

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 716**

21 Número de solicitud: 201430064

51 Int. Cl.:

**C09J 189/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**23.01.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**23.07.2015**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2014/070390**

71 Solicitantes:

**FORESA, INDUSTRIAS QUIMICAS DEL  
NOROESTE, S.A.U. (100.0%)  
Avda. de Doña Urraca, nº 91  
36650 CALDAS DE REI (PONTEVEDRA) ES**

72 Inventor/es:

**OTERO VAZQUEZ, Luis Alberto y  
VIZ RODRIGUEZ, Felipe**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

54 Título: **Composición en base acuosa, procedimiento de obtención de la misma y uso de la composición como bioadhesivo**

57 Resumen:

Composición en base acuosa, procedimiento de obtención de la misma y uso de la composición como bioadhesivo.

La invención se refiere a una composición en base acuosa para su uso como bioadhesivo, así como al procedimiento de obtención de la misma, asimismo se refiere al composite que contiene la composición de la invención y un material lignocelulósico o lana de roca o papel o fibra de vidrio o plástico o corcho, y a los productos como por ejemplo tableros realizados con el composite de la invención. Estas composiciones han demostrado una buena estabilidad de la dispersión, un excelente comportamiento reológico, una alta resistencia al precurado (como ejemplo, durante la fase de secado de la fibra encolada en la fabricación de tablero MDF) y todo ello sin utilizar productos no adecuados desde punto de vista ambiental como aminoepiclorhidrinas, isocianatos, fenolatos, biocidas, etc.

ES 2 541 716 A1

## DESCRIPCIÓN

Composición en base acuosa, procedimiento de obtención de la misma y uso de la composición como bioadhesivo.

5

### OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición en base acuosa para su uso como bioadhesivo, así como al procedimiento de obtención de la misma.

10

Asimismo se refiere al composite que contiene: la composición de la invención y un material lignocelulósico o lana de roca o papel o fibra de vidrio o plástico o corcho; y a los productos como por ejemplo tableros realizados con el composite de la invención.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

En un contexto donde las resinas de aminoplasto han evolucionado hasta el punto de permitir la fabricación de un tablero con baja emisión de formol existe un creciente interés en disponer de un adhesivo libre de formaldehído y libres de otros productos que generen dudas desde un punto de vista de salud o de medioambiente (tales como metilén difenil diisocianato, poliamida epiclórhidrina (PAE), estireno, glioxal, fenoplastos, etc.).

20

Por ejemplo, la solicitud de patente estadounidense US7785440: "*Formaldehyde-Free Lignocellulosic Adhesives and Composites made from the adhesives*", describe composiciones de proteína de soja aislada con un agente reticulante basado en poliamida epiclórhidrina. Esta composición adhesiva consigue no incluir formaldehído en su composición pero comportan la utilización de derivados de la epiclórhidrina, producto poco adecuado desde los puntos de vista de salud y medioambiente.

25

Relacionado con la solicitud de patente anterior, el artículo "*Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood*", de Liu, Yuan; Li, Kaichang, publicado en International Journal of Adhesion and Adhesives (2006), Volume Date 2007, 27(1), 59-67, describe de manera general la utilización de Proteína de Soja Aislada junto con anhídrido maleico y Polietilenimina (PEI).

30

35

El documento "*Adhesive Properties of Soy Proteins Modified by Urea and Guanidine Hydrochloride*" de Huang y Sun describe la modificación de un aislado de proteína soja (Soy Protein Isolate, SPI) con urea e hidrocóloruro de guanidina.

40

En el documento patente estadounidense US20100069534: "*Stable soy/urea adhesives and methods of making same*", por otro lado, describe composiciones para producir un adhesivo desnaturalizado soja/urea calentando la harina de soja.

45

También, la patente estadounidense US2007064970: "*Water-resistant vegetable protein powder adhesive compositions*", describe composiciones de harina de soja modificada con diferentes *crosslinkers* (resinas de fenoplasto, isocianato, glioxal, poliamidoepiclórhidrina, etc.).

50

La patente china CN102399515: "*Curing agent of protein adhesive and its preparation method and application*" se refiere a la preparación de un polímero de un ácido y una amina de un cierto peso molecular en condiciones que exigen un reactor presurizado. Una vez obtenido el polímero se mezclaría con una harina proteica.

Finalmente la solicitud internacional con número de publicación WO2013079680 describe una composición adhesiva en base acuosa. El componente adhesivo se obtiene al hacer reaccionar

una alcanolamina con al menos un ácido o anhídrido policarboxílico a alta temperatura. Posteriormente al componente adhesivo de la reacción de la alcanolamina y el ácido o anhídrido se adiciona una proteína de soja y de manera opcional se adiciona un azúcar o urea. En los ensayos de la invención se describe que la proporción del componente adhesivo, es decir la composición acuosa del alcanolamina y ácido policarboxílico representa al menos el 38% de la composición final.

Por lo tanto por lo que se encuentra en el estado de la técnica, hay una necesidad de una composición que pueda ser utilizada como biadhensivo, sin componentes que perjudiquen el medio ambiente, y sin la necesidad del uso de componentes *crosslinker* en la composición y que se obtenga de una manera sencilla.

