada se puede añadir  
45 a las partículas lignocelulósicas trituradas mediante pulverización o técnicas similares, mientras que las partículas lignocelulósicas se voltean o agitan en una mezcladora o similar. Por ejemplo, una corriente de las partículas lignocelulósicas trituradas se puede entremezclar con una corriente de la composición adhesiva mezclada y entonces someterse a agitación mecánica.

50 Las composiciones adhesivas se pueden usar también para producir contrachapado o tableros de chapa laminados (LVL, por sus siglas en inglés). La composición adhesiva se puede aplicar sobre superficies de chapa mediante recubrimiento con rodillo, recubrimiento mediante cuchilla, recubrimiento mediante cortina, o pulverización. Varias chapas se superponen entonces para formar hojas del grosor requerido. Las esteras u hojas se colocan a continuación en una prensa calentada (por ejemplo, una platina) y se prensan para lograr la consolidación y curado de los materiales en forma de tablón. Los tableros de fibras se pueden fabricar mediante el método de afieltrado en húmedo/prensado en húmedo, el método de afieltrado en seco/prensado en seco, o el método de afieltrado en húmedo/prensado en seco.

60 Los adhesivos descritos ahora proporcionan una fuerte unión entre las partículas o fracciones lignocelulósicas. Los adhesivos proporcionan también materiales estructurales compuestos con elevada resistencia mecánica. Además, las composiciones adhesivas están básicamente libres de formaldehído (que incluye cualquier compuesto que pueda descomponerse para formar formaldehído). Por ejemplo, las composiciones adhesivas no contienen ningún

formaldehído (o compuestos generadores de formaldehído) que sea detectable por métodos convencionales o, alternativamente, la cantidad de formaldehído (y compuestos generadores de formaldehído) es despreciable desde un punto de vista normativo medioambiental y del lugar de trabajo.

5 Los ejemplos específicos descritos a continuación tienen propósitos ilustrativos y no forman parte de la invención reivindicada y no deben considerarse como limitantes del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**Ejemplo 1** - Preparación de aislado de proteína de soja (APS) modificado con álcali

10 Se mezcló APS en polvo (30 g) con 400 mL de agua destilada a temperatura ambiente y a continuación se agitó durante 120 minutos. El valor de pH de la mezcla se ajustó entonces a 10 usando hidróxido de sodio (1 M). La mezcla se mezcló posteriormente en un agitador a 50°C y 180 rpm durante 120 minutos. A continuación se concentró la mezcla hasta 2/3 del volumen inicial mediante una concentración a través de membrana (la membrana tenía una restricción de peso molecular de 10 kDa) y se secó por congelación.

**Ejemplo 2** – Preparación de una mezcla adhesiva de proteína de madera

15 Se añadió el APS modificado con álcali del Ejemplo 1 (5 g) a 30 mL de una resina de aminopoliamida-epiclorhidrina (Kymene® 557H disponible de Hercules Inc.) y a continuación se agitó a temperatura ambiente. La disolución acuosa resultante se usó como un adhesivo para chapas de arce como se describe a continuación.

**Ejemplo 3** - Preparación y prueba de materiales de madera compuestos

20 Se evaluó en mezclas adhesivas preparadas como se describe en el Ejemplo 2, en resina Kymene® 557H sola y en una mezcla adhesiva de fenol-formaldehído (FF) disponible comercialmente de Georgia-Pacific, la capacidad para unir entre sí dos trozos de chapa de arce. La superficie de unión fue de 1 cm<sup>2</sup>. La preparación adhesiva para prueba se aplicó en un lado y en el extremo de una tira de chapa de arce (1 cm x 10 cm). Se apilaron juntas dos tiras de chapa de arce y se prensaron en caliente a 121,1°C (250°F) durante 5 minutos. La presión aplicada fue de 1,4 MPa (200 psi). La resistencia al cizallamiento del solapamiento se midió con un equipo Instron.

25 Se probó también la resistencia al agua de la composición adhesiva (para uso en materiales compuestos que podrían estar expuestos al agua). Las muestras de material de madera compuesto obtenidas como se ha descrito anteriormente se empaparon con agua a temperatura ambiente durante 48 horas y después se secaron a temperatura ambiente en una campana extractora durante 48 horas. Se repitieron tres veces los ciclos de empapado y secado y se registró cualquier separación del laminado de la muestra (es decir, separación del laminado sin aplicar una fuerza externa) después de cada ciclo. No se produjo separación del laminado en ninguna de las muestras.

