

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 792**

51 Int. Cl.:

C09J 161/00 (2006.01)

C09J 161/28 (2006.01)

C09J 175/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2010 E 10189048 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2447332**

54 Título: **Adhesivo híbrido y su uso en placas de materia derivada de la madera**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.05.2014

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:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 458 792 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

Adhesivo híbrido y su uso en placas de materia derivada de la madera

5 La presente invención se refiere a un adhesivo según el preámbulo de la reivindicación 1, su uso según la reivindicación 10, un procedimiento para su preparación según las reivindicaciones 11 y 12, una placa de materia derivada de la madera según la reivindicación 13 y un procedimiento para la fabricación de la placa de materia derivada de la madera según la reivindicación 14.

10 Los adhesivos son un componente decisivo en la fabricación industrial de una pluralidad de productos, entre otros en la fabricación de materias derivada de la madera. Los adhesivos pueden clasificarse según distintos criterios basándose en la base química de los adhesivos o su mecanismo de separación. Partiendo del modo de fabricación de los adhesivos se definen en total tres clases principales de adhesivos: adhesivos de polimerización, adhesivos de poliadición y adhesivos de policondensación. Son igualmente posibles otras subdivisiones de los adhesivos en relación con sus propiedades físicas y/o químicas tales como por ejemplo adhesivos en masa fundida o adhesivos en disolvente.

15 Los adhesivos de polimerización se preparan mediante reacción de monómeros que presentan un doble enlace carbono-carbono tras la activación. La activación de las sustancias de partida puede producirse mediante catalizadores adecuados o radicales o en presencia de radiación por ejemplo radiación UV o haz electrónico. Los adhesivos de polimerización típicos pueden asignarse por ejemplo al grupo de los adhesivos de acrilato.

20 Por el contrario, un adhesivo de policondensación puede obtenerse mediante reacción de dos moléculas monoméricas con separación de una molécula sencilla, tal como agua, ácido o alcohol. El producto de reacción polimérico se encuentra por tanto conjuntamente con un producto secundario que se produce durante la reacción, de modo que son necesarias medidas correspondientes en el procesamiento de estos adhesivos. Los policondensados más importantes para su uso como adhesivos son poliamidas, poliésteres y siliconas o condensados de formaldehído, mencionándose en este caso en particular los adhesivos de resina de fenol-formaldehído (PF), adhesivos de resina de cresol-/resorcina-formaldehído, adhesivos de resina de urea-formaldehído (UF) o adhesivos de resina de melamina-formaldehído (MF).

25 La preparación del adhesivo de poliadición se basa en la adición de distintas moléculas monoméricas reactivas con migración simultánea de un átomo de hidrógeno de un componente al otro. Los representantes típicos son adhesivos de resina epoxídica, poliuretanos o policianuratos.

30 Para la fabricación de materias derivadas de la madera tales como placas de materia derivada de la madera se encolan productos de trituración de madera con el adhesivo y se compactan con aplicación de presión y temperatura para dar cuerpos moldeados.

35 El tipo del adhesivo usado se ve influido a este respecto esencialmente por el tamaño y la calidad de las fibras de madera y/o virutas de madera.

40 Así, en la producción de placas de virutas de madera y de fibras de madera tales como por ejemplo de placas MDF, HDF, que se fabrican en el procedimiento en seco de fibras de madera se usan con frecuencia adhesivos de policondensación, en particular en forma de resinas de urea-formaldehído. La ventaja especial en el uso de resinas de formaldehído como adhesivos consiste en su gran disponibilidad, los bajos costes así como una producibilidad y manejabilidad sencilla. Dado que las resinas de formaldehído se preparan habitualmente mediante reacción con un exceso de formaldehído, pueden detectarse estos excesos de formaldehído también en los productos intermedios y/o finales. Dado que el formaldehído, sin embargo, se clasifica como cancerígeno, resulta desventajoso el uso de resinas de formaldehído, por consiguiente, en particular para la fabricación de placas de materia prima para su aplicación en la zona interior. Además, las resinas condensadas presentan una baja estabilidad en agua.

45 En la fabricación de placas a partir de virutas de madera orientadas, las denominadas placas OSB se usan por el contrario de manera cada vez más frecuente adhesivos de poliadición que contienen uretanos, por ejemplo a base de adhesivos de difenilmetanodiisocianato. Como ventaja especial de adhesivos de poliuretano valen la reacción química completa sin excesos perturbadores y la alta fuerza adhesiva. Por el contrario, como especialmente desventajoso valen la disponibilidad limitada con alto precio y la afinidad a metal, de modo que deben protegerse herramientas metálicas y partes de instalación especialmente frente al contacto directo. También es desventajoso que por ejemplo PMDI reaccione ya con el agua de la humedad del aire ambiente.