### **DESCRIPCION DE LA INVENCION**

Con este objetivo, en la presente invención se desarrolla una composición en base acuosa, que se puede utilizar como adhesivo, en la que el componente principal es una materia prima de origen vegetal, en concreto harina vegetal con un contenido en proteína del 30% al 80%, y los otros componentes son respetuosos desde los puntos de vista de medioambiente y salud humana.

A diferencia de otros productos del estado de la técnica, la composición acuosa de la invención evita el uso de *crosslinkers* tales como polímeros de isocianato, poliamida epiclorhidrina (PAE), estireno, glioxal, fenoplastos y otros productos que se han considerado no adecuados como metales pesados, halógenos y derivados, etc, de manera que la composición acuosa de la invención no emite formaldehído.

La composición de la invención es una dispersión en base acuosa que tiene los siguientes componentes: un agente que aporta grupos funcionales aminoácidos, como harinas vegetales, un agente co-reaccionante (ácidos dicarboxílicos y/o sus anhídridos; ácidos tricarboxílicos), un agente plastificante y co-reaccionante, carbamida y un agente modificador de pH amino-derivado de naturaleza correactante.

Por lo tanto un primer aspecto de la invención se refiere a una composición en base acuosa que comprende:

- a) harina vegetal con un contenido en proteína del 30% al 80%, en un porcentaje en peso entre un 10% y un 24% respecto al peso total de la composición;
- b) un ácido dicarboxílico o su correspondiente anhídrido o un ácido tricarboxílico en un porcentaje en peso entre un 1% y 4% respecto al peso total de la composición;
- c) carbamida en un porcentaje en peso entre un 4% y un 20% respecto al peso total de la composición y
- d) un compuesto corrector del pH que comprende un grupo amino en un porcentaje en peso entre un 1% y 5% respecto al peso total de la composición.

En la presente invención de manera sorprendente se obtiene buenas propiedades ligantes con una proporción muy baja de ácido o su correspondiente anhídrido.

Las composiciones de la invención exhiben las siguientes características ventajosas frente a las composiciones de la técnica anterior como son: la utilización de una harina vegetal con un contenido en proteína del 30% al 80% en lugar de sus concentrados, por ejemplo concentrado de proteína de soja al 70% (SPC) o aislado de harina de soja al 90% (SPI) que evita las transformaciones adicionales que incrementan el coste económico y mediambiental; es una composición con un comportamiento reológico tal que permite una alta estabilidad mecánica y de almacenamiento del producto; la composición es de muy fácil aplicación; en la composición

no es necesario el uso de crosslinkers, catalizadores, resinas, biocidas, etc. Debido a su composición el adhesivo muestra unas excelentes propiedades ligantes.

5 Un segundo aspecto de la invención es el procedimiento de obtención de la composición de la invención. Es un procedimiento sencillo. Consiste en una dispersión en un rango de temperatura entre 4°C y 100°C. La temperatura no tiene influencia en el grado de condensación del bioadhesivo ni en sus propiedades mecánicas (véase FIG. 4).

10 Por lo tanto un segundo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de obtención de la composición de la invención que comprende la dispersión en agua de los diferentes componentes de la composición según el primer aspecto de la invención a una temperatura comprendida entre 4°C y 100°C.

15 Igualmente se describe el producto obtenido por el procedimiento descrito en el segundo aspecto de la invención.

La composición de la invención es una composición adhesiva sin necesidad de incluir en la misma, componentes que puedan dañar el medioambiente.

20 Por lo tanto un tercer aspecto de la invención se refiere al uso de la composición según la invención como bioadhesivo.

25 La composición de la invención por sus características adhesivas se mezcla con material lignocelulósico, o con lana de roca o papel o plástico o con fibra de vidrio o corcho para formar un composite que permita reducir la huella medioambiental y al mismo tiempo dicho composite muestra unas buenas propiedades físico-químicas. El material lignocelulósico puede estar en forma de fibras, partículas, virutas, o similar.

30 Por lo tanto un cuarto aspecto de la invención se refiere a un composite que comprende una composición según la invención y material lignocelulósico o lana de roca o papel o plástico o fibra de vidrio o corcho.

35 Con el composite de la invención que comprende la composición de la invención y el material lignocelulósico se puede obtener cualquier producto derivado de la madera como tableros o suelos laminados.

40 Con el composite de la invención que comprende la composición de la invención y material lignocelulósico y/o papel se puede obtener productos laminados como de la clase de los productos laminados de alta presión (en inglés HPL *High Pressure Laminate*), de la clase de productos laminados en prensa continua (en inglés CPL, *Continuous Pressure Laminate*), o de la clase de productos laminados de presión directa (en inglés DPL *Direct Pressure Laminate*). De manera ventajosa, la composición de la invención muestra una alta resistencia al precurado por ejemplo, durante la fase de secado del composite en la fabricación de un tablero.

45 En la presente invención “productos laminados de alta presión” se refiere a un producto laminado formado por capas de material de fibra celulósica impregnada con resinas termoestables y unidas entre sí mediante un proceso de alta presión. Un proceso de alta presión se define como la aplicación simultánea de calor (temperatura mayor o igual a 120°C) y de presión específica elevada (mayor o igual a 5MPa), que permite que las resinas termoestables fluyan y posteriormente curen para dar lugar a un material homogéneo no poroso de mayor densidad (mayor o igual a 1,35 g/cm<sup>3</sup>), y con el acabado superficial requerido.

