(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 567 594**

(51) Int. CI.:

C08G 8/24 (2006.01)
C08H 7/00 (2011.01)
C08G 8/20 (2006.01)
C09J 161/12 (2006.01)
C09J 197/00 (2006.01)
C08L 97/00 (2006.01)
C08L 97/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2013 E 13718606 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2758457**

(54) Título: **Un procedimiento para aumentar la reactividad de lignina**

(30) Prioridad:

29.03.2012 FI 20125358

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.04.2016

(73) Titular/es:

UPM-KYMMENE CORPORATION (100.0%)
Alvar Aallon katu 1
00100 Helsinki, FI

(72) Inventor/es:

PIETARINEN, SUVI;
RINGENA, OKKO;
ESKELINEN, KATI y
VALKONEN, SANNA

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Un procedimiento para aumentar la reactividad de lignina

Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para aumentar la reactividad de lignina y al uso adicional de dicha lignina.

Antecedentes de la invención

La lignina es un polímero natural, que se puede extraer por ejemplo a partir de madera. Como la lignina es un biopolímero natural, se ha investigado su uso como componente en pegamentos en lugar de los materiales sintéticos con el fin de lograr una composición adhesiva más respetuosa con el medio ambiente. Especialmente, la capacidad de sustituir fenol sintético en las resinas fenólicas, tales como resina de formaldehído y fenol, ha sido el objetivo de la técnica anterior.

Se pueden usar diferentes tipos de composiciones adhesivas, tales como pegamentos fenólicos, con productos de madera. Los ejemplos de dichos pegamentos incluyen composiciones que comprenden resina de fenol y formaldehído. Las resinas de fenol y formaldehído tradicionalmente sintéticas se producen por medio de polimerización de fenol y formaldehído en presencia de un catalizador. Los ejemplos de dichos catalizadores son hidróxido sódico (NaOH) y ácidos. El procedimiento para producir resina de fenol y formaldehído comprende añadir formaldehído por etapas a una composición de fenol y posteriormente elevar la temperatura de la composición formada hasta 80-90 ºC. La composición se calienta a esta temperatura hasta lograr una viscosidad deseada de la resina formada o longitud de cadena polimérica.

La lignina se puede usar con el fin de disminuir la cantidad de fenol sintético en la composición de resina. La lignina se ha usado previamente para sustituir fenol durante la producción de resina de lignina-fenolformaldehído.

Ha sido posible sustituir hasta un 30 % del fenol sintético en la resina final, por ejemplo resina de fenol y formaldehído, por lignina, perro una sustitución mayor tiene como resultado propiedades insatisfactorias del pegamento producido.

Por tanto, los inventores han reconocido una necesidad de un procedimiento, que tendría como resultado una sustitución de fenol más elevada en la composición y, de este modo, una composición de ligante más respetuosa con el medio ambiente que tiene propiedades apropiadas para su uso en diferentes aplicaciones.

Finalidad de la invención

La finalidad de la invención es proporcionar un nuevo procedimiento para aumentar la reactividad de lignina. Además, la finalidad de la invención es proporcionar un nuevo tipo de procedimiento, en el que se usa más ingrediente reactivo para sustituir al menos parte de la cantidad de materiales sintéticos usados durante la producción de una composición de ligante. Especialmente la finalidad es producir una composición de ligante más respetuosa con el medio ambiente para su uso, por ejemplo, en composiciones adhesivas.

Sumario

El procedimiento para aumentar la reactividad de lignina de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque se presenta en la reivindicación 1.

La lignina que se puede obtener por medio del procedimiento de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque se presenta en la reivindicación 7.

El procedimiento de producción de una composición ligante de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque se presenta en la reivindicación 8.

La composición de ligante de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque se presenta en la reivindicación 13.

La composición adhesiva de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque se presenta en la reivindicación 14.