50 El documento US 6.465.104 B1 describe un adhesivo de poliuretano que puede prepararse a partir de un polímero de bajo peso molecular, al menos un polioliol y al menos un poliisocianato. El adhesivo de poliuretano descrito puede contener además una carga, por ejemplo en forma de silicatos y un promotor de adhesión por ejemplo en forma de silanos dotados de restos orgánicos tal como 3-glicidil-oxipropil-trialcoxisilano o resinas de melamina. Por el documento JP 2010-188600 se conoce una película de barrera de gas transparente que comprende un material de base plástico, una capa primaria dispuesta sobre este material, una capa inorgánica dispuesta sobre la capa

primaria y una película de barrera de gas colocada sobre la capa. La capa primaria puede contener una resina de poliéster-poliuretano o una resina de policarbonato-poliuretano así como resinas que contienen grupos melamina como agentes de reticulación y una sustancia que contiene silano como aditivo adicional. La capa inorgánica depositada sobre la capa primaria está compuesta de dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de estaño, óxido de magnesio o mezclas de los mismos. Por consiguiente se usa en este caso una mezcla de adhesivos con un compuesto de silano como capa primaria sobre un material de plástico, sobre el que puede aplicarse una capa de óxido inorgánico.

El documento JP 2009-167056 describe a su vez un agente de revestimiento para vidrio que contiene un aglutinante de melamina, partículas de silicio con un diámetro promedio de 30 nm y un poliuretano con un grupo silanol.

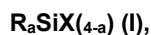
Se sabe que con un uso conjunto de adhesivos de policondensación y adhesivos de poliadición se producen incompatibilidades entre los dos sistemas de adhesivo, que conducen a propiedades tecnológicas comparativamente malas. De manera especialmente fuerte se muestra este problema en las superficies límite de capas con distintos sistemas de cola.

Por consiguiente, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un sistema de adhesivo que no presente estos inconvenientes, dado que debido a ellos podrían combinarse las propiedades positivas de los dos sistemas de cola. Por tanto, existe desde hace tiempo una gran necesidad de adhesivos híbridos para combinar las ventajas y excluir en gran parte las desventajas.

Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un adhesivo híbrido con las características de la reivindicación 1.

El adhesivo híbrido de acuerdo con la invención, en particular para su uso en la fabricación de materias derivadas de la madera, comprende por tanto

- al menos un adhesivo de policondensación en forma de un adhesivo de condensado de poliamida, de un adhesivo de condensado de poliéster, de un adhesivo de condensado de silicona y/o de un adhesivo de condensado de formaldehído,
- al menos un adhesivo de poliadición en forma de un adhesivo de resina epoxídica, de policianurato y/o de poliuretano y
- al menos una nanopartícula oxídica, hidroxídica u oxihidroxídica inferior a 500 nm, estando modificada la al menos una partícula con al menos un compuesto de fórmula general (I)



o de fórmula general (II)



en la que

- X es H, OH o un resto hidrolizable seleccionado del grupo que comprende halógeno, alcoxilo, carboxilo, amino, monoalquilamino o dialquilamino, ariloxilo, aciloxilo, alquilcarbonilo,
- R es un resto orgánico no hidrolizable R seleccionado del grupo que comprende alquilo sustituido y no sustituido, arilo sustituido y no sustituido, alquenilo sustituido y no sustituido, alquinilo sustituido y no sustituido; cicloalquilo sustituido y no sustituido, que pueden estar interrumpidos por -O- o -NH- y
- en la que R presenta al menos un grupo funcional Q que se selecciona de un grupo que contiene un grupo epóxido, hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, un grupo anilino, amido, carboxilo, alquinilo, acrílico, acriloxilo, metacrilo, metacriloxilo, mercapto, ciano, alcoxilo, isocianato, aldehído, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y/o ácido fosfórico, sustituidos y no sustituidos-
- R y X respectivamente pueden ser iguales o distintos entre sí y
- es a = 1, 2, 3, en particular 1,
- son b, c, d = 0 ó 1 y
- es e = 1, 2, 3.

En el sentido de la presente solicitud es evidente para un experto que los compuestos que contiene silano con la fórmula general (II) se derivan directamente como productos de hidrólisis y/o condensación de los compuestos de silano de fórmula general (I). La hidrólisis y/o condensación de los compuestos de fórmula general (I) se condicionan y se ven influidos por las condiciones de reacción, en particular por condiciones de reacción ácidas durante la preparación de adhesivos.

Como adhesivo híbrido en el sentido de la presente invención ha de entenderse, a este respecto, un adhesivo que comprende al menos dos tipos de adhesivo distintos.