50

En la presente invención “productos laminados en prensa continua” se refiere a un producto laminado que está formado por capas de material de fibra celulósica impregnada con resinas termoestables y unidas entre sí mediante un proceso de presión aplicada en prensa continua.

5 En la presente invención “productos laminados de presión directa” se refiere a un producto laminado que está formado por, al menos, una capa de material de fibra celulósica impregnada con resinas termoestables y un núcleo o capa base, unidas entre sí mediante un proceso de prensado en prensa de ciclo corto (prensa de platos o prensa directa).

10 Un quinto aspecto de la invención se refiere a un tablero que comprende el composite definido en la invención que comprende una composición según la invención y el material lignocelulósico.

15 Un sexto aspecto de la invención se refiere a un suelo laminado que comprende el composite definido en la invención que comprende una composición según la invención y el material lignocelulósico.

20 Otros elementos que pueden comprender el composite de la invención son muebles, derivados de la madera para interiores, molduras o perfiles.

Un séptimo aspecto de la invención se refiere a un material aislante que comprende el composite definido en la invención. Preferentemente el composite comprende una composición según la invención y el material lignocelulósico.

## 25 **DESCRIPCION DE LAS FIGURAS**

La FIG. 1 se muestra el espectro FT-IR (Espectroscopía de Infrarrojos por transformada de Fourier) de una harina vegetal con un contenido en proteína del 30 a 80%. Se representa %T (transmitancia) frente a  $\text{cm}^{-1}$ .

30 La FIG. 2 muestra el espectro CPG UV (Cromatografía Fase Gel- Ultravioleta) de la harina de soja (Ref. Harina Soja) en línea discontinua y de la composición final (Ref E-22 del Ejemplo 3) en línea continua. En la figura se representa la señal mV frente al tiempo en minutos.

35 La FIG. 3 muestra el espectro CPG IR (Cromatografía Fase Gel- Índice de Refracción) de la harina de soja (Ref. Harina Soja) en línea discontinua y de la composición final (Ref E-22 del Ejemplo 3) en línea continua. En la figura se representa la señal mV frente al tiempo en minutos.

40 La FIG. 4 muestra que el cambio de temperatura del proceso de fabricación de la composición de la invención no influye en las características de la composición. En la figura 4 se representa la señal en mV, frente al tiempo en minutos. La línea discontinua representa el ensayo E-22 del Ejemplo 3, llevado a cabo a 20°C, la línea continua representa el ensayo E-21, llevado a cabo a 95°C.

## 45 **EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

Como se ha mencionado arriba el primer aspecto de la invención se refiere a una composición en base acuosa que comprende:

- 50 a) harina vegetal con un contenido en proteína del 30% al 80%, en un porcentaje en peso entre un 10% y un 24% respecto al peso total de la composición;
- b) un ácido dicarboxílico o su correspondiente anhídrido o un ácido tricarboxílico en un porcentaje en peso entre un 1% y 4% respecto al peso total de la composición;

c) carbamida en un porcentaje en peso entre un 4% y un 20% respecto al peso total de la composición y

d) un compuesto corrector del pH que comprende un grupo amino en un porcentaje en peso entre un 1% y 5% respecto al peso total de la composición.

5 En una materialización preferente el porcentaje en peso del componente b) se encuentra entre un 1% y un 3% del peso total en de la composición y el porcentaje en peso de componente d) se encuentra entre el 1% y el 4%.

10 Ejemplos de harinas vegetales que pueden ser utilizados en la presente invención se refieren a harinas de soja, haba, trigo, maíz. De manera particular la harina vegetal es harina de soja. Más preferentemente es harina de soja desaceitada con un contenido en proteína del 40% al 50%.

15 El ácido dicarboxílico o tricarboxílico referido en la invención es aromático, alifático o cíclico y el número de carbonos del ácido dicarboxílico o tricarboxílico está comprendido entre 4 y 36. Preferentemente el anhídrido del ácido dicarboxílico es anhídrido maleico.

20 Ejemplos no limitantes de compuestos correctores del pH que comprenden un grupo amino, se refieren a monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina. De manera referente el compuesto corrector del pH es monoetanolamina.

25 Como se ha dicho el procedimiento de la invención se refiere a una dispersión en agua de los diferentes componentes de la composición según el primer aspecto de la invención a una temperatura comprendida entre 4°C y 100°C. En una materialización preferente el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre los 20°C y los 60°C.

30 En una materialización preferente el procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

- a) Adicionar agua en un reactor, un ácido dicarboxílico o su correspondiente anhídrido o un ácido tricarboxílico y carbamida;
- b) Agitar;
- c) Adicionar la harina vegetal con un contenido en proteína del 30% al 80%;
- 35 d) Adicionar el compuesto corrector del pH que comprende un grupo amino;
- e) Agitar.

40 En una materialización del procedimiento la viscosidad se ajusta a 1000-3000 cP mediante la adición de agua.

45 En una materialización del procedimiento de la invención los porcentajes que se adicionan son entre un 10% y un 24% de harina vegetal; entre un 1% y un 4% del ácido dicarboxílico o su correspondiente anhídrido o un ácido tricarboxílico; entre un 4% y un 20% de carbamida; entre un 1% y un 5% del compuesto corrector del pH que comprende un grupo amino y entre un 40% y 75% de agua.