30 Los resultados de la resistencia al cizallamiento del solapamiento se muestran en la Fig. 1. En todos los casos el adhesivo de APS/Kymene® 557H proporcionó una mayor resistencia al cizallamiento del solapamiento comparado con el adhesivo de FF y con el de Kymene® 557H solo. Lo más sorprendente es que no se produjo separación del laminado en ninguno de los materiales compuestos unidos con APS/Kymene® 557H y la resistencia del adhesivo no disminuyó después de haber sometido las muestras a la prueba del empapado con agua/secado (los resultados de la resistencia al agua que se muestran en la Fig. 1 son después de un ciclo de empapado/secado). Todas las muestras unidas con el adhesivo de APS/Kymene® 557H mostraron un 100 por ciento de fallo de la madera en vez de fallo en la línea de adhesivo, pero las muestras unidas con el adhesivo de FF o el de Kymene® 557H solo no mostraron un 100 por ciento de fallo de la madera. La Fig. 1 también representa el efecto del tiempo de reacción entre Kymene® 557H y APS (véase el eje x en el gráfico de la Fig. 1) sobre la resistencia al cizallamiento del solapamiento. El tiempo de reacción es el tiempo desde el mezclado inicial de Kymene® 557H y APS hasta el momento en que la mezcla se aplica a la chapa. Las resistencias al cizallamiento del solapamiento a todos los tiempos probados fueron más altas que las del adhesivo de FF. Una mezcla de Kymene® 557H y APS que no se modificó con álcali (tiempo de reacción de 150 minutos) proporcionó una resistencia al cizallamiento del solapamiento de aproximadamente 7,3 MPa. Los datos que se muestran en la Fig. 1 son el promedio de 13 muestras individuales en cada punto de prueba y la barra de error representa la desviación estándar.

45 Además, la línea de adhesivo para el adhesivo de APS/Kymene® 557H es de color muy claro. Por el contrario, los adhesivos de FF disponibles comercialmente dieron como resultado líneas de adhesivo de color oscuro que son problemáticas en la apariencia de ciertos productos de materiales de madera compuestos.

**Ejemplo 4** - Preparación de disolución de lignina

50 Se disolvió lignina Kraft en polvo (20 g) en 100 mL de agua y se ajustó el valor de pH de la disolución de lignina a 10,0 ~ 10,5 con una disolución de NaOH 1 N. Se midió el contenido de materia sólida de la disolución de lignina que fue 17,0 por ciento. La disolución de almacenamiento de lignina se usó para preparar adhesivos como se describe a continuación.

**Ejemplo 5** - Efecto del tiempo de mezcla para preparar adhesivos

Una disolución madre de lignina (10 g, es decir, 1,7 g de materia sólida secada en estufa) preparada según el

Ejemplo 4, se mezcló con Kymene<sup>®</sup> 557H (2,72 g, es decir, 0,34 g de materia sólida secada en estufa) durante varios periodos de tiempo en el intervalo de 10 a 180 minutos. El adhesivo resultante presentaba un 16 por ciento en peso de contenido de materia sólida. Para cada tiempo de mezcla se extendió mediante una brocha el adhesivo sobre los extremos de dos tiras de chapa de arce (7,6 x 17,8 cm) con la veta de las tiras paralela a la dirección longitudinal. La superficie de cada chapa sobre la que se extendió el adhesivo fue de 1 x 17,8 cm. Las dos tiras de chapa recubiertas con adhesivo se montaron juntas y se prensaron en caliente a 1,9 MPa (277 psi) y 120°C durante 5 minutos. Los paneles de material de madera compuesto de dos láminas resultantes se almacenaron durante toda la noche a temperatura ambiente antes de la evaluación de su resistencia al cizallamiento.

Se determinó la resistencia al cizallamiento en seco cortando cada panel de material de madera compuesto de dos láminas en seis muestras que tenían cada una de ellas una superficie de unión de 1 x 2,54 cm. Se midió la resistencia al cizallamiento mediante un equipo Instron a una velocidad de cruceta de 1 mm/minuto. La máxima resistencia al cizallamiento en la rotura entre dos trozos de tira de chapa de arce se registró como la resistencia al cizallamiento en seco.

Los resultados se muestran en la Fig. 2. Los datos son la media de seis repeticiones y la barra de error representa una desviación estándar.