El adhesivo híbrido de acuerdo con la invención presenta con buena disponibilidad una manejabilidad y fuerza adhesiva excelentes. Además, el adhesivo de acuerdo con la invención considera los requerimientos elevados de preparación energéticamente eficaz y uso, ecología y compatibilidad.

5 La combinación de los dos sistemas de adhesivo de policondensación y adhesivo de poliadición se realiza en el adhesivo híbrido de acuerdo con la invención mediante un acoplamiento químico a través de las partículas modificadas. Así, las partículas modificadas disponen por un lado de al menos un grupo funcional para la unión química de adhesivos de policondensación, tal como por ejemplo de resinas de formaldehído y por otro lado de al menos un grupo funcional para la unión química de adhesivos de poliadición, tal como por ejemplo de un poliuretano.

10 Las partículas modificadas representan, por consiguiente, una sustancia mediadora entre una matriz de poliadición, por ejemplo en forma de una matriz de uretano y un policondensado, por ejemplo en forma de una resina de urea-formaldehído.

15 En una forma de realización preferente se modifican o se mezclan las partículas con al menos dos compuestos distintos de fórmula general (I) y/o (II).

20 El resto X se selecciona ventajosamente de un grupo que contiene flúor, cloro, bromo, yodo, alcoxilo C₁₋₆, en particular metoxilo, etoxilo, n-propoxilo y butoxilo, ariloxilo C₆₋₁₀, en particular fenoxilo, aciloxilo C₂₋₇, en particular acetoxilo o propionoxilo, alquilcarbonilo C₂₋₇, en particular acetilo, monoalquilamino o dialquilamino con C₁ a C₁₂, en particular C₁ a C₆. Los grupos hidrolizables especialmente preferentes son grupos alcoxilo C₁₋₄, en particular metoxilo y etoxilo.

25 El R no hidrolizable se selecciona preferentemente de un grupo que comprende alquilo C_{1-C₃₀} sustituido y no sustituido, en particular alquilo C_{5-C₂₅}, alqueno C_{2-C₆} sustituido y no sustituido, alquinilo C_{2-C₆} sustituido y no sustituido y arilo C_{6-C₁₀} sustituido y no sustituido.

30 En una forma de realización, el resto no hidrolizable R se selecciona del grupo que contiene metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, butenilo, acetilenilo, propargilo, fenilo y naftilo.

35 Por el término "resto orgánico no hidrolizable" ha de entenderse en el contexto de la presente solicitud un resto orgánico que en presencia de agua no conduzca a la formación de un grupo OH o grupo NH₂ enlazado con el átomo de Si.

El al menos un grupo funcional Q que está contenido en el resto no hidrolizable orgánico R comprende ventajosamente un grupo epóxido, en particular un grupo glicidilo o glicidiloxilo, un grupo amino o un grupo isociano.

40 Los grupos funcionales, a través de los cuales es posible una reticulación, comprenden en particular grupos polimerizables y/o policondensables, entendiéndose por la reacción de polimerización también reacciones de poliadición. Los grupos funcionales se seleccionan preferentemente de modo que por medio de reacciones de polimerización y/o condensación dado el caso catalizadas puede realizarse una reticulación orgánica entre los distintos sistemas de adhesivo. Un primer grupo funcional del silano está unido a la superficie de las nanopartículas.

45 Un segundo grupo funcional del silano, en particular en forma de un grupo OH, se une respectivamente a la matriz del adhesivo de poliadición y/o de policondensación.

50 En una forma de realización especialmente preferente se usan como silanos gamma-isocianatopropiltriethoxisilano o un glicidiloxipropiltriethoxisilano.

Tal como se ha descrito, el resto no hidrolizable R dispone obligatoriamente de al menos un grupo funcional Q. Además puede encontrarse el resto R también sustituido con otros restos.

55 El término "sustituido", en uso con "alquilo", "alqueno", "arilo", etc., designa la sustitución de uno o varios átomos, por regla general átomos de H, por uno o varios de los siguientes sustituyentes, preferentemente por uno o dos de los siguientes sustituyentes: halógeno, hidroxilo, hidroxilo protegido, oxo, oxo protegido, cicloalquilo C_{3-C₇}, alquilo bicíclico, fenilo, naftilo, amino, amino protegido, amino monosustituido, amino monosustituido protegido, amino disustituido, guanidino, guanidino protegido, un anillo heterocíclico, un anillo heterocíclico sustituido, imidazolilo, indolilo, pirrolidinilo, alcoxilo C_{1-C₁₂}, acilo C_{1-C₁₂}, aciloxilo C_{1-C₁₂}, acrililoxilo, nitro, carboxilo, carboxilo protegido, carbamoilo, ciano, metilsulfonilamino, tiol, alquiltio C_{1-C₁₀} y alquilsulfonilo C_{1-C₁₀}. Los grupos alquilo, grupos arilo, grupos alqueno sustituidos pueden estar sustituidos una vez o varias veces y preferentemente de 1 o 2 veces, con los mismos o distintos sustituyentes.