En la presente invención también se describe el producto obtenido en el procedimiento de la invención y en las materializaciones descritas del procedimiento de la invención.

50 En una realización preferente la composición además comprende un agente de control de pH seleccionado entre: un hidróxido de metal alcalino, o un carbonato de metal alcalino, o un hidróxido de metal alcalinotérreo, o un carbonato de un metal alcalinotérreo. Ejemplos no limitantes de hidróxidos de metales alcalinos son el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, y el hidróxido de litio. Ejemplos no limitantes de carbonatos de metales alcalinos son el

carbonato de potasio y el carbonato de sodio. Ejemplos no limitantes de hidróxidos de alcalinotérreos son el hidróxido de cálcico o carbonatos de alcalinotérreos como el carbonato cálcico. Preferentemente se utilizan hidróxidos de metales alcalinos. Más preferentemente hidróxido de sodio.

- 5 En una realización preferente la composición según la invención comprenden:
- a) Harina vegetal con un contenido en proteína del 30% al 80%, en un porcentaje en peso entre un 10% y un 24% respecto al peso total de la composición;
  - b) Un ácido dicarboxílico o su correspondiente anhídrido o un ácido tricarboxílico, en un
  - 10 porcentaje en peso entre un 1% y un 4% respecto al peso total de la composición;
  - c) Carbamida en un porcentaje en peso entre un 4% y un 20% respecto al peso total de la composición;
  - d) Un compuesto corrector del pH que comprende un grupo amino en un porcentaje en peso entre un 1% y un 5% respecto al peso total de la composición;
  - 15 e) un agente de control de pH seleccionado entre: un hidróxido de metal alcalino, o un carbonato de metal alcalino, o un hidróxido de metal alcalinotérreo, o un carbonato de un metal alcalinotérreo, en un porcentaje en peso entre un 0,1% y un 0,5% respecto al peso total de la composición.

- 20 La composición de la invención puede incluir además un aditivo seleccionado del grupo de: aditivos hidrófugos, ignífugos, colorantes, reticulantes y catalizadores o mezcla de ellos.

En una materialización particular la composición de la invención puede comprender además diferentes resinas. Mezclar resinas con la composición de la invención tiene como objeto

25 disminuir la presencia de formaldehído en las resinas de origen. Las resinas con las que se puede mezclar la composición de la invención son por ejemplo: resinas de urea-formol, melanina-formol, melanina-urea-formol, fenol-formol, acetato de polivinilo, vinilveova, resinas acrílicas, resinas de estireno acrílicas o combinaciones de las anteriores.

- 30 Preferentemente el composite de la invención es un composite que comprende una composición según la invención y material lignocelulósico.

Preferentemente la composición según la invención se encuentra en un porcentaje entre el 5% y el 35% en peso seco respecto al material lignocelulósico en peso seco.

- 35 El quinto aspecto de la invención se refiere a un tablero que comprende el composite definido en la invención. Preferentemente este tablero es del tipo tablero de fibra de baja densidad, de fibra de densidad media o de fibra de alta densidad o tablero de virutas orientadas o tableros de partículas o tablero contrachapado o tablero de alta densidad o combinaciones de los
- 40 mismos. Particularmente el tablero es de fibra de densidad media.

En otra materialización preferente el composite de la invención comprende una composición según la invención y plástico o fibra de vidrio o combinaciones de ellas. El composite de esta materialización preferente se extrusiona, o se inyecta, o se moldea.

- 45 Los elementos que se obtienen tras la extrusión, inyección o moldeo del composite de esta materialización de la invención pueden ser por ejemplos elementos de la industria del automóvil como embellecedores, salpicaderos, suelos entre otros.

EJEMPLOSEjemplo 1. Caracterización de la harina

- 5 Caracterización harina vegetal con un contenido en proteína del 30% a 80%. El resultado del análisis CG-MS (Cromatógrafo de gases-Espectrómetro de masas) es el siguiente

Tabla 1. Análisis CG-MS extractos de la fase oleosa de la harina vegetal con un contenido en proteína del 30% a 80%.

10

Tr, min	%	COMPUESTO	Nº CAS
4,95	15,7	Nonano	111-84-2
9,60	6,2	Maltol	118-71-8
29,50	1,8	Metil éster ácido palmítico	112-39-0
30,20	26,7	Ácido palmítico	57-10-3
33,19	29,7	Ácido linoleico	60-33-3
33,33	19,9	Ácido cis-oleico	112-80-2

En la Fig. 1 se muestra el espectro FT-IR (Espectroscopía de Infrarrojos por transformada de Fourier) de la harina vegetal con un contenido en proteína del 30 a 80%.

15 Ejemplo 2. Procedimiento de obtención de la composición

El procedimiento se llevó a cabo en un dispersor en condiciones de temperatura y presión atmosférica.