Los usos de acuerdo con la presente invención se caracterizan porque se presentan en las reivindicaciones 15 y 16.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos, que se incluyen para proporcionar una comprensión adicional de la invención y constituyen parte de la presente memoria descriptiva, ilustran algunas realizaciones de la invención y junto con la descripción contribuyen a explicar los principios de la invención. En los dibujos:

La Fig. 1 es una ilustración de diagrama de flujo de un procedimiento para aumentar la reactividad de lignina y el uso de lignina que tiene una mayor reactividad de acuerdo con una realización de la presente invención;
La Fig. 2 muestra el resultado de la medición por calorimetría de barrido diferencial (DSC) de una composición de ligante (resina) producida por medio del uso de lignina alcalinizada de acuerdo con la presente invención; y
La Fig. 3 muestra el resultado de la medición por DSC de una composición de ligante (resina) producida por medio del uso de lignina tratada de acuerdo con el ejemplo comparativo 1.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para aumentar la reactividad de lignina, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

a) formar, bajo calentamiento a una temperatura de 30-70 ºC, una dispersión acuosa que comprende álcali y lignina, en la que el álcali comprende un hidróxido de un metal alcalino; y
b) calentar la dispersión formada en la etapa a) a una temperatura de 50-95 ºC para producir lignina alcalinizada.

Un inconveniente de los diferentes procedimientos para separar o aislar lignina de por ejemplo biomasa es que la lignina se condensa durante el procedimiento debido al entorno de bajo pH usado. De este modo, la lignina separada tiene una reactividad bastante baja y naturaleza heterogénea, que afecta a las reacciones con otros componentes de reaccionantes por ejemplo durante la producción de una composición de ligante. La baja reactividad de lignina ha sido unos de los motivos que evitan un nivel de sustitución elevado por ejemplo de fenol sintético por lignina de base biológica en las composiciones de ligante. Se ha reconocido que las propiedades de las composiciones de ligante actualmente disponibles, en las que hasta un 50-60 % del fenol sintético se ha sustituido por lignina, no son aceptables por ejemplo para aplicaciones de pegado. Por ejemplo, la resistencia de las juntas pegadas no alcanza el nivel deseado.

Sorprendentemente, los inventores han encontrado que la reactividad de lignina se puede aumentar por medio del procedimiento de la presente invención y además que se puede lograr una sustitución elevada por ejemplo del nivel de fenol sintético en las composiciones de ligante cuando se usa este tipo de lignina activada durante la producción de la composición de ligante.

La expresión "lignina que tiene mayor reactividad" debería comprenderse en la presente memoria descriptiva, a menos que se afirme lo contrario, como que hace referencia a lignina, que se ha tratado por medio del procedimiento de acuerdo con la presente invención. El tratamiento de lignina con el procedimiento de acuerdo con la presente invención activa la lignina, haciéndola más apropiada para su uso en aplicaciones posteriores. De este modo, la reactividad de lignina aumenta en comparación con lignina que no ha sido tratada por medio del procedimiento de acuerdo con la presente invención.

En la presente memoria descriptiva, a menos que se afirme lo contrario, la expresión "lignina" debería comprenderse como cualquier lignina apropiada a usar en la presente invención.

La lignina puede incluir esencialmente lignina pura así como derivados de lignina y modificaciones de lignina.

Por la expresión "lignina esencialmente pura" debería entenderse al menos un 90 % de lignina pura, preferentemente al menos un 95 % de lignina pura. En una realización de la presente invención la lignina esencialmente pura comprende como máximo un 10 %, preferentemente como máximo un 5 % de otros componentes. Se pueden mencionar los extractos y carbohidratos tales como hemicelulosas como ejemplos de dichos otros componentes.

En una realización de la presente invención, la lignina a tratar por medio del procedimiento de acuerdo con la presente invención está seleccionada entre un grupo que consiste en lignina kraft, lignina procedente de biomasa, lignina procedente de procedimientos de pasta de papel, lignina procedente de un procedimiento de sosa, lignina procedente de un procedimiento de pasta de papel con disolvente orgánico y sus combinaciones.

Los diferentes componentes de la lignina pueden tener diferentes propiedades, por ejemplo, peso molecular, masa molar, polidispersidad, hemicelulosa y contenidos de extractos. En una realización de la presente invención, la lignina incluye agua pero no disolvente.

