

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 579**

51 Int. Cl.:

C08L 97/02 (2006.01)

B27N 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2007** **E 07008498 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013** **EP 1852231**

54 Título: **Procedimiento para fabricar compuestos de madera con una reducida emisión de compuestos orgánicos volátiles, compuestos de madera que así se obtienen, así como la utilización de determinados aditivos para reducir la liberación de compuestos orgánicos volátiles procedentes de compuestos de madera y productos de la trituración de la madera de lignocelulosas**

30 Prioridad:

02.05.2006 DE 102006020612

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

23.01.2014

73 Titular/es:

KRONOTEC AG (100.0%)
Haldenstrasse 12
6006 Luzern, CH

72 Inventor/es:

Los inventores han renunciado a ser mencionados

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 439 579 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

Procedimiento para fabricar compuestos de madera con una reducida emisión de compuestos orgánicos volátiles, compuestos de madera que así se obtienen, así como la utilización de determinados aditivos para reducir la liberación de compuestos orgánicos volátiles procedentes de compuestos de madera y productos de la trituration de la madera de lignocelulosas

La invención se refiere a un procedimiento para fabricar compuestos de madera con reducida emisión de compuestos orgánicos volátiles (volatile organic compounds, VOC). Además se refiere la presente invención a un procedimiento para reducir la liberación de compuestos orgánicos volátiles procedentes de productos de la trituration de lignocelulosas, como virutas de madera, hebras de madera, fibras de madera y compuestos de madera fabricados a partir de los mismos. Finalmente se refiere la presente invención a la utilización de determinados aditivos en compuestos de la madera o bien en procedimientos para fabricar estos compuestos de la madera. Estos aditivos reducen la emisión de compuestos orgánicos volátiles procedentes de la lignocelulosa, como madera y productos de la trituration de las lignocelulosas, como productos de la trituration de la madera.

Las lignocelulosas o materiales que contienen lignocelulosas, como madera y productos de la trituration de la madera, así como compuestos de madera fabricados a partir de los mismos, contienen entre otros compuestos orgánicos volátiles (VOC) y compuestos orgánicos muy volátiles. Como compuestos orgánicos volátiles (VOC) se incluyen todas las sustancias orgánicas volátiles cuyo tiempo de retención en el cromatograma de gas se encuentra entre el C6 (hexano) y el C16 (hexadecano). A los compuestos orgánicos muy volátiles pertenecen, entre otros, el ácido fórmico y el formaldehído.

Los compuestos orgánicos volátiles y los compuestos orgánicos muy volátiles se generan en función del tipo y del estado de las lignocelulosas, como la clase de madera, la duración del almacenamiento, las condiciones de almacenamiento de la madera o bien de los productos de la trituration de las lignocelulosas, en distintos compuestos químicos y cantidades. Los VOC procedían entonces esencialmente de los extractos de las lignocelulosas, por ejemplo de la madera o de sus productos de transformación. Representantes destacados de los mismos son sustancias como alfa-pineno, beta-pineno, delta-3-careno. Al respecto se encuentran estos componentes sobre todo en la madera de las coníferas. Productos de la transformación que se presentan en las lignocelulosas, como en la madera y en los productos de trituration de las lignocelulosas durante el almacenamiento y el tratamiento, son por ejemplo pentanal y hexanal. Sobre todo las maderas de coníferas a partir de las que se fabrican predominantemente paneles de fibras de densidad media (MDF) o paneles OSB (de fibras orientadas), contienen grandes cantidades de resina y de grasas, que originan la formación de compuestos orgánicos volátiles del terpeno y aldehídos. En parte resultan estas sustancias también mediante la descomposición de los componentes principales de la madera, como lignina, celulosa y hemicelulosa. Los VOC pueden también generarse cuando se utilizan determinados adhesivos para fabricar los compuestos de madera.