65 El término "alquinilo", tal como se usa en el presente documento, designa un resto de fórmula R-C≡C-, en particular un "alquinilo C_{2-C₆}". Los ejemplos de alquinos C_{2-C₆} incluyen: etinilo, propinilo, 2-butinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, vinilo así como di- y tri-inos de cadenas de alquilo lineales y ramificadas.

El término "arilo", tal como se usa en el presente documento, designa hidrocarburos aromáticos, por ejemplo fenilo, bencilo, naftilo o antrilo. Los grupos arilo sustituidos son grupos arilo que, tal como se ha definido anteriormente, están sustituidos con uno o varios sustituyentes, tal como se han definido anteriormente.

5 El término "cicloalquilo" comprende los grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

En cuestión, el al menos un adhesivo de policondensación es un adhesivo de condensado de poliamida, un adhesivo de condensado de poliéster, un adhesivo de condensado de silicona y/o un adhesivo de condensado de formaldehído, en particular un adhesivo de resina de fenol-formaldehído (PF), un adhesivo de resina de cresol/resorcina-formaldehído, adhesivo de resina de urea-formaldehído (UF) y/o adhesivo de resina de melamina-formaldehído (MF).

Adicionalmente, el al menos un adhesivo de poliadición es en cuestión un adhesivo de resina epoxídica, de policianurato y/o un adhesivo de poliuretano, en particular un adhesivo de poliuretano a base de polidifenilmetanodiisocianato (PMDI).

Las partículas usadas preferentemente presentan un tamaño entre 2 y 400 nm, preferentemente entre 2 y 100 nm, en particular preferentemente entre 2 y 50 nm. Las partículas son en cuestión de naturaleza oxídica, hidroxídica u oxihidroxídica que pueden prepararse por medio de distintos procedimientos tales como por ejemplo procedimiento de intercambio de iones, procedimiento de plasma, procedimiento sol-gel, molienda o también deposición a la llama. En una forma de realización preferente se usan partículas a base de SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SnO.

En otra forma de realización, el contenido en adhesivo de policondensación y adhesivo de poliadición en el adhesivo híbrido asciende a al menos el 90 % en peso, preferentemente a al menos el 80 % en peso, en particular preferentemente a al menos el 70 % en peso. Los compuestos de silano y las partículas se usan respectivamente en una cantidad entre el 1 % y el 15 % en peso, preferentemente del 3 % al 13 % en peso, en particular preferentemente entre el 5 % y el 10 % en peso en el adhesivo híbrido. El contenido en disolvente, que está condicionado esencialmente mediante el uso de los silanos, se encuentra igualmente entre el 1 % al 15 % en peso, preferentemente del 3 % al 13 % en peso, en particular preferentemente entre el 5 % y el 10 % en peso. Sin embargo, con estos datos no se toma en cuenta en primer lugar el contenido en disolvente de los adhesivos de policondensación y de poliadición usados.

El adhesivo de acuerdo con la invención se usa en la fabricación de materias derivadas de la madera, en particular placas de materia derivada de la madera. Las placas de materia derivada de la madera fabricadas son preferentemente placas de virutas y de fibras, en particular placas OSB, LDF, HDF o MDF, así como madera contrachapada y madera ensamblada y pegada.

El adhesivo de acuerdo con la invención se prepara en un procedimiento que comprende las siguientes etapas de:

- 40 a) introducir al menos una partícula en una dispersión o suspensión de al menos un adhesivo de poliadición,
- b) añadir al menos un primer compuesto de fórmula general (I) y/o (II) y dado el caso de un iniciador de polimerización,
- c) añadir al menos un segundo compuesto distinto del primero de fórmula general (I) y/o (II)
- 45 d) dado el caso añadir al menos un catalizador, en particular un ácido,
- e) mezclar la dispersión preparada en la etapa e) con al menos un adhesivo de policondensación.

El adhesivo de acuerdo con la invención se prepara igualmente en un procedimiento con las siguientes etapas de:

- 50 a) mezclar al menos dos compuestos distintos de fórmulas generales (I) y (II),
- b) añadir al menos una partícula a la mezcla preparada en la etapa a) y dado el caso añadir al menos un catalizador, en particular un ácido,
- c) añadir al menos un adhesivo de policondensación y
- d) añadir finalmente al menos un adhesivo de poliadición.

55 Como iniciadores de polimerización adecuados pueden usarse, por ejemplo, dilaurato de dibutilisoestaño, oxazolidina, bisoxazolidina, cloruro de cinc así como clases de sustancias de las cetiminas o aldiminas.