#### **Ejemplo 6** - Efecto de las condiciones de prensado en caliente sobre la resistencia al cizallamiento

Se mezcló una disolución madre de lignina (10 g, 1,7 g de materia sólida secada en estufa) preparada según el Ejemplo 4, con Kymene<sup>®</sup> 557H (2,72 g, es decir, 0,34 g de materia sólida secada en estufa) durante 25 minutos. El adhesivo resultante se aplicó a dos trozos de tira de chapa como se describe en el Ejemplo 5. Para la determinación de los efectos del tiempo de prensado en caliente sobre la resistencia al cizallamiento, las dos tiras de chapa recubiertas con adhesivo se montaron juntas y se prensaron en caliente a 1,9 MPa (277 psi) y 120°C durante varios periodos de tiempo en el intervalo de 1 a 9 minutos. Para la determinación de los efectos de la temperatura de prensado en caliente sobre la resistencia al cizallamiento, las dos tiras de chapa recubiertas con adhesivo se montaron juntas y se prensaron en caliente a 1,9 MPa (277 psi) durante 5 minutos a 100°C, 120°C, 140°C y 160°C, respectivamente. Los paneles de material de madera compuesto de dos láminas resultantes se almacenaron durante toda la noche a temperatura ambiente antes de la evaluación de la resistencia al cizallamiento.

Los resultados de la resistencia al cizallamiento en seco se muestran en las Fig. 3 y 4. Los datos son la media de seis repeticiones y la barra de error representa una desviación estándar. Cuando el tiempo de prensado en caliente se aumentó de 1 minuto a 5 minutos, la resistencia al cizallamiento de los materiales de madera compuestos también aumentó (Fig. 3). Una prolongación adicional de tiempo de pensado en caliente de 5 minutos a 9 minutos no proporcionó aumentos significativos de la resistencia al cizallamiento. La resistencia al cizallamiento aumentó significativamente cuando la temperatura del prensado en caliente se aumentó de 100°C a 140°C (Fig. 4). Sin embargo, no se produjo más aumento en la resistencia al cizallamiento cuando la temperatura se aumentó de 140°C a 160°C.

#### **Ejemplo 7** - Efecto de la relación en peso de lignina a agente de curado

Se mezcló por separado una disolución madre de lignina (10 g, es decir, 1,7 g de materia sólida secada en estufa) preparada según el Ejemplo 4, con Kymene<sup>®</sup> 557H durante 25 minutos, con una relación en peso de lignina a Kymene<sup>®</sup> 557H en el intervalo de 1:1 a 9:1. El contenido total de materia sólida de los adhesivos resultantes se mantuvo al 16 por ciento. Se extendió cada adhesivo mediante una brocha sobre dos trozos de tira de chapa como se describe en el Ejemplo 5. Las dos tiras de chapa recubiertas con adhesivos se montaron juntas y se prensaron en caliente a 1,9 MPa (277 psi) y 140°C durante 5 minutos. Se prepararon cuatro paneles de material de madera compuesto de dos láminas con cada adhesivo. Todos los paneles de material de madera compuesto de dos láminas se almacenaron durante toda la noche a temperatura ambiente antes de la evaluación de su resistencia al cizallamiento en seco y su resistencia al agua.

Las dos muestras de material de madera compuesto de dos láminas unidas con los adhesivos se sometieron a una prueba de empapado con agua y secado (PEAS) y a una prueba en agua hirviendo (PAH). Para una PEAS, las muestras se empaparon con agua a temperatura ambiente durante 24 horas, se secaron en una campana extractora a temperatura ambiente durante 24 horas, y entonces se evaluó la resistencia al cizallamiento. Se realizó una PAH conforme a la norma voluntaria para productos de EE.UU. PS 1-95 para la construcción y contrachapado industrial (publicada por el Departamento de Comercio de los EE.UU. a través de la Asociación americana de fabricantes de madera contrachapada - Asociación de maderas estructurales, Tacoma, WA). Se hirvieron las muestras en agua durante 4 horas, se secaron durante 24 horas a 63 ± 3°C, se hirvieron en agua de nuevo durante 4 horas y a continuación se enfriaron con agua corriente. Se evaluó la resistencia al cizallamiento mientras las muestras estaban aún húmedas y se definió como PAH/resistencia en húmedo. La resistencia al cizallamiento se midió también después de que las muestras se hubieron secado durante 24 horas a temperatura ambiente en una campana extractora y esta resistencia se definió como PAH/resistencia en seco.

La relación en peso 3:1 de lignina a agente de curado proporcionó las resistencias al cizallamiento en seco más altas y las resistencias al cizallamiento más altas después de que los materiales de madera compuestos hubieron

5 experimentado un ciclo de empapado con agua y secado (Fig. 5). La PAH/resistencia al cizallamiento en seco de la relación en peso 3:1 fue comparable a la de la relación en peso 1:1. La PAH/resistencia al cizallamiento en húmedo de la relación en peso 3:1 fue ligeramente menor que la de la relación en peso 1:1. Cuando la relación en peso de lignina a agente de curado aumentó de 3:1 a 5:1 disminuyeron todas las correspondientes resistencias al cizallamiento (Fig. 5). Se produjo separación del laminado en los materiales de madera compuestos unidos con adhesivos durante una PAH cuando la relación en peso de lignina a agente de curado era de 7:1 o superior.