Los adhesivos usuales, tales como los que se utilizan en la fabricación de compuestos de madera, como paneles OSB, paneles de fibras de densidad media, etc., incluyen resinas aminoplásticas, como resina de urea-formaldehído (resina UF), resina de melamina- urea- fenol-formaldehído (resina MUPF) o resina de melamina-urea-formaldehído (resina MUF). Otros adhesivos, tal como los que se utilizan usualmente, incluyen adhesivos a base de diisocianatos (PMDI), como adhesivos a base de poliuretano, resina de fenol- formaldehído (resina PF) y/o resina de tanino-formaldehído (resina TF) o mezclas de las mismas. En el sector de los paneles de fibra se utilizan por ejemplo principalmente resinas aminoplásticas. Los VOCs se liberan a partir de los compuestos de madera o bien de los productos de la trituration de lignocelulosas tanto durante la fabricación de los compuestos de madera como también después de su fabricación o cuando se utilizan. Sobre la composición de los componentes volátiles influye, además del propio tipo de madera, también la clase de segregación y las condiciones de segregación, pero también los adhesivos utilizados y otros aditivos.

Además de las posibles repercusiones sobre la salud, pueden contribuir los VOCs mediante la reacción con oxígeno (O₂) u otros medios oxidantes, en particular durante el almacenamiento y durante su utilización, a un olor penetrante, que en determinados compuestos de madera de coníferas, como paneles OSB o paneles de fibras de densidad media, puede ser desagradable y persistente.

En la fabricación de paneles de fibras puede llegarse por ejemplo en el tratamiento termohidrolítico de los materiales que contienen lignocelulosa a una descomposición química parcial de la madera. Los compuestos fácilmente volátiles, como aldehídos y ácidos, que entonces se forman emiten a continuación durante el posterior proceso de fabricación o durante la posterior utilización de los compuestos de madera fabricados. Además pueden tener los mismos una influencia negativa sobre el efecto adhesivo de la sustancia adhesiva y con ello influir negativamente sobre las características de los compuestos de madera fabricados.

El documento RU 2 213 753 C2 da a conocer una composición de adhesivo para fabricar una placa de compuesto de madera con un contenido reducido en formaldehído libre.

Por las razones antes citadas era la tarea de la presente invención lograr una posibilidad de reducir la proporción de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en los productos de la trituración de las lignocelulosas y los compuestos de madera fabricados a partir de las mismas.

La tarea se resuelve mezclando los productos de la trituración de las lignocelulosas, como productos de trituración de la madera, con aditivos adecuados, que en el curso del proceso de fabricación se transforman con los VOCs mediante un tratamiento térmico en la etapa del prensado en caliente de los productos de trituración. Entonces resultan compuestos que son de una molecularidad tan elevada que ya no son volátiles y con ello ya no contribuyen a las emisiones de VOC.

Con más exactitud se observó que mediante la transformación de los VOCs con compuestos del componente A, como fenol o fenoles homólogos o resorcina, precondensados de fenol- formaldehído (de adhesivos de fenol- formaldehído) o adhesivos de resorcina- formaldehído en presencia de un componente B, que es una mezcla de un ácido fuerte y un catalizador de Friedel-Crafts, mediante adición del componente A a los VOCs, se transforman estos VOCs en compuestos de más elevada molecularidad, que ya no son volátiles. Se prefiere el ácido fuerte, un ácido inorgánico fuerte, como ácido sulfúrico, ácido nítrico o cloruro sódico. El catalizador Friedel-Crafts, como posibilidad para el componente B, es preferiblemente tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Se supone que los terpenos de la matriz de la madera reaccionan con el componente A en presencia del catalizador Friedel-Crafts y forman entonces por ejemplo éter fenólico de terpeno o fenoles de terpeno.

En el marco de la invención se realiza una mezcla de los componentes A y B antes del prensado en caliente de los materiales que contienen lignosa para constituir el compuesto de madera. La transformación (reacción) de las sustancias orgánicas volátiles con el componente A catalizada por el componente B tiene lugar a las elevadas temperaturas necesarias para ello por ejemplo directamente en la prensa en caliente. Cuando el componente A se utiliza también como adhesivo, es suficiente añadir por mezcla al menos un compuesto del componente B como aditivo.

En el marco de la invención pueden también utilizarse varios compuestos del componente A con al menos un compuesto del componente B. La presente invención incluye por lo tanto también procedimientos en los que se utilizan al menos uno, dos o más compuestos del componente A con al menos uno, dos o más compuestos del componente B.