Los ácidos inorgánicos y/u orgánicos adecuados como catalizadores se seleccionan de un grupo que contiene ácido fosfórico, ácido acético, ácido *p*-toluensulfónico, ácido clorhídrico, ácido fórmico o ácido sulfúrico. Igualmente adecuadas son sales de amonio tales como sulfato de amonio que reaccionan como ácidos débiles.

Las partículas se usan preferentemente en una cantidad entre el 1 % y el 15 % en peso, preferentemente del 3 % al 13 % en peso, en particular preferentemente entre el 5 % y el 10 % en peso.

65 Las temperaturas durante todo el procedimiento de fabricación del adhesivo híbrido se encuentran habitualmente en intervalos entre 20 °C y 80 °C, preferentemente entre 30 °C y 60 °C. Es igualmente posible preparar el adhesivo de

5 acuerdo con la invención en un procedimiento en el que en primer lugar se trabaja sólo con precursores de sustancias mencionadas anteriormente y se dejan crecer las partículas en nanoescala en disolución. Para ello se dispone una disolución alcohólica, por ejemplo iso-propanol. A continuación se añaden ácido *p*-toluensulfónico y un material de partículas tal como por ejemplo n-propóxido de Zr, produciéndose partículas en nanoescala en disolución que a continuación pueden modificarse adicionalmente.

El objetivo de la presente invención se soluciona igualmente mediante una placa de materia derivada de la madera de acuerdo con la reivindicación 13.

10 De manera correspondiente, en al menos una placa de materia derivada de la madera, en particular una placa de virutas de madera y/o placa de fibras de madera, tal como por ejemplo una placa OSB, LDF, HDF o MDF, está contenido al menos un adhesivo de acuerdo con la invención. Ha de añadirse que en particular el uso de los adhesivos PMDI y MUPF en la capa de cubierta de placas OSB mejora los valores tecnológicos de las placas tales como tracción transversal y resistencia a la flexión y al mismo tiempo reduce el hinchamiento.

15 La placa de materia derivada de la madera de acuerdo con la invención se fabrica en un procedimiento con las siguientes etapas de:

- 20 a) fabricar recortes de madera de maderas adecuadas,
- b) desprender las virutas de los recortes de madera para obtener virutas de madera o fibras de madera,
- c) almacenar provisionalmente las virutas de madera o fibras de madera, en particular en silos o tolvas,
- d) secar las virutas de madera o fibras de madera,
- e) clasificar o distribuir las virutas de madera o fibras de madera de manera correspondiente al tamaño de las virutas de madera o fibras de madera,
- 25 f) dado el caso triturar posteriormente las virutas de madera o fibras de madera y almacenar provisionalmente,
- g) aplicar las virutas de madera o fibras de madera sobre una cinta transportadora por medio de distribución por la corriente de aire y/o por proyección y
- h) compactar las virutas de madera o fibras de madera dispuestas sobre la cinta transportadora, pudiéndose añadir el adhesivo de acuerdo con la invención antes, durante y/o tras una de las etapas b) a h). Por tanto, el adhesivo puede mezclarse en cualquier momento del procedimiento de fabricación con las virutas de madera o fibras de madera. Es también concebible que el adhesivo se aplique en varios puntos en las virutas de madera o fibras de madera.

35 Adicionalmente a las etapas de procedimiento mencionadas anteriormente se limpian los recortes de madera antes de su trituración de sustancias extrañas por ejemplo en el contexto de una limpieza en seco o limpieza en mojado.

En una forma de realización preferente se aplica por pulverización el adhesivo sobre las virutas de madera o fibras de madera. La cantidad del adhesivo aplicado se encuentra entre el 2 % y el 10 % en peso con respecto a la cantidad usada de virutas o fibras.

40 Por medio del procedimiento de acuerdo con la invención es posible dotar placas de virutas o placas de fibras, tal como placas OSB, LDF, MDF o LDF del adhesivo híbrido de acuerdo con la invención.

45 Un procedimiento de fabricación típico se describe en detalle en el siguiente ejemplo de realización por medio de la fabricación de placas de virutas. El procedimiento para la fabricación de placas de fibras se diferencia de este procedimiento para la fabricación de placas de virutas en particular en cuanto al tamaño y la calidad de las fibras de madera o virutas de madera usadas así como en cuanto a las presiones y temperaturas usadas. El desarrollo de procedimiento esencial y con ello la sucesión de las etapas de procedimiento son similares sin embargo en todas las placas y se conocen por el experto.