#### Ejemplo 8 - Efecto del contenido total de materia sólida

10 La disolución madre de lignina preparada según el Ejemplo 4 se concentró primero hasta un contenido total de materia sólida de 21,8%. La disolución madre de lignina concentrada (5 g, es decir, 1,09 g de materia sólida secada en estufa) se diluyó con agua desionizada de 4,23 g, 2,48 g, 1,18 g, y 0,17 g a un contenido total de materia sólida de 12 por ciento, 14 por ciento, 16 por ciento y 18 por ciento, respectivamente. Cada disolución de lignina diluida se mezcló con Kymene<sup>®</sup> 557H (2,91 g, es decir, 0,36 g de materia sólida secada en estufa) durante 25 minutos. Se extendió cada adhesivo mediante una brocha sobre el extremo de dos tiras de chapa como se describe en el Ejemplo 5. Las dos tiras de chapa recubiertas con adhesivo se montaron juntas y se prensaron en caliente a 1,9 MPa (277 psi) y 140°C durante 5 minutos. Se prepararon cuatro paneles de material de madera compuesto de dos láminas con cada adhesivo. Todos los paneles de material de madera compuesto de dos láminas se almacenaron durante toda la noche a temperatura ambiente antes de la evaluación de su resistencia al cizallamiento y su resistencia al agua. Los resultados se muestran en la Fig. 6.

20 La resistencia al cizallamiento en seco y la resistencia al agua de los materiales de madera compuestos unidos con el adhesivo de 12 por ciento de contenido total de materia sólida fueron comparables a las del de 14 por ciento de contenido total de materia sólida. Cuando el contenido total de materia sólida se aumentó del 14 por ciento al 16 por ciento, todas las resistencias al cizallamiento (resistencia al cizallamiento en seco, resistencia al cizallamiento PEAS, PAH/resistencia al cizallamiento en seco, y PAH/resistencia al cizallamiento en húmedo) aumentaron. Sin embargo, tras un aumento adicional en el contenido total de materia sólida del 16 por ciento al 18 por ciento, todas las resistencias al cizallamiento disminuyeron.

#### Ejemplo 9 - Efecto del tiempo de almacenamiento

30 Como se muestra en la Fig. 7, el almacenamiento de un adhesivo de lignina/Kymene<sup>®</sup> 557H a temperatura ambiente durante un periodo de hasta dos días tuvo poco efecto sobre la resistencia al cizallamiento en seco. Sin embargo, el almacenamiento del adhesivo durante cinco días, comparado con el de 2 días, disminuyó la resistencia al cizallamiento en seco.

Una vez ilustrados y definidos los principios de los métodos, composiciones y materiales compuestos descritos con relación a varias realizaciones, debería ser evidente que estos métodos, composiciones y materiales compuestos se pueden modificar en disposición y detalles sin apartarse de tales principios.



**REIVINDICACIONES**

1. Una composición adhesiva básicamente libre de formaldehído, que comprende un producto de reacción de:
 

harina de soja; y

al menos un agente de curado básicamente libre de formaldehído que comprende una resina que comprende un aducto de un epóxido con una resina de poliamina, una resina de poliamidoamina o una resina de poliamida.
2. La composición adhesiva de la reivindicación 1, que comprende además harina de trigo.
3. La composición adhesiva de la reivindicación 1 ó 2, en la que el agente de curado comprende un condensado de epiclorhidrina de una polialquilen poliamina.
4. La composición adhesiva de la reivindicación 1 ó 2, en la que el agente de curado comprende un aducto de un epóxido con una resina de poliamidoamina.
5. La composición adhesiva de la reivindicación 1 ó 2, en la que el agente de curado comprende un producto de reacción de poli(ácido adípico-co-dietilentriamina) y epiclorhidrina.
6. La composición adhesiva de las reivindicaciones 1, 2, 4 ó 5, en la que el aducto comprende Kymene®.
7. La composición adhesiva de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la harina de soja se mezcla con el aducto, y la relación de mezcla de harina de soja a aducto es de 1:1 a 1.000:1.
8. La composición adhesiva de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la harina de soja se mezcla con el aducto, y la relación de mezcla de harina de soja a aducto es de 1:1 a 100:1.
9. La composición adhesiva de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la composición adhesiva tiene un contenido de materia sólida de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 por ciento en peso.
10. Un método para preparar un material lignocelulósico compuesto, que comprende:
 