En otra forma de ejecución correspondiente a la invención se mezclan las lignocelulosas con un componente C en el procedimiento correspondiente a la invención para un compuesto de madera. El componente C es entonces un compuesto elegido a partir de un grupo que contiene anhídrido maleínico, ácido fumárico, ácido acrílico, poliácridatos u homólogos del ácido acrílico, es decir, ácido metacrílico. Estos compuestos pueden utilizarse individualmente o como mezclas de al menos dos de estos compuestos como componente C.

También estos compuestos del componente C son capaces de reaccionar por ejemplo con terpenos. Si se tienen terpenos (por ejemplo dipenteno, terpinoleno) con compuestos dobles conjugados, entonces es posible una reacción clásica Diels-Alder (dieno/dienófilo) con ácido maleínico o ácido fumárico. En los terpenos más importantes procedentes de compuestos de madera (pineno, limoneno, careno) se encuentran sólo compuestos dobles aislados. Se supone que se produce entonces una síntesis anormal del dieno según Diels-Alder, por ejemplo en el anhídrido maleínico o ácido fumárico o una heteropolimerización de adición en el caso de los acrilatos.

El componente C se añade entonces a las lignocelulosas tal que la reacción entre los compuestos orgánicos volátiles y el componente C se realiza a las elevadas temperaturas necesarias para ello, por ejemplo durante el prensado en caliente. Los compuestos que entonces resultan son de elevada molecularidad y por lo tanto no pueden ya contribuir a las emisiones de VOC.

Los aditivos pueden entonces añadirse al proceso tanto líquidos, por ejemplo como dispersión acuosa, como también en estado sólido, por ejemplo como partículas.

En una forma de ejecución se aplican los componentes A y B conjuntamente con al menos un componente C.

En el marco de la invención se añaden los aditivos entonces en una proporción de 0,01% y 1% de sustancia sólida referido a atro (secado absoluto). Naturalmente pueden añadirse también a las lignocelulosas otras sustancias usuales. Por ejemplo se añaden adhesivos convencionales en una gama del 3% al 12% de sustancia sólida referido a madera atro.

El componente A o bien el componente C funcionan entonces como una especie de molécula captora para los compuestos orgánicos volátiles y forman, tras la transformación con los compuestos orgánicos volátiles, compuestos con un peso molecular mayor, que ya no salen, o sólo lo hacen en muy pequeña proporción, de las lignocelulosas como los compuestos de madera. Estos compuestos formados mediante transformación de los VOC con el componente A o bien C, quedan además limitados por sus efectos toxicológicos sobre los seres vivos.

La mezcla con el aditivo, que preferiblemente se realiza junto con la mezcla con el adhesivo, puede realizarse antes o después del almacenamiento de las lignocelulosas o de los productos de trituración de las mismas.

5 Las lignocelulosas, como la madera, o los correspondientes productos de la trituración, pueden ser entonces tanto maderas de coníferas como también de árboles de fronda. También son posibles mezclas de estos dos tipos de maderas. Preferiblemente procedían las virutas de madera, hebras o fibras de madera de maderas de coníferas.

10 Los compuestos de madera que pueden fabricarse mediante el procedimiento de fabricación correspondiente a la invención pueden fabricarse según los procedimientos conocidos.

El procedimiento puede incluir también adicionalmente otros procedimientos conocidos al especialista para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles o de compuestos orgánicos muy volátiles

15 Durante el procedimiento de fabricación, por ejemplo en el curso del tratamiento termolítico de fibras en el refinador, resultan, debido a la descomposición parcial de las lignocelulosas, en particular de la hemicelulosa de la madera, compuestos volátiles. En otra forma de ejecución ventajosa, se refiere la presente invención por lo tanto a un procedimiento en el que el componente C y/o los componentes A y B se mezclan con las fibras tras el refinador. Esto puede suceder por ejemplo a la vez que se insufla el adhesivo. La adición de los componentes A/B y/o C puede
20 también realizarse antes de la etapa del refinador.