Por "lignina kraft" se entiende en la presente memoria descriptiva, al menos que se afirme lo contrario, lignina que se origina a partir de un licor negro kraft. El licor negro es una solución acuosa alcalina de residuos de lignina, hemicelulosa y sustancias químicas inorgánicas usadas en un procedimiento de pasta papelera kraft. El licor negro procedente del procedimiento de pasta papelera comprende componentes que se originan a partir de diferentes especies de madera blanda y madera dura en diversas proporciones. La lignina se puede separar a partir del licor negro por medio de técnicas diferentes que incluyen, por ejemplo, precipitación y filtración. Normalmente, la lignina comienza a precipitar a valores de pH por debajo de 11-12. Se pueden usar diferentes valores de pH con el fin de precipitar fracciones de lignina con diferentes propiedades. Estas fracciones de lignina difieren unas de otras en la distribución de peso molecular, por ejemplo Pm y Mn, polidispersidad, hemicelulosa y contenido de extractos. La

masa molar de la lignina precipitada a un valor de pH elevado es mayor que la masa molar de la lignina precipitada a un valor de pH más bajo. Además, la distribución de peso molecular de la fracción de lignina precipitada a un valor de pH inferior es más amplia que la fracción de lignina precipitada a un valor de pH más elevado. De este modo, las propiedades de la lignina se pueden variar dependiendo del uso final de la aplicación de pegado.

La lignina precipitada se puede purificar a partir de impurezas inorgánicas, hemicelulosa y extractos de madera usando etapas de lavado ácido. La purificación posterior se puede lograr por medio de filtración.

En una realización de la presente invención el contenido de materia seca de la lignina se encuentra por debajo de un 98 %, preferentemente un 40-80 % y más preferentemente un 50-70 %.

En una realización de la presente invención la lignina se separa de la biomasa pura. El procedimiento de separación puede comenzar con la licuación de la biomasa con un álcali fuerte seguido de un procedimiento de neutralización. Tras el tratamiento con álcali, se puede precipitar la lignina de manera similar a como se ha presentado con anterioridad. En una realización de la presente invención la separación de lignina de biomasa comprende una etapa de tratamiento con enzimas. El tratamiento con enzimas modifica la lignina para la extracción a partir de biomasa. La lignina separada a partir de biomasa pura no contiene azufre y, de este modo, resulta apreciada en el procesado posterior.

El álcali comprende un hidróxido de metal alcalino. En una realización de la presente invención el álcali está seleccionado entre un grupo que consiste en hidróxido sódico, hidróxido potásico y sus mezclas. En una realización de la presente invención, el álcali es hidróxido sódico.

En una realización de la presente invención, la concentración de álcali es de un 5-50 % en peso, y preferentemente de un 10-25 % en peso, basada en el peso total de la dispersión en la etapa a).

En una realización de la presente invención la concentración de lignina de la etapa a) es de un 10-50 % en peso, preferentemente de un 20-50 % en peso, y más preferentemente de un 20-45 % en peso, basado en el peso total de la dispersión de la etapa a).

En una realización de la presente invención, la temperatura de la etapa a) es preferentemente de 50-65 ºC.

En una realización de la presente invención, la temperatura de la etapa b) es preferentemente de 60-75 ºC.

En una realización de la presente invención, la etapa b) se lleva a cabo durante 15 minutos - 24 horas, preferentemente durante no más de 5 horas, y más preferentemente durante 0,5-1,5 horas.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención, y especialmente las etapas de alcalinización a) y b), tiene como resultado la activación de la lignina. Como se ha comentado anteriormente, la lignina se condensa durante los procedimientos de aislamiento ácido o separación. Sin limitar la invención a teoría específica alguna sobre por qué la alcalinización de lignina tiene como resultado la formación de una lignina más reactiva, se considera que la alcalinización abre la estructura macromolecular de la lignina de manera que se eliminan los impedimentos estéricos que normalmente deshabilitan los grupos reactivos de las estructuras de lignina. La alcalinización también puede adicionar grupos cargados a la macromolécula de lignina. La ventaja de usar lignina alcalinizada, por ejemplo, para producir una composición de ligante es que el comportamiento de compatibilidad y de reacción es mucho mejor que en un caso normal, en el que se ha usado lignina no tratada en la etapa de calentamiento o polimerización.