50 La invención se explica en más detalle a continuación con referencia a las figuras de los dibujos en varios ejemplos de realización. Muestra:

55 la figura 1 resumen esquemático de la fabricación de placas de virutas usando un adhesivo de acuerdo con la invención

Ejemplo 1: Preparación de un primer adhesivo híbrido

60 Se dispone una matriz de uretano, en la que se encuentran aún grupos OH o grupos cianato no unidos. Las partículas de SiO₂ se introducen agitando en la cantidad deseada en la matriz de uretano. A continuación se realiza la adición de un isocianatopropiltrióxido de silano y dado el caso de un iniciador dilaurato de dibutilisocianato para el caso de que no esté contenido ya un iniciador en el poliuretano. Esta mezcla se calienta hasta 50 °C y se mantiene durante aproximadamente 30 minutos a esta temperatura. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se añade un glicidiloxipropiltrióxido de silano y un ácido como catalizador, por ejemplo ácido fosfórico y se agita durante otros 60 minutos. La mezcla así preparada de poliuretano-silano-SiO₂ se mezcla a continuación con una matriz de resina de melamina.

Ejemplo 2: Preparación de un segundo adhesivo híbrido

Se dispone una mezcla de etanol/agua, a la que se añade una mezcla de glicidiloxipropiltrióxido de silicio y tetraetoxisilano. A continuación se realiza la adición de una disolución acuosa de sol de sílice, es decir partículas de SiO₂ en nanoescala en agua, así como la adición de un ácido, por ejemplo ácido acético o ácido p-toluensulfónico como catalizador. Tras un tiempo de agitación de 5 minutos se añade la mezcla de resina de melamina y tras un tiempo de agitación durante otros 20 minutos se añade el adhesivo de poliuretano.

Ejemplo 3: Fabricación de placas de virutas

La forma de virutas y el tamaño de virutas tienen influencia decisiva sobre la calidad de placas de virutas. La capa central está constituida por virutas más grandes que proporcionan estabilidad a la placa, las capas de cubierta (capas exteriores) deben estar constituidas por virutas más pequeñas para obtener una superficie lisa y regular. Dependiendo del material de partida deben influirse mejor o peor la forma y el tamaño de las virutas. La tecnología de placas de virutas moderna establece para la fabricación de productos de buena calidad por tanto siempre una determinada proporción de virutas de madera de grano fino para las capas de cubierta lisas, regulares, así como madera fresca o madera vieja con desprendimiento de virutas en proporción principal con virutas de distinta longitud para la estructura estable, estratificada por debajo de la capa de cubierta (madera de tronco fresca o madera residual aserrada como cortezas, astillas, madera vieja).

El almacén de madera es la puerta de entrada de la materia prima. Aquí se recogen las distintas gamas de madera con un control de entrada (calidad, capacidad de almacenamiento de la madera, determinación de la cantidad) y se asignan a su sitio de almacenamiento. La determinación de la cantidad puede realizarse según el volumen (por ejemplo metro cúbico) o según el peso (peso en húmedo, peso seco). Actualmente es habitual la determinación del peso seco (toma de muestra de la madera fresca, pesada, secado en condiciones normalizadas durante 24 h, nueva pesada), ya que en este caso se evalúa realmente las sustancias de madera usadas (la madera y plantas anuales contienen agua).

Un almacén de madera bien organizado es la primera condición previa para placas cualitativamente buenas, ya que la materia prima usada determina las propiedades básicas: sólo virutas de madera sanas, o sea ninguna madera vieja, podrida; mezclado permanentemente bueno de coníferas, plantas de hojas caducas así como plantas anuales, lo que influye decisivamente en la compactación y peso específico de las placas; combinación de las gamas de madera usadas, tales como serrín, madera de tronco fresca, maderas residuales aserradas, madera vieja que influyen esencialmente en las propiedades físicas. En casos excepcionales pueden introducirse mezclando también plantas anuales, tales como lino, paja, cáñamo en la capa de cubierta y la capa central o pueden fabricarse completamente de las mismas.

A un almacén de madera le corresponde, por lo tanto, la tarea de introducir la madera almacenada y plantas anuales en la producción (registro de los apilamientos de madera según capacidad de almacenamiento, plan de volumen de ventas, accesibilidad de cada almacén) así como de poder garantizar permanentemente el mezclado de las gamas y los tipos de madera.

Las etapas descritas a continuación de la fabricación de placas de virutas están representadas esquemáticamente en la figura 1.

Desprendimiento de virutas: en la primera etapa de trabajo pueden fabricarse recortes de madera que se someten a desprendimiento de virutas posterior o el desprendimiento de virutas se realiza directamente a partir de la madera industrial, madera vieja o plantas anuales. Dependiendo de la forma de viruta deseada pueden usarse distintas herramientas para desprender virutas. Las máquinas para desprender virutas típicas son herramientas para desprender virutas con anillo de cuchillas o herramientas para desprender virutas con eje de cuchillas.