aplicar una composición adhesiva básicamente libre de formaldehído a al menos un sustrato lignocelulósico, composición adhesiva que comprende un producto de reacción de (i) harina de soja y (ii) al menos un agente de curado básicamente libre de formaldehído que comprende una resina que comprende un aducto de un epóxido con una resina de poliamina, una resina de poliamidoamina o una resina de poliamida; y unir el sustrato lignocelulósico sobre el que se ha aplicado el adhesivo a al menos otro sustrato lignocelulósico.
11. El método de la reivindicación 10, en el que el agente de curado comprende un aducto de un epóxido con una resina de poliamidoamina.
12. El método de la reivindicación 10 u 11, en el que el agente de curado comprende un producto de reacción de poli(ácido adípico-co-dietilentriamina) y epiclorhidrina.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el aducto comprende Kymene®.
14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la unión comprende aplicar calor y presión a un ensamblaje del sustrato lignocelulósico sobre el que se ha aplicado el adhesivo y el otro sustrato lignocelulósico.
15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que los sustratos lignocelulósicos comprenden partículas de madera triturada y el método comprende:
 

mezclar de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 por ciento en peso de la composición adhesiva con una mezcla de las partículas de madera triturada, porcentaje en peso basado en el peso combinado de la composición adhesiva y las partículas de madera triturada;

dar a la mezcla de adhesivo/partículas de madera una configuración predeterminada; y

aplicar calor y presión a la mezcla formada.
16. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que los sustratos lignocelulósicos comprenden sustratos de chapa lignocelulósica y el método comprende:
 

aplicar la composición adhesiva a al menos una superficie del sustrato de chapa lignocelulósica;

formar un montaje de los sustratos de chapa lignocelulósica sobre los que se ha aplicado el adhesivo; y aplicar calor y presión al montaje.

17. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que el material lignocelulósico compuesto comprende un tablero de aglomerado, tablero de filamentos orientados, tablero de obleas, tablero de fibras, tablero de filamentos en paralelo, tablero de filamentos laminado, contrachapado o tablero de chapa laminado.
18. Un material compuesto, que comprende:
- 5 (a) al menos dos sustratos lignocelulósicos; y
- (b) una composición adhesiva básicamente libre de formaldehído que comprende un producto de reacción de (i) harina de soja y (ii) al menos un agente de curado básicamente libre de formaldehído que comprende una resina que comprende un aducto de un epóxido con una resina de poliamina, una resina de poliamidoamina o una resina de poliamida, en el que la composición adhesiva une entre sí los sustratos lignocelulósicos.
- 10 19. El material compuesto de la reivindicación 18, en el que el agente de curado comprende un aducto de un epóxido con una resina de poliamidoamina.
20. El material compuesto de la reivindicación 18 ó 19, en el que el agente de curado comprende un producto de reacción de poli(ácido adípico-co-dietilentriamina) y epiclorhidrina.
21. El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el que el aducto comprende Kymene®.
- 15 22. El material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el que los sustratos lignocelulósicos comprenden partículas lignocelulósicas trituradas.
23. El material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el que los sustratos lignocelulósicos comprenden sustratos de chapa lignocelulósica.
24. Un método para preparar una composición adhesiva básicamente libre de formaldehído, que comprende:
- 20 mezclar entre sí (i) harina de soja y (ii) al menos un agente de curado básicamente libre de formaldehído que comprende una resina que comprende un aducto de un epóxido con una resina de poliamina, una resina de poliamidoamina o una resina de poliamida; y
- calentar la mezcla resultante para formar una composición adhesiva curada.
- 25 25. El método de la reivindicación 24, en el que el agente de curado comprende un aducto de un epóxido con una resina de poliamidoamina.
26. El método de la reivindicación 24 ó 25, en el que el agente de curado comprende un producto de reacción de poli(ácido adípico-co-dietilentriamina) y epiclorhidrina.
27. El método de cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, en el que el aducto comprende Kymene®.