Se encontró entonces sorprendentemente que la adición de los componentes A/B y/o C reduce la emisión de compuestos orgánicos volátiles procedentes de los materiales que contienen lignocelulosas, incluso tras la fabricación del compuesto de madera. Esta reducción de la emisión de compuestos orgánicos volátiles se mantiene
25 tras la fabricación de los compuestos de madera y mientras se utilizan los compuestos de madera.

Los compuestos de madera pueden ser preferentemente paneles de aglomerado de virutas de madera, hebras OSB de hebras de madera y paneles de fibras de madera, en particular paneles MDF (de fibras de densidad media), de
30 fibras de madera.

Bajo lignocelulosas se entienden materiales que contienen lignocelulosas, como la madera. Los productos de la trituración así obtenidos de lignocelulosas incluyen en particular hebras de madera, virutas de madera o fibras de
madera.

35 Los componentes A/B y/o C pueden entonces aplicarse según procedimientos conocidos a las lignocelulosas o los productos de su trituración. Es especialmente adecuada la aplicación de los componentes como solución líquida y/o dispersión. Ésta puede realizarse por ejemplo mediante mezcladores convencionales por medio de toberas y/o pulverizadores centrífugos, que se utilizan análogamente a la aplicación del adhesivo. Para la fabricación de MDF es adecuada la aplicación mediante toberas en el tubo de soplado (blowline) o mezclador seco.

40 Tras la aplicación tiene que realizarse un tratamiento, en el que se aporta al sistema suficiente energía, por ejemplo mediante calor, tal que se realiza la transformación de los VOC con los aditivos de los componentes A o C, dado el caso en presencia del componente B. Este tratamiento puede ser por ejemplo el prensado en caliente de los productos de la trituración.

45 Breve descripción de la figuras

La figura 1 muestra un cromatograma de la determinación mediante cromatógrafo de gas de compuestos orgánicos en el control del ejemplo 1. Se representan los resultados para los tres terpenos más frecuentes, que
50 son alfa-pineno, beta-pineno y delta-3-careno.

La figura 2 muestra un cromatograma de la determinación mediante cromatógrafo de gas de compuestos orgánicos de la muestra tratada con anhídrido maleínico del ejemplo 1. Al igual que en la figura 1, se representan los resultados para los tres terpenos más frecuentes, que son alfa-pineno, beta-pineno y delta-3-careno.
55

Los siguientes ejemplos describirán más en detalle la invención sin limitar la misma.

Ejemplo 1

60 En un primer ensayo se pesó 1g de material de fibras OSB (del corazón de la madera, rica en terpeno, desecada, no encolada) en un Headspace-Vial (vial con espacio de cabecera). Se fabricó igualmente una muestra de referencia. La muestra se trató con 1% de anhídrido maleínico (MSA) (1% MSA sobre madera atro), que se aplicó como solución acuosa. A continuación se secó la muestra durante 3 días bajo condiciones normales (20°C, 65% de humedad relativa). La muestra de referencia se dejó igualmente abierta. Ambas muestras se cerraron a continuación

y se calentaron durante 15 minutos a 100°C, para permitir una transformación del MSA con los compuestos orgánicos volátiles y en particular los terpenos.

- 5 A continuación se analizaron las muestras mediante cromatografía de gas con ayuda del headspace estático según la directriz VD12100 hoja 4: Medición de compuestos gaseosos en la determinación mediante cromatografía de gas al exterior y en interior – procedimiento de calibración como medida para el aseguramiento de la calidad.

- 10 En la figura 1 se representa un cromatograma de la muestra sin tratamiento con anhídrido maleínico. En la figura 2 se observa la muestra tratada con un 1% de anhídrido maleínico, aplicada como solución acuosa. El ensayo se concentró al respecto en los tres terpenos más frecuentes en el material que contenía lignocelulosas, es decir, sobre alfa-pineno, beta-pineno y delta-3-careno. Tal como resulta claramente de las superficies, que son proporcionales a la concentración, se logra en alfa-pineno una reducción de la emisión del 73% y en delta-3-careno del 85%. La concentración de beta-pineno permanece invariable.