En una realización de la presente invención el procedimiento comprende, antes de la etapa a), la etapa i) de hacer reaccionar lignina con un compuesto seleccionado entre la clase de fenoles. En una realización de la presente invención el compuesto está seleccionado entre el grupo que consiste en fenol, cresol, resorcinol y sus combinaciones. En una realización de la presente invención el compuesto es fenol. Permitiendo que la parte alifática de la lignina reaccione por ejemplo con fenol se aumenta el número de grupos-OH fenólicos ligados a la parte alifática de la lignina. A medida que aumenta el número de grupos-OH aumenta la reactividad de la lignina por ejemplo durante la etapa de calentamiento de un procedimiento de producción de ligante con los otros componentes de reaccionantes. La ventaja de alcalinizar lignina fenolada es que además de tener nuevos grupos-OH fenólicos ligados a la lignina, la estructura de la lignina se abre como se ha comentado con anterioridad. La mayor reactividad de la lignina tiene la ventaja de permitir la sustitución de una cantidad mayor de reaccionantes sintéticos tales como fenol por lignina de base biológica en la composición de ligante final.

En una realización de la presente invención, la etapa i) se lleva a cabo a una temperatura de 100-140 ºC durante 1-3 horas en presencia de un catalizador. En una realización de la presente invención, el catalizador usado en la etapa i) es un ácido, preferentemente ácido sulfúrico (H_2SO_4).

En una realización de la presente invención el procedimiento comprende, tras la etapa b), la etapa ii) de adición de un aldehído, un derivado de un aldehído, o una de sus combinaciones, a la dispersión formada en la etapa b). En una realización de la presente invención, el derivado del aldehído es paraformaldehído.

En una realización de la presente invención, se hace reaccionar lignina alcalinizada con un aldehído aromático, o

glioxal. En una realización de la presente invención, el aldehído aromático es aldehído furfurílico. En una realización de la presente invención el aldehído es formaldehído.

En una realización de la presente invención, se hace reaccionar lignina alcalinizada con un aldehído, por ejemplo, formaldehído, con el fin de formar lignina hidroximetilada. El hecho de permitir que la lignina alcalinizada reaccione por ejemplo con formaldehído aumenta de manera adicional la reactividad de la lignina a medida que aumentan los grupos hidroximetilo, grupos que reaccionan fácilmente con otros componentes de reaccionantes durante, por ejemplo, la etapa de calentamiento de la resina.

En una realización de la presente invención, en la etapa ii), la relación en peso de aldehído con respecto a lignina en la dispersión procedente de la etapa b) es de 0,2-0,7 y preferentemente de 0,3-0,6.

La presente invención además está relacionada con lignina que se puede obtener por medio del procedimiento de la presente invención. En una realización de la presente invención, la lignina que se puede obtener por medio del procedimiento de la presente invención puede ser lignina, que se ha sometido a alcalinización; a fenolación y alcalinización; a alcalinización y hidroximetilación; o a fenolación, alcalinización e hidroximetilación.

La presente invención además se refiere a un procedimiento de producción de una composición de ligante, en la que el procedimiento comprende las etapas de:

(iii) calentar una composición acuosa que comprende componentes de reaccionante incluyendo lignina tratada de acuerdo con la presente invención, una sustancia polimerizable y un agente de reticulación en presencia de un catalizador a una temperatura de 60-95 ºC para polimerizar los componentes de reaccionante hasta que se forme una composición de ligante con un valor de viscosidad predeterminado.

En una realización de la presente invención la lignina usada en el procedimiento de producción de una composición de ligante es lignina que se ha sometido a alcalinización de acuerdo con la presente invención. En una realización de la presente invención, la lignina usada en el procedimiento de producción de una composición de ligante es lignina que se sometido a fenolación y alcalinización de acuerdo con la presente invención. En una realización de la presente invención, la lignina usada en el procedimiento de producción de una composición de ligante es lignina que se ha sometido a alcalinización e hidroximetilación de acuerdo con la presente invención. En una realización de la presente invención la lignina usada en el procedimiento de producción de una composición de ligante es lignina que se ha sometido a fenolación, alcalinización e hidroximetilación de acuerdo con la presente invención.

En una realización de la presente invención, el valor de viscosidad predeterminado de la composición final de ligante es de al menos 40 cP, preferentemente al menos 50 cP, y más preferentemente al menos 80 cP. En una realización de la presente invención, el valor predeterminado de viscosidad de la composición final de ligante es de al menos 40 pero no más de 250 cP, preferentemente al menos 50 cP pero no más de 150 cP, y más preferentemente al menos 80 pero no más de 120 cP.