Tras el desprendimiento de virutas se realiza el almacenamiento provisional en silos o tolvas; dado que la materia prima todavía está húmeda se denomina esta zona silo en húmedo.

Secado: las virutas se soplan mediante el secador de virutas y se secan con calor de procesos industriales (petróleo, gas natural, madera usada etc.) hasta obtener aproximadamente el 1-4 % de humedad de la madera.

Clasificación: la distribución se realiza usando tamices de distintos tamaños de orificios. Dado el caso se une una trituración posterior. En la distribución se ajustan las fracciones para la capa central (virutas gruesas) y la capa de cubierta (virutas finas). Las fracciones más pequeñas tales como polvo de madera se aprovechan térmicamente como portadores de energía (por ejemplo para el secado, en lugar de petróleo), dado que éstas no contribuyen a la mejora de la calidad de las placas y unirían sólo mucha cola. Las fracciones gruesas se Trituran posteriormente. Adicionalmente se realiza con frecuencia una distribución gravimétrica durante la distribución por corriente de aire.

Distribución: la esterilla moldeada se elabora mediante máquinas mecánicas y a base de flujo de aire que pueden realizar igualmente de nuevo una separación de las virutas.

Prensado: el prensado se realiza en prensas de una o varias etapas y en sistemas de ciclos o continuos (sinfín). También procedimientos de prensado plano o de extrusión son igualmente procedimientos habituales.

5 **Enfriamiento/calibración:** las placas se enfrían a continuación en la compactación en el refrigerador de estrella. Las placas enfriadas, estables de forma se calibran para determinar el grosor exacto mediante pulido de las superficies.

10 **Perfeccionamiento:** para el procesamiento posterior para obtener placas decorativas se realiza por ejemplo mediante aplicación de papel decorativo, empapado en resina de melamina o mediante lacado y sus productos secundarios como suelo laminado.

15 **Confección:** la instalación permite una optimización automática de recortes, de modo que las placas en formato grande se cortan a medida con desecho mínimo hasta el formado pequeño deseado. El desecho puede reconducirse en la producción.

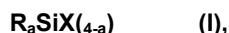
20 El adhesivo híbrido de la presente invención se mezcla en distintos puntos del procedimiento de fabricación con el material de madera o se aplica sobre éste (véase la figura 1). Así se realiza el encolado o la aplicación del adhesivo híbrido tras el desprendimiento de virutas, antes del almacenamiento provisional en el silo o la tolva, tras el almacenamiento provisional en el silo o la tolva, antes del secado, tras el secado, antes de la distribución, tras la distribución, durante la distribución, antes de la trituración posterior, tras la trituración posterior, durante la trituración posterior, tras la distribución de fracciones individuales, antes del almacenamiento provisional, tras el almacenamiento provisional, antes de la mezcladora, en la mezcladora, tras la mezcladora, en pozos de caída, línea de soplado/SIS, durante el transporte de la capa central o de cubierta, antes del proceso de dispersión o distribución, durante el proceso de dispersión o de distribución y/o tras el proceso de dispersión o de distribución.

25

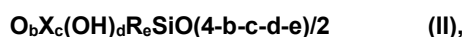
REIVINDICACIONES

1. Adhesivo híbrido que comprende

- 5 - al menos un adhesivo de policondensación en forma de un adhesivo de condensado de poliamida, de un adhesivo de condensado de poliéster, de un adhesivo de condensado de silicona y/o de un adhesivo de condensado de formaldehído,
 - al menos un adhesivo de poliadición en forma de un adhesivo de resina epoxídica, de policianurato y/o de poliuretano y
 10 - al menos una nanopartícula oxídica, hidroxídica u oxihidroxídica inferior a 500 nm, estando modificada la al menos una partícula con al menos un compuesto de fórmula general (I)



- 15 o de fórmula general (II)



en las que

- 20 - X es H, OH o un resto hidrolizable seleccionado del grupo que comprende halógeno, alcoxilo, carboxilo, amino, monoalquilamino o dialquilamino, ariloxilo, aciloxilo, alquilcarbonilo,
 - R es un resto orgánico no hidrolizable R seleccionado del grupo que comprende alquilo sustituido y no sustituido, arilo sustituido y no sustituido, alquenilo sustituido y no sustituido, alquinilo sustituido y no sustituido, cicloalquilo sustituido y no sustituido, que pueden estar interrumpidos por -O- o -NH-, y
 25 - en la que R presenta al menos un grupo funcional Q que se selecciona de un grupo que contiene un grupo epóxido, hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, un grupo anilino, amido, carboxilo, alquinilo, acilo, acriloxilo, metacrililo, metacriloxilo, mercapto, ciano, alcoxilo, isocianato, aldehído, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y/o ácido fosfórico sustituidos y no sustituidos.
 30 - R y X respectivamente pueden ser iguales o distintos entre sí y
 - es a = 1, 2, 3, en particular 1,
 - son b, c, d = 0 ó 1 y
 - es e = 1, 2, 3.