20 Las etapas que se siguieron son las siguientes:

- a) se cargó agua en el dispersor;
- b) se añadió el anhídrido maleico
- c) se mantuvo 20 minutos en agitación moderada hasta la completa disolución
- d) se añadió carbamida, se mantuvo 20 minutos con agitación moderada hasta completa disolución
- e) Se añadió harina de soja lentamente con agitación intensa
- f) Se añadió MEA y se mantuvo diez minutos con agitación intensa;
- g) Se añadió agua

30 Las cantidades añadidas en el procedimiento son las siguientes: agua en la etapa a) 57%, anhídrido maleico en la etapa b) 1,0%, urea en la etapa d) 4,0%, harina de soja en la etapa e) 20,0%, MEA, en la etapa f) 4%; agua en la etapa g) 14%.

35 La composición que se obtiene es la composición que se refleja en el Ejemplo 3 como Ensayo 20 (E-20). El resto de las composiciones se llevaron a cabo de la misma manera con la salvedad de que cada una de ellas se utilizó los componentes descritos en la Tabla 2 del Ejemplo 3.

Ejemplo 3

Las composiciones realizadas en el Ejemplo 2 son las mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2 Composiciones ensayadas

5

Ensayos	Composición
E-01	Derivado caseína + Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + monoetanolamina (MEA)
E-02	Derivado polisacárido + Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA
E-03	Harina proteica soja menor N + anhídrido maleico + carbamida + MEA
E-04	Harina proteica haba soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA
E-05	Almidón de maíz + anhídrido maleico + carbamida + MEA
E-06	Carga mineral + anhídrido maleico + carbamida + MEA
E-07	Harina contenido proteico 35% + anhídrido maleico + carbamida + MEA
E-08	Harina proteica soja + ácido tricarboxílico + carbamida + MEA
E-09	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA + ácido graso poliinsaturado
E-10	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA + alcohol furfúrico
E-11	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA + furfuraldehído
E-12	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA + derivado polisacárido
E-13	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA + caprolactama
E-14	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA + reticulante glutaraldehído
E-15	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA + tensoactivo
E-16	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + trietanolamina
E-17	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA
E-18	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + dietanolamina
E-19	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + dietanolamina
E-20	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA
E-21	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA
E-22	Harina proteica soja + anhídrido maleico + carbamida + MEA

Se efectuaron distintos ensayos de laboratorio de cara a conseguir un producto estable, de características físico-químicas adecuadas y de coste razonable (Véase Tabla 3).

Tabla 3: Ensayos distintas composiciones.

Ensayos	pH	Viscosidad (cp)	Densidad: kg/m <sup>3</sup>	Tracción (N/mm <sup>2</sup> )	% Hinchamiento	% Absorción	Formol EN-120
E-01	10,5	4370	763	0,35	8,5	54,1	0,2
E-02	9,5	3900	604	0,06	>200	>200	0,2
E-03	9,5	3900	738	0,28	17,1	45,5	0,2
E-04	9,6	2600	754	0,47	11,6	49,7	0,2
E-05	9,9	Muy baja*	716	<0,03	29,1	124	0,3
E-06	9,8	Baja*	708	<0,03	Se deshace	Se deshace	
E-07	9,5	60	739	<0,12	42,0	108,7	0,2
E-08	8,7	2020	753	0,33	51,1	129,1	0,3
E-09	9,2	1905	745	0,23	12,1	40,5	0,2
E-10	9,2	1934	751	0,26	12	42,7	0,2
E-11	9,2	1900	748	0,23	11,6	40,2	0,2
E-12	9,7	520	761	0,23	30,9	74,8	0,2
E-13	9,0	610	776	0,20	17,2	62,6	0,2
E-14	6,2	400	pésima sprayabilidad: no se fabrica un tablero de fibra de densidad media				
E-15	9,5	1360	798	0,25	22	67,3	0,2
E-16	9,5	1400	724	0,21	31,7	115	0,2
E-17	11,0	1300	750	0,34	19,6	71	0,1
E-18	9,5	1400	796	0,25	17,8	54,4	0,2
E-19	10,6	2200	789	0,29	16,4	60,5	0,2
E-20	11,0	1300	810	0,32	13,7	54,4	0,2
E-21	9,2	2940	734	0,46	10,1	32,2	0,2
E-22	9,2	2410	730	0,46	8,8	28,4	0,2

5 En los ensayos E-01-07 se estudian las diferencias entre las distintas harinas, entre las que la harina de soja es la más adecuada. Se ve que el ensayo E07 que una carga mineral no daría lugar a una composición adhesiva. Adicionalmente en los ensayos E-09-16 se evalúa el efecto de distintos aditivos, los cuales no aportan mejoras en las propiedades del bioadhesivo. En otro estudio comparativo (E-16-20) se evalúan las diferencias entre los distintos modificadores de pH correactantes. Finalmente (E-21-22) se constata que la temperatura de de fabricación del bioadhesivo no tiene influencia en las propiedades mecánicas. En el ensayo E-22 la dispersión de los diferentes componentes se realiza a 20°C mientras que en el ensayo E-21 la dispersión de los diferentes componentes se realiza a 95°C.

10 Los valores de emisión de formaldehído (norma EN-120) de los tableros fabricados con harina vegetal con un contenido en proteína del 30% al 80% se corresponde con los valores típicos de emisión de la madera natural.