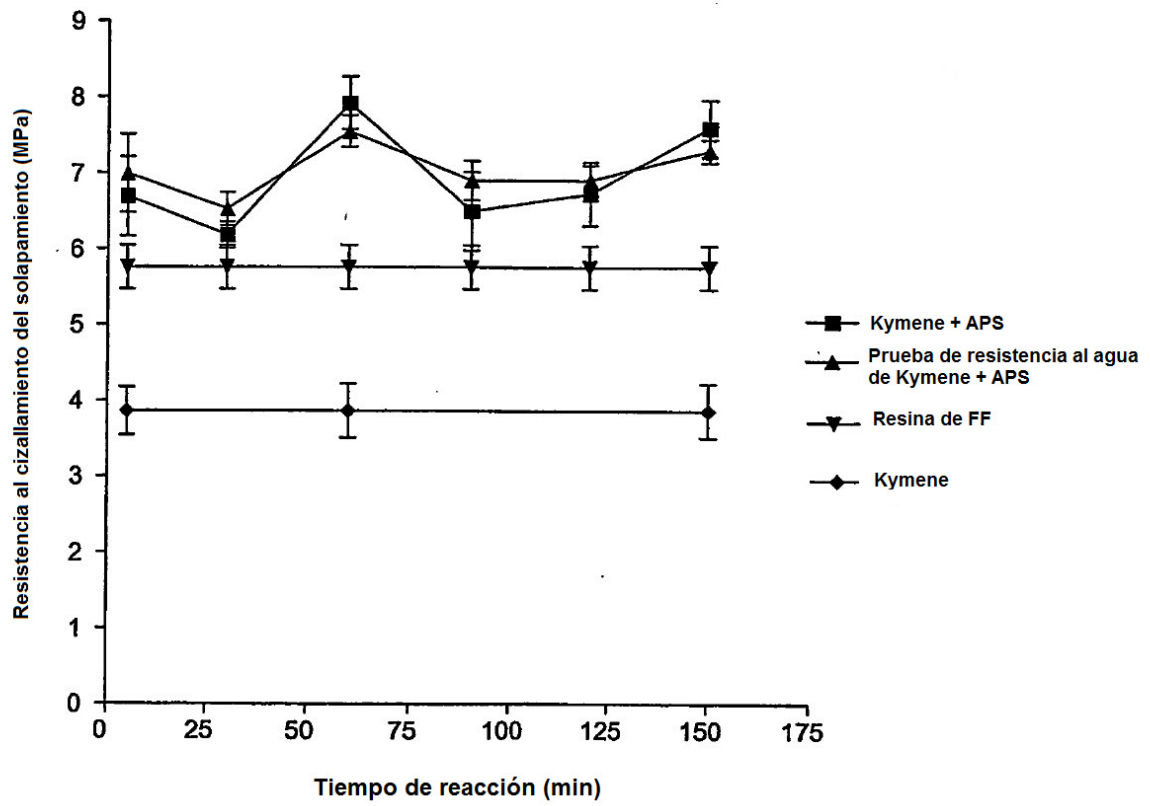


FIG.1

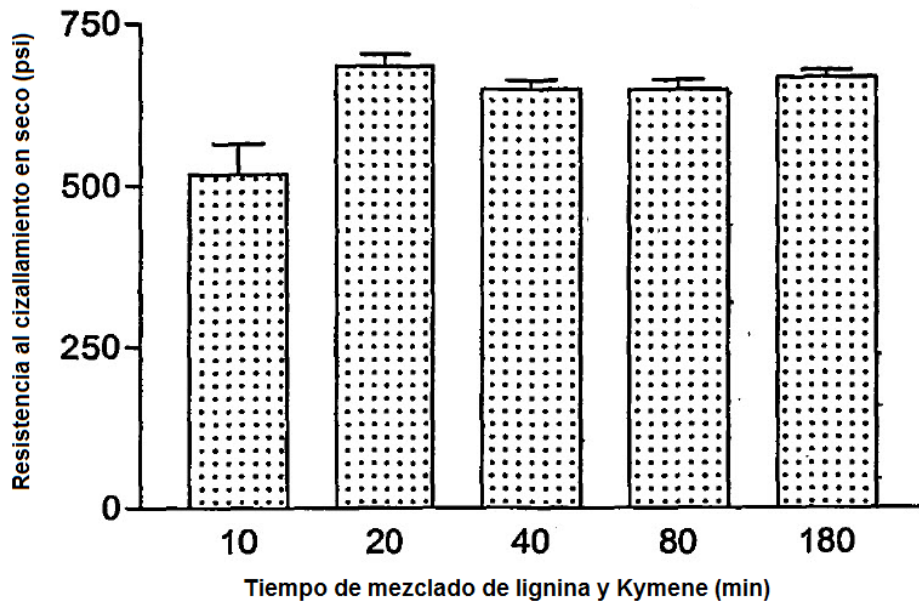


FIG. 2