- 15 Tal como puede observarse en las figuras 1 y 2, pudo lograrse una clara reducción de la emisión de los terpenos alfa-pineno y delta-3-careno mediante el tratamiento con 1% de anhídrido maleínico.

Ejemplo 2 (no correspondiente a la invención)

- 20 Análogamente a en el procedimiento del ejemplo 1, se pesó 1g de material de fibras OSB (corazón de la madera rico en terpeno, desecada, no encolada) en un Headspace-Vial (vial con espacio de cabecera). La muestra se mezcló con 1% de adhesivo de fenol-formaldehído y 1% de ácido sulfúrico (referido a madera atro) y a continuación se cerró y se calentó durante 15 minutos a 100°C, para permitir una transformación del adhesivo PF con los compuestos orgánicos volátiles. En paralelo a ello se trató una muestra de control de la misma manera, sólo que sin añadir ácido sulfúrico.

El análisis de las muestras se realizó tal como se ha descrito en el ejemplo 1. También aquí puede observarse una reducción de la emisión de terpenos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar compuestos de madera a partir de lignocelulosas, en particular paneles de aglomerado de madera y paneles de fibras de madera, preferiblemente paneles de fibras orientadas (oriented strand boards, OSB) y placas de fibras de densidad media (MDF) con las etapas:
 - Mezcla de productos de trituración de lignocelulosas, en particular virutas de madera, hebras de madera y fibras de madera y un adhesivo y
 - subsiguiente prensado en caliente de la mezcla de productos de la trituración de lignocelulosas y adhesivo para formar el compuesto de la madera,**caracterizado porque** para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles (volatile organic compounds, VOC), se añade a los productos de la trituración, antes del prensado en caliente, al menos un aditivo, eligiéndose el aditivo, de los que al menos hay uno, a partir de al menos el componente C y/o una combinación de los componentes A y B, siendo el componente A fenol o fenoles homólogos, resorcina, precondensados de fenol-formaldehído o mezclas de resorcina-formaldehído o mezclas de estos compuestos, siendo el componente B una mezcla de un ácido fuerte, en particular ácido sulfúrico, ácido nítrico o cloruro sódico y un catalizador Friedel-Crafts, preferiblemente tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro, siendo el componente C anhídrido maleínico, ácido fumárico, ácido acrílico, poliacrilatos, homólogos del ácido acrílico o mezclas de los mismos y siendo la cantidad del aditivo de entre 0,01% y 1% de sustancia sólida referido a lignocelulosa atro.
2. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el aditivo se añade junto con el adhesivo a los productos de trituración de las lignocelulosas.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el adhesivo utilizado es una resina de fenol- formaldehído (resina PF), un adhesivo a base de isocianatos (PMDI), una resina de urea-formaldehído (resina UF), una resina de melamina-urea-formaldehído (resina MUF), una resina de melamina- urea- fenol-formaldehído (resina MUPF), una resina de tanino- formaldehído (resina TF) o una mezcla de las mismas.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** las piezas de madera fabricadas pueden reelaborarse para formar piezas conformadas.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la mezcla de los productos de la trituración de las lignocelulosas con el aditivo se realiza tras el primer secado de las lignocelulosas.
6. Aplicación de un aditivo para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles procedentes de compuestos de la madera, estando formados los compuestos de la madera por productos de la trituración de lignocelulosas y mezclándose los productos de la trituración de lignocelulosas con adhesivo y prensándose a continuación en caliente la mezcla formada por productos de la trituración de lignocelulosas y adhesivo para formar compuestos de madera, añadiéndose el aditivo a los productos de la trituración antes de prensar en caliente, siendo el aditivo entonces al menos un aditivo formado al menos por una combinación de los componentes A y B y/o C, siendo el componente A fenol o fenoles homólogos, resorcina, precondensados de fenol-formaldehído o mezclas de resorcina-formaldehído o mezclas de estos compuestos y siendo el componente B un ácido fuerte, en particular ácido sulfúrico, ácido nítrico o cloruro sódico y un catalizador Friedel-Crafts, preferiblemente tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro, siendo el componente C anhídrido maleínico, ácido fumárico, ácido acrílico, poliacrilatos, homólogos o ácido acrílico o mezclas de los mismos y siendo la cantidad de aditivo de entre 0,01% y 1% de sustancia sólida referido a lignocelulosa atro.
7. Utilización según la reivindicación 6, **caracterizada porque** los compuestos de madera son paneles de aglomerado de virutas de madera, paneles OSB de hebras de madera o paneles de fibras de madera, en particular paneles de fibras de densidad media formados por fibras de madera.
8. Utilización según una de las reivindicaciones 6 ó 7, **caracterizada porque** el aditivo se mezcla junto con el adhesivo a los productos de trituración de las lignocelulosas.
9. Utilización según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizada porque** las lignocelulosas, en particular los productos de trituración de las lignocelulosas, se almacenan antes del tratamiento.
10. Utilización según una de las reivindicaciones 6 a 9,