- 35 2. Adhesivo según la reivindicación 1, **caracterizado por que** X se selecciona de un grupo que contiene flúor, cloro, bromo, yodo, alcoxilo C₁₋₆, en particular metoxilo, etoxilo, n-propoxilo y butoxilo, ariloxilo C₆₋₁₀, en particular fenoxilo, aciloxilo C₂₋₇, en particular acetoxilo o propionoxilo, alquilcarbonilo C₂₋₇, en particular acetilo, monoalquilamino o dialquilamino con C₁ a C₁₂, en particular C₁ a C₆.

- 40 3. Adhesivo según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado por que** R se selecciona de un grupo que comprende alquilo C_{1-C30} sustituido y no sustituido, en particular alquilo C_{5-C25}, alquenilo C_{2-C6} sustituido y no sustituido, alquinilo C_{2-C6} sustituido y no sustituido y arilo C_{6-C10} sustituido y no sustituido.

- 45 4. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** R se selecciona del grupo que contiene metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, butenilo, acetilenilo, propargilo, fenilo y naftilo.

- 50 5. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grupo funcional Q es un grupo epóxido, en particular un grupo glicidilo o glicidiloxilo, un grupo amino o un grupo isociano.

- 55 6. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un adhesivo de policondensación es un adhesivo de resina de fenol-formaldehído (PF), un adhesivo de resina de cresol-/resorcina-formaldehído, adhesivo de resina de urea-formaldehído (UF) y/o adhesivo de resina de melamina-formaldehído (MF).

7. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un adhesivo de poliadición es un adhesivo de poliuretano a base de polidifenilmetanodiisocianato (PMDI).

- 60 8. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la al menos una partícula presenta un tamaño entre 2 y 400 nm, preferentemente entre 2 y 100 nm, presenta en particular preferentemente entre 2 y 50 nm.

- 65 9. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la al menos una partícula es una partícula a base de SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SnO.

10. Uso de un adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores en la fabricación de materias derivadas de la madera, en particular placas de materia derivada de la madera.

5 11. Procedimiento para la preparación de un adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las etapas de:

- a) introducir al menos una partícula en una dispersión o una suspensión de al menos un adhesivo de poliadición,
- b) añadir al menos un primer compuesto de fórmula general (I) y/o (II) y dado el caso un iniciador de polimerización,
- 10 c) añadir al menos un segundo compuesto distinto del primero de fórmula general (I) y/o (II)
- d) dado el caso añadir al menos un catalizador, en particular un ácido,
- e) mezclar la dispersión preparada en la etapa e) con al menos un adhesivo de policondensación.

15 12. Procedimiento para la preparación de un adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las etapas de:

- a) mezclar al menos dos compuestos distintos de fórmulas generales (I) y (II),
- b) añadir al menos una partícula a la mezcla preparada en la etapa a) y dado el caso añadir al menos un catalizador, en particular un ácido,
- 20 c) añadir al menos un adhesivo de policondensación y
- d) añadir finalmente al menos un adhesivo de poliadición.

25 13. Placa de materia derivada de la madera, en particular una placa de virutas de madera y/o una placa de fibras de madera, que comprende al menos un adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 9.

14. Procedimiento para la fabricación de una placa de materia derivada de la madera según la reivindicación 13 que comprende las siguientes etapas de:

- a) fabricar recortes de madera a partir de maderas adecuadas,
- 30 b) desprender las virutas de los recortes de madera para obtener virutas de madera o fibras de madera,
- c) almacenar provisionalmente las virutas de madera o fibras de madera, en particular en silos o tolvas,
- d) secar las virutas de madera o fibras de madera,
- e) clasificar o distribuir las virutas de madera o fibras de madera de manera correspondiente al tamaño de las virutas de madera o fibras de madera,
- 35 f) dado el caso triturar posteriormente las virutas de madera o fibras de madera,
- g) disponer las virutas de madera o fibras de madera sobre una cinta transportadora por medio de distribución por la corriente de aire y/o por proyección,
- h) compactar las virutas de madera o fibras de madera dispuestas sobre la cinta transportadora

40 **caracterizado por que**
al menos un adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 9 puede añadirse antes, durante y/o tras una de las etapas b) a h).

45 15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado por que** el adhesivo se aplica por pulverización sobre las virutas de madera o fibras de madera.

FIG 1