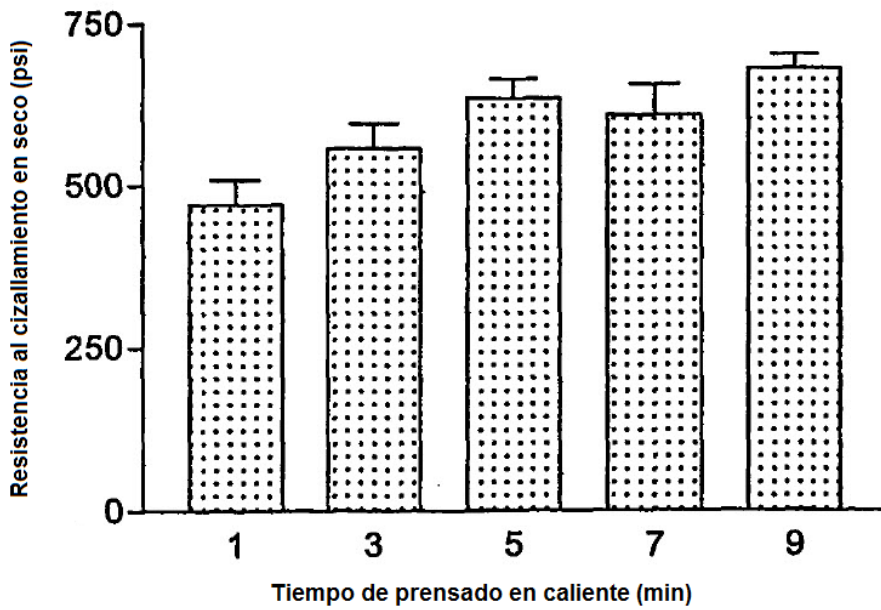


FIG. 3

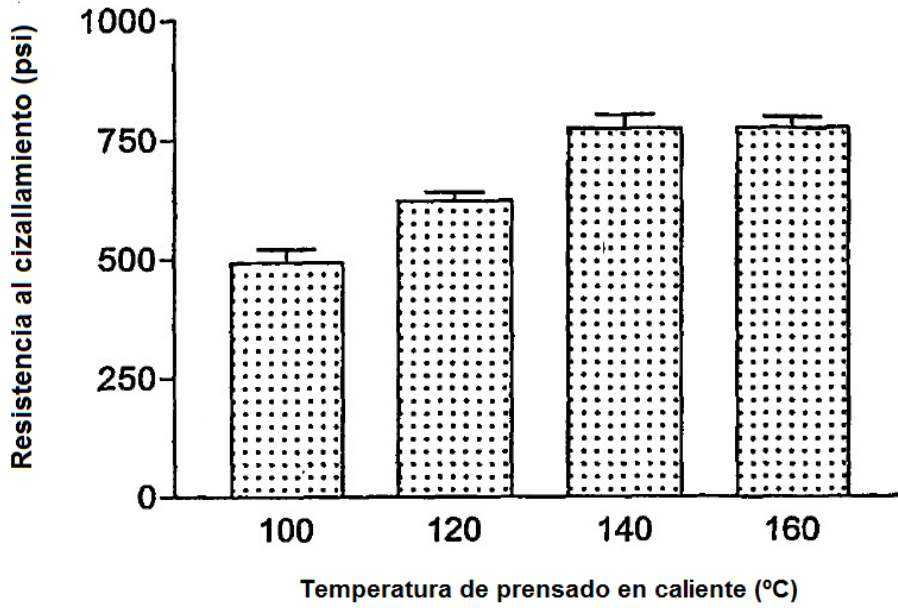


FIG. 4

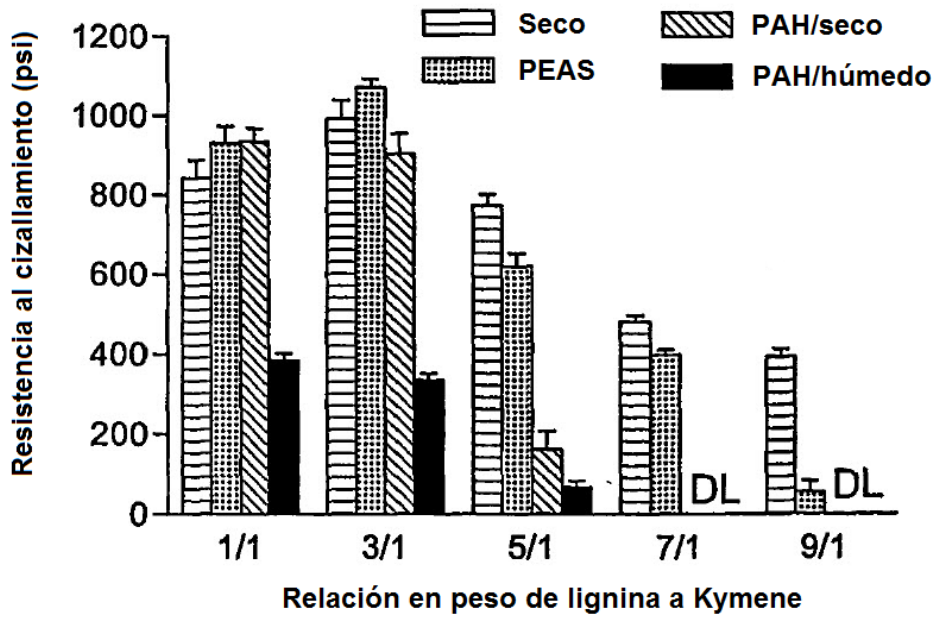