En una realización de la presente invención, el valor de viscosidad predeterminado de la composición final de ligante es de al menos 250 cP, preferentemente al menos 300 cP, y más preferentemente al menos 500 cP. En una realización de la presente invención, el valor de viscosidad predeterminado de la composición final de ligante es de al menos 250 cP pero no más de 1500 cP, preferentemente al menos 300 cP pero no más de 1200 cP y más preferentemente de 500 pero no más de 1000 cP. La viscosidad se mide a 25 ºC usando un viscosímetro rotatorio. El valor de viscosidad predeterminado de la composición final de ligante puede variar dependiendo de la aplicación específica en la que se vaya a usar la composición de ligante.

El orden preciso de combinación y/o adición de los componentes necesario para la producción de la composición de ligante puede variar dependiendo por ejemplo de las propiedades requeridas de la composición de ligante formada. La elección de la secuencia de combinación y/o adición de los componentes requeridos se encuentra dentro del conocimiento de la persona experta. La cantidad precisa de los componentes usados para producir la composición de ligante puede variar y la elección de las cantidades de los diferentes componentes se encuentra dentro del conocimiento de la persona experta basándose en la presente memoria descriptiva. La temperatura se puede controlar durante la producción de la composición de ligante por medio de enfriamiento y/o calentamiento de la composición.

La naturaleza esencial del procedimiento de producción de ligante es que se permite que los componentes de reaccionante, por ejemplo, la lignina tratada de acuerdo con la presente invención, el agente de reticulación y la sustancia polimerizable, reaccionen unos con otros en un entorno acuoso en presencia de un catalizador y bajo calentamiento de manera que los componentes de reaccionante se sintetizan realmente juntos y no físicamente mezclados.

Sorprendentemente, el procedimiento de la presente invención tiene como resultado una composición de ligante más respetuosa con el medio ambiente ya que en el procedimiento de producción del ligante la lignina polimérica natural, que es un polímero fenólico, ha sustituido al menos parte de la sustancia de fenol sintética que normalmente se usa en la producción de composiciones fenólicas tales como resina de fenol y formaldehído. Sin limitar la invención a teoría específica alguna sobre por qué el procedimiento de la presente invención tiene como resultado la

ventaja anteriormente mencionada, se considera que la idoneidad de sustituir al menos parte, por ejemplo, del fenol por lignina se debe al hecho de que lignina, cuya reactividad ha aumentado por medio del procedimiento de la presente invención, reacciona eficazmente con un aldehído, tal como formaldehído, de manera bastante similar a fenol.

En una realización de la presente invención, la composición acuosa además comprende tanino como componente de reaccionante.

En una realización de la presente invención el tanino usado se origina a partir de cualesquiera especies de madera. El tanino se puede originar por ejemplo a partir de corteza o duramen. Árbol de quebracho, árbol de haya y árbol de acacia se presentan como ejemplos de posibles fuentes de tanino. En una realización de la presente invención el tanino usado se origina a partir de corteza de madera blanda. En una realización de la presente invención, el tanino se separa de la corteza de madera blanda de unidades de descorterzado en aserraderos o molinos de pasta papelera. El procedimiento de separación se puede combinar con un procedimiento de extracción con etanol, un procedimiento de extracción con agua caliente, un procedimiento de extracción con vapor caliente o un procedimiento de extracción con etanol y agua a partir de corteza de madera blanda. En una realización de la presente invención el tanino es tanino condensado. El tanino condensado tiene un elevado contenido seco y, por tanto, resulta apropiado para su uso en la presente invención. El contenido de materia seca de tanino condensado puede variar entre un 40-100 % y, de manera apropiada, es de un 60-90 % y preferentemente es de un 70-80 %. El tanino con dicho contenido de materia seca se puede dispersar de forma fácil, de modo que logra una reactividad buena con los otros componentes de reaccionantes. El tanino también puede ser tanino apto para hidrolizado.

En una realización de la presente invención la etapa (iii) comprende calentar la composición preferentemente a una temperatura de 65-90 ºC, y más preferentemente a una temperatura de 75-85 ºC.