También se evalúa el incremento de peso molecular mediante cromatografía CPG (Cromatografía Fase Gel) (FIG, 2 y 3). Véase en los cromatogramas el incremento del pico de la harina de soja (Ref. Harina Soja) a la resina final (la composición final (Ref E-22).

20 A partir de estos datos se concluye que mediante un proceso de fabricación sencillo, económico y respetuoso desde el punto de vista medioambiental se logra pasar de un producto

de bajo peso molecular (Harina de Soja) a otro de alto peso molecular (bioadhesivo de la composición final).

### Ejemplo 3. Fabricación de un tablero MDF (Tablero de fibra de media densidad)

5 El 14/12/2012 se efectúa prueba a escala industrial de la composición de la invención, (composición Ref E-22) [10 Toneladas].

10 La aplicación del producto se llevó a cabo de la misma forma que un proceso con resina de aminoplasto (Urea Formol), que consiste en:

- Encolado en húmedo de la fibra a la salida del digestor en encoladora Blow Line,
- Secado de fibra en colada en dos etapas,
- Formación de manta en formadora,
- Prepresado en frío,
- 15 - Presado en prensa continua.

20 La nueva composición en base a harina vegetal con un contenido en proteína del 30 a 80% es menos reactiva que una resina de urea-formol por lo que se aumenta el factor de curado (ralentizando la velocidad de la prensa).

Los resultados obtenidos en estos ejemplos de aplicación se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 4: Ejemplos de aplicación resina de soja en fabricación de tablero de fibra de densidad media.

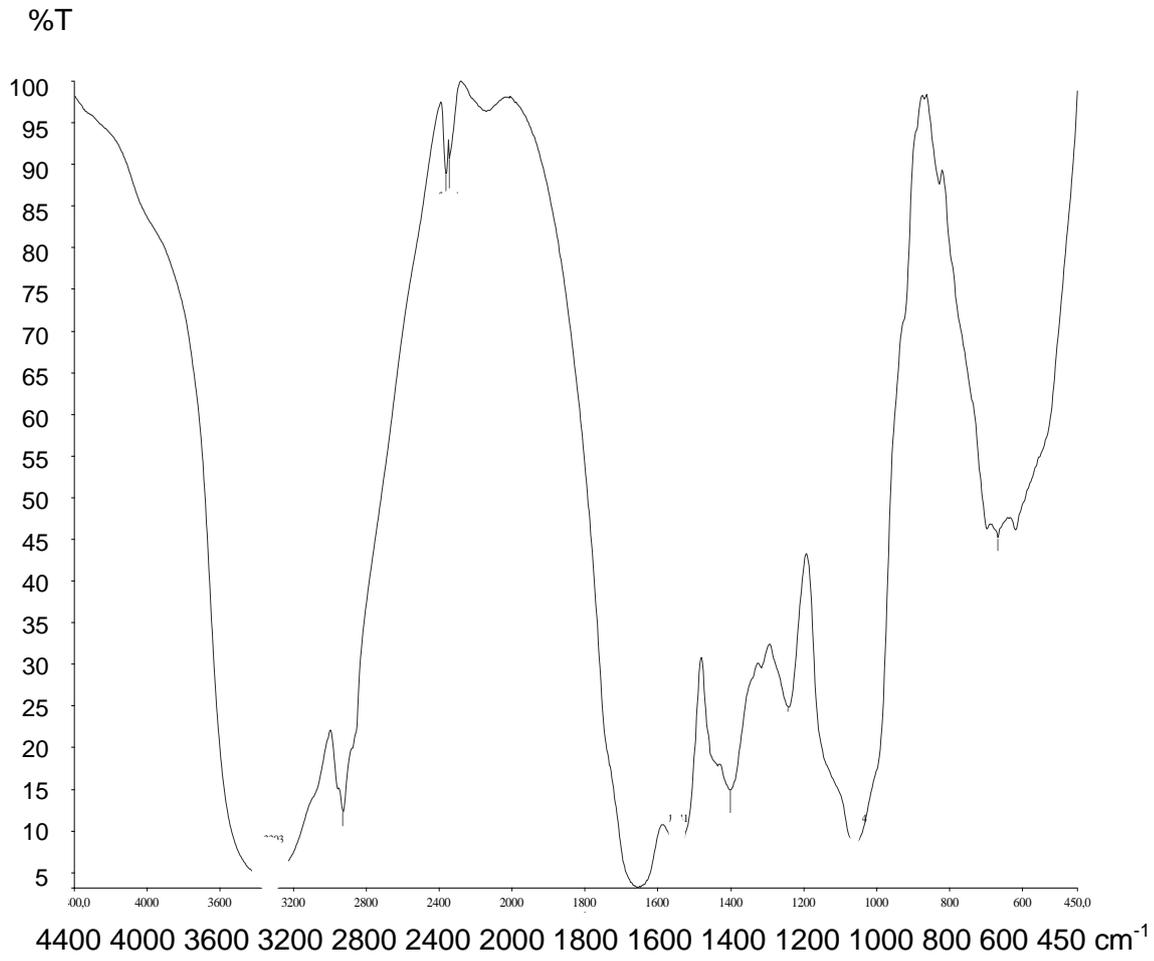
	Urea Formol	Composición de la invención E-22
Día de fabricación	14/12/2012	14/12/2012
Hora de Fabricación	10:10	13:00
Humedad manta, %	9,0-10,0	9,0-10,0
Temperatura prensa °C	240/235/230/220/210	235/230/225/215/205
Espesor, mm	12,60	12,65
Color s/lijar L/a/b	56,2/10,3/26,8	40,7/12,2/22,2
Color lijado L/a/b	56,8/8,3/21,7	45,5/10,8/22,8
Tracción interna, N/mm <sup>2</sup>	0,86	0,95
Tracción superficial, kgf/ cm <sup>2</sup>	123/123	129/118
Absorción superficial, g/m <sup>2</sup>	70/61	92/90
Abs. Agua 24h., 20°C, %	45,4	41,8
Hinch. Agua 24h., 20°C, %	15,8	13,0
Humedad ATRO, %	5,2	4,8
Formol mg/100g. Tablero seco	6,9	0,1
Formol al 6,5% de humedad mg/100g. Tablero seco. EN-120	7,6	0,14