caracterizada porque el adhesivo utilizado es una resina de fenol- formaldehído (resina PF), un adhesivo a base de isocianatos (PMDI), una resina de urea-formaldehido (resina UF), una resina de melamina-urea-formaldehido (resina MUF), una resina de melamina- urea- fenol-formaldehido (resina MUPF) y/o una resina de tanino-formaldehído (resina TF).

5

11. Compuesto de madera según una de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Compuesto de madera según la reivindicación 11, tratándose de paneles OSB.

10

13. Compuesto de madera según la reivindicación 11, tratándose de paneles de fibras, en particular paneles de fibras de resistencia media.

figura 1

Fig. 1

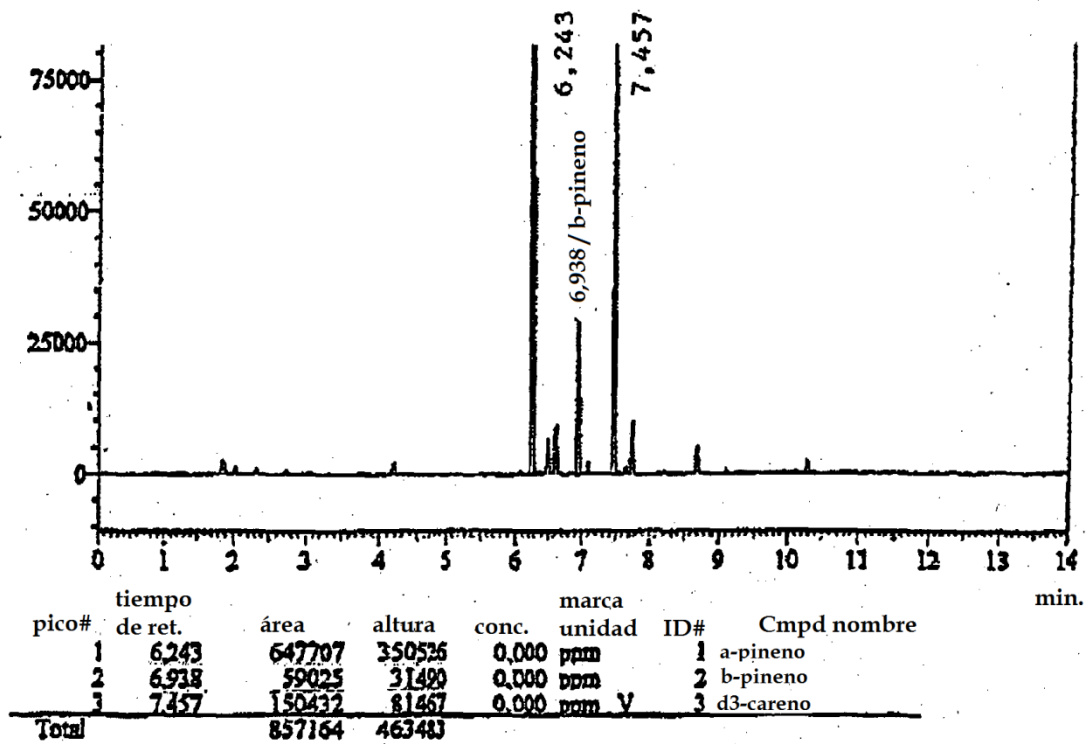


figura 2

Fig. 2