En una realización de la presente invención, el agente de reticulación está seleccionado entre el grupo que consiste en un aldehído, un derivado de un aldehído, un compuesto que forma aldehído y sus combinaciones. En una realización de la presente invención, el derivado de aldehído es hexametilentetramina, paraformaldehído o trioxano. En una realización de la presente invención el derivado de aldehído es hexametilentetramina, paraformaldehído o trioxano. En una realización de la presente invención, el agente de reticulación está seleccionado entre el grupo que consiste en un aldehído aromático, glioxal, alcohol furfurílico, caprolactama y compuestos de glicol. El aldehído puede ser formaldehído. El aldehído aromático puede ser aldehído furfurílico. En una realización de la presente invención, el agente de reticulación es un agente de reticulación de base biológica. En una realización de la presente invención el agente de reticulación es un aldehído, y preferentemente formaldehído.

En una realización de la presente invención la sustancia polimerizable está seleccionada entre el grupo que consiste en fenol, cresol, resorcinol y sus combinaciones. En una realización de la presente invención, la sustancia polimerizable es fenol. En una realización de la presente invención la sustancia polimerizable está seleccionada entre el grupo formado por hidroxifenoles de base biológica y sus derivados. En una realización de la presente invención, la sustancia polimerizable es una sustancia polimerizable de base biológica. En una realización de la presente invención la sustancia polimerizable está seleccionada entre el grupo que consiste en lignina y tanino.

En una realización de la presente invención el catalizador de la etapa iii) comprende una sal o un hidróxido de un metal alcalino. En una realización de la presente invención, el catalizador de la etapa iii) está seleccionado entre el grupo que consiste en hidróxido sódico, hidróxido potásico, ácidos y una de sus mezclas. En una realización de la presente invención, el catalizador de la etapa iii) es hidróxido sódico.

En una realización de la presente invención la relación entre las cantidades de lignina, catalizador/disolvente, sustancia polimerizable y agente de reticulación, basada en sus contenidos en seco, usada para la producción de la composición de ligante es la siguiente: un 18-70 % en peso, preferentemente un 26-45 % en peso de agente de reticulación y catalizador/disolvente, y un 82-30 % en peso, preferentemente un 74-55 % en peso, de sustancia polimerizable y lignina.

La presente invención además se refiere a una composición de ligante que se puede obtener por medio del procedimiento de la presente invención.

La presente invención además se refiere a una composición adhesiva que comprende una composición de ligante de acuerdo con la presente invención. La composición adhesiva puede comprender además uno o más componentes adhesivos seleccionados entre el grupo que consiste en ligantes, expansores, aditivos, catalizadores y cargas. Un ligante es una sustancia, que es principalmente responsable de crear el polímero en desarrollo y de reticulación y, de este modo, contribuir al curado de sistemas poliméricos. Un expansor es una sustancia que ayuda al ligante a ajustar las propiedades físicas por ejemplo por medio de fijación de humedad. El aditivo puede ser un polímero o un compuesto inorgánico que contribuye en propiedades tales como relleno, suavizado, reducción de costes, fijación de humedad, aumento de rigidez y aumento de flexibilidad. El catalizador es una sustancia que normalmente estimula y ajusta la velocidad de curado. Por "sustancia" se entiende un compuesto o una composición en la presente memoria. La composición de ligante de la presente memoria puede servir como ligante, expansor, aditivo, catalizador y/o carga en la composición adhesiva.

La presente invención además se refiere al uso de la composición de ligante en una aplicación de impregnación, como revestimiento, para el fortalecimiento de plásticos, para producir una pieza moldeada comprimida, un moldeo, un laminado o una laca o para pegar un producto de madera. La composición de ligante de la presente invención se puede usar de forma adicional para pegar combinaciones de plástico y madera.

La presente invención además se refiere al uso de la composición adhesiva de la presente invención para pegar un producto de madera.

En una realización de la presente invención, el producto de madera está seleccionado entre el grupo que consiste en un cartón-madera, una chapa de madera o un listón de madera.

En una realización de la presente invención, una estructura compuesta en forma de capas puede estar formada por dos o más capas que incluyen al menos una chapa de madera, en la que las capas están dispuestas una encima de otra y se combinan por medio de pegado con la composición de ligante de acuerdo con la presente invención y/o la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención. En la presente memoria descriptiva, a menos que se afirme lo contrario, la expresión "chapa de madera" se usa para hacer referencia a una chapa de madera que puede estar formada por cualquier material, por ejemplo, material basado en madera, material de fibra o material compuesto.