25 Estas características físico-químicas hasta el momento no se han conseguido por medio de los productos existentes en el mercado (resinas de aminoplasto).

## REIVINDICACIONES

1. Composición en base acuosa que comprende:
  - 5 a) harina vegetal con un contenido en proteína del 30% al 80%, en un porcentaje en peso entre un 10% y un 24% respecto al peso total de la composición;
  - b) un ácido dicarboxílico o su correspondiente anhídrido o un ácido tricarboxílico en un porcentaje en peso entre un 1% y 4% respecto al peso total de la composición;
  - 10 c) carbamida en un porcentaje en peso entre un 4% y un 20% respecto al peso total de la composición y
  - d) un compuesto corrector del pH que comprende un grupo amino en un porcentaje en peso entre un 1% y 5% respecto al peso total de la composición.
- 15 2. Composición según las reivindicaciones 1 que comprende además un agente de control de pH seleccionado entre: un hidróxido de metal alcalino, o un carbonato de metal alcalino, o un hidróxido de metal alcalinotérreo, o un carbonato de un metal alcalinotérreo.
3. Composición según las reivindicaciones 1-2 que comprenden:
  - 20 a) Harina vegetal con un contenido en proteína del 30% al 80%, en un porcentaje en peso entre un 10% y un 24% respecto al peso total de la composición;
  - b) Un ácido dicarboxílico o su correspondiente anhídrido o un ácido tricarboxílico, en un porcentaje en peso entre un 1% y un 4% respecto al peso total de la composición;
  - 25 c) Carbamida en un porcentaje en peso entre un 4% y un 20% respecto al peso total de la composición;
  - d) Un compuesto corrector del pH que comprende un grupo amino en un porcentaje en peso entre un 1% y un 5% respecto al peso total de la composición;
  - e) un agente de control de pH seleccionado entre: un hidróxido de metal alcalino, o un carbonato de metal alcalino, o un hidróxido de metal alcalinotérreo, o un carbonato de un metal
  - 30 alcalinotérreo, en un porcentaje en peso entre un 0,1% y un 0,5% respecto al peso total de la composición.
- 35 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 donde el ácido dicarboxílico o tricarboxílico es aromático, alifático o cíclico y el número de carbonos del ácido dicarboxílico o tricarboxílico está comprendido entre 4 y 36.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 donde el anhídrido del ácido dicarboxílico es anhídrido maleico.
- 40 6. Composición según las reivindicaciones 1-5 donde la harina vegetal es harina de soja desaceitada con un contenido en proteína del 40% al 50%.
7. Composición según las reivindicaciones 1-6 donde el compuesto corrector del pH que presenta un grupo amino es monoetanolamina.
- 45 8. Composición según las reivindicaciones 1-7 que comprende además un aditivo seleccionado del grupo de: aditivos hidrófugos, ignífugos, colorantes, reticulantes y catalizadores o mezcla de ellos.
- 50 9. Procedimiento de obtención de la composición según reivindicaciones 1-8 que comprende la dispersión en agua de los diferentes componentes a una temperatura comprendida entre 4°C y 100°C.
10. Uso de la composición según se ha definido en las reivindicaciones 1-8 como bioadhesivo.

11. Composite que comprende una composición según las reivindicaciones 1-8 y material lignocelulósico o lana de roca o papel o plástico o fibra de vidrio o corcho.
- 5 12. Composite según reivindicación 11 que comprende una composición según las reivindicaciones 1-8 y material lignocelulósico.
- 10 13. Composite según la reivindicación 12 donde la composición según las reivindicaciones 1-7 está comprendido en un porcentaje entre el 5 y el 35% en peso seco respecto al material lignocelulósico en peso seco.
- 15 14. Un tablero que comprende el composite definido en las reivindicaciones 12-13.
16. Un tablero según la reivindicación 14 donde el tablero es de fibra de baja densidad o de fibra de media densidad o de fibra de alta densidad o tablero de virutas orientadas o tableros de partículas o tablero contrachapado o tablero de alta densidad o combinaciones de los mismos.
- 20 16. Un producto laminado que comprende la composición de la invención y material lignocelulósico y/o papel, seleccionado entre: de la clase de los productos laminados de alta presión y/o de la clase de los productos laminados de prensa continua, y/o de la clase de los productos laminados de presión directa.
17. Un material aislante que comprende el composite definido en las reivindicaciones 12-13.