FIG. 5

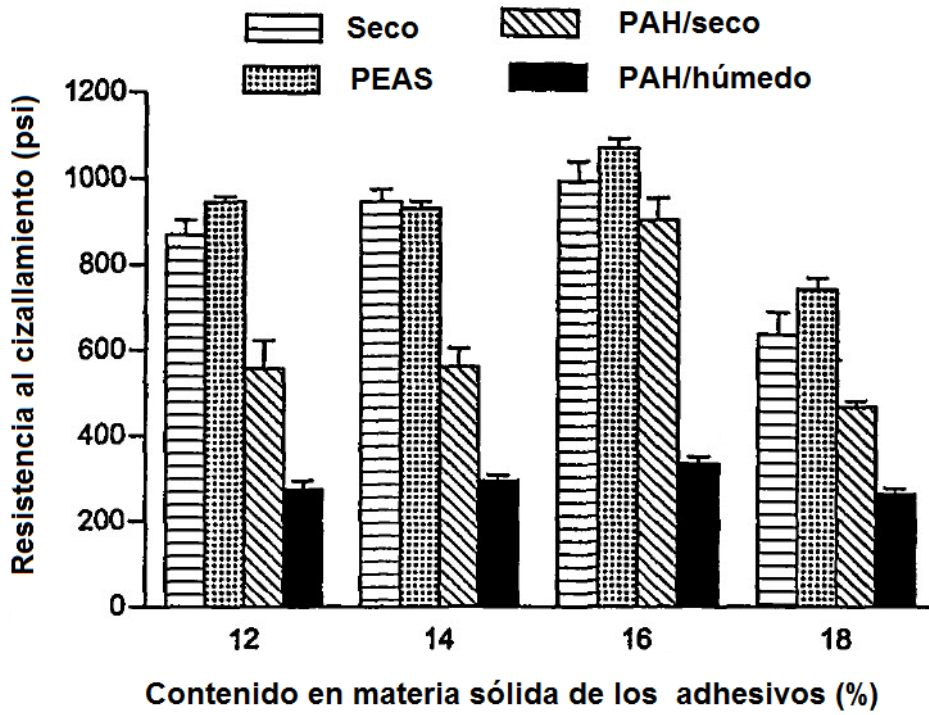


FIG. 6

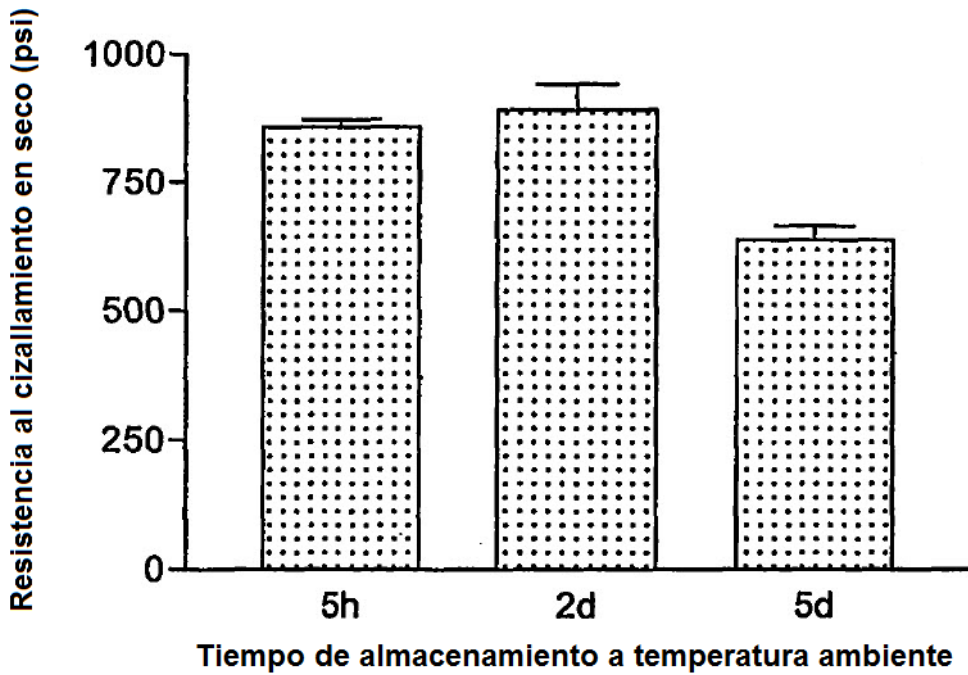


FIG. 7