**FIG. 1**

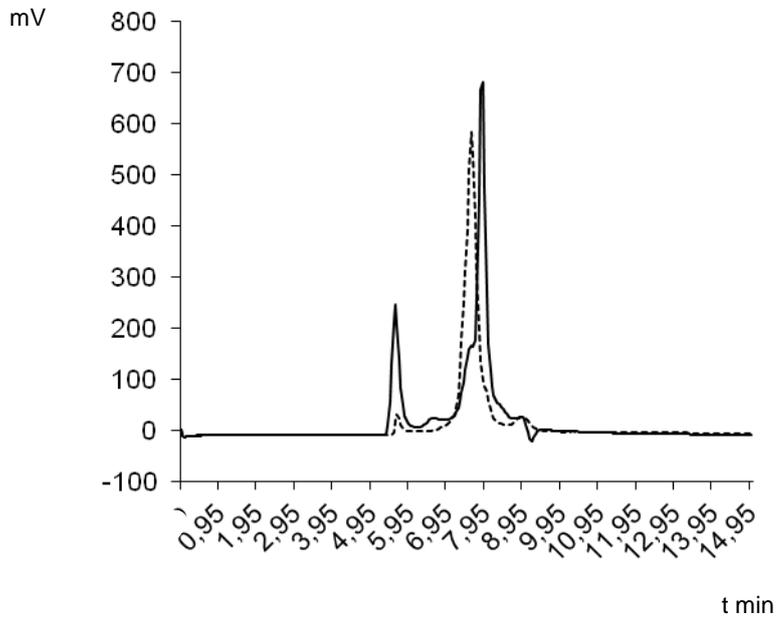


FIG. 2

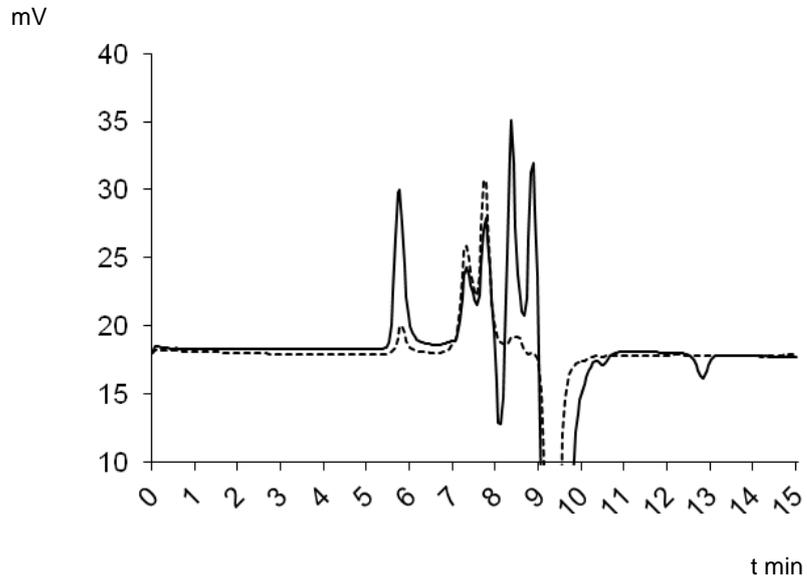
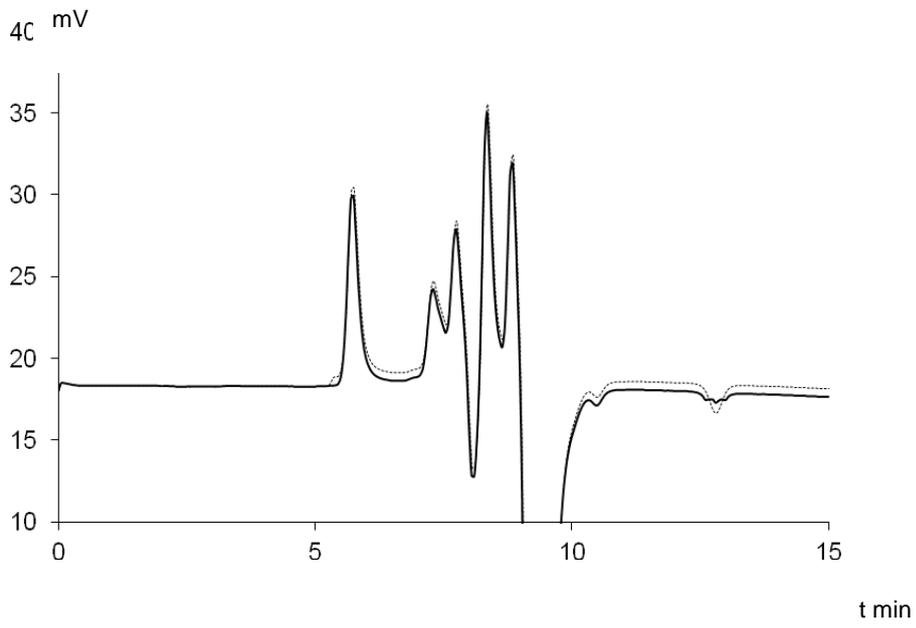


FIG. 3



**FIG. 4**