En este contexto, el espesor del contrachapado puede variar. Normalmente, el espesor del contrachapado está por debajo de 3 mm.

En una realización de la presente invención, la estructura compuesta en forma de capas está seleccionada entre el grupo que consiste en un producto de panel de madera, un producto de contrachapado, un producto compuesto y un producto de panel prensado. La estructura compuesta en forma de capas puede estar formada por un número de capas, preferentemente capas de contrachapado, en el que las capas se disponen una sobre la otra y se pegan juntas.

Las realizaciones de la invención descritas anteriormente se pueden usar en cualquier combinación de una con otra. Se pueden combinar diversas realizaciones para formar una realización adicional de la invención. Un procedimiento, composición o uso, a los cuales se refiere la invención, puede comprender al menos una de las realizaciones de la invención descrita con anterioridad.

Una ventaja del procedimiento descrito de acuerdo con la presente invención es que la reactividad de la lignina, por ejemplo, separada de la biomasa se puede aumentar de forma marcada y también se puede disminuir la naturaleza heterogénea de la lignina.

Una ventaja de la presente invención es que se puede aumentar la reactividad de la lignina por medio del procedimiento, y especialmente la etapa de alcalinización, de acuerdo con la presente invención. La lignina tratada con el procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene un número mayor de grupos reactivos a lo largo de la estructura de lignina en comparación con la lignina no tratada.

Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la presente invención es que por medio del uso de lignina, cuya reactividad se ha aumentado por medio del procedimiento de la presente invención, se obtiene una composición de ligante más respetuosa con el medio ambiente como componente de reaccionante durante la producción de una composición de ligante. Sorprendentemente, se ha descubierto que cuando se usa este tipo de lignina como componente de reaccionante, se puede disminuir de forma marcada la cantidad de sustancia polimerizable, tal como sustancia de fenol sintética, por ejemplo fenol, durante el procedimiento de producción del ligante. Dado que el fenol es un compuesto sintético y la lignina es un polímero natural, resulta ventajosa la posibilidad de minimizar la cantidad de fenol presente en la composición final de ligante.

Una ventaja de la presente invención es que por medio del uso de lignina que tiene mayor actividad en comparación con la lignina no tratada, las propiedades de la composición final de ligante son más favorables para aplicaciones de pegado. La lignina tratada con el procedimiento de acuerdo con la presente invención mejora el curado, la adhesión y el rendimiento de resistencia frente a la tracción de la composición de ligante. Una ventaja de la presente invención es que el rendimiento de pegado de la composición de ligante o la composición adhesiva producida es apropiado para el uso de la composición, por ejemplo, en aplicaciones exteriores.

Una ventaja es que cuando se usa lignina, que tiene una reactividad más elevada de lo normal, la lignina no tratada tiene como resultado una compatibilidad incluso mejor y un comportamiento de reacción del procedimiento de producción de ligante de acuerdo con la presente invención.

Ejemplos

Ahora se hace referencia con detalle a las realizaciones de la presente invención, un ejemplo de las cuales se ilustra en el dibujo adjunto.

La siguiente descripción desvela algunas realizaciones de la invención con tal detalle que una persona experta en la técnica es capaz de utilizar la invención basada en la divulgación. No todas las etapas de las realizaciones se comentan con detalle, ya que muchas de las etapas resultarán obvias para la persona experta en la técnica basada en la presente memoria descriptiva.

La Figura 1 ilustra un procedimiento de acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención para aumentar la reactividad de la lignina y el uso posterior de la misma.

La Fig. 1 presenta combinaciones diferentes de etapas de tratamiento, que se pueden usar para aumentar la reactividad de la lignina. La Fig. 1 ilustra la etapa de fenolación i), las etapas de alcalinización a) y b) y la etapa de hidroximetilación ii) y sus combinaciones para el tratamiento de lignina. La lignina que tiene mayor reactividad en comparación con la lignina no tratada se puede usar de forma adicional en la síntesis de una composición de ligante, etapa iii) de la Fig. 1, o se puede usar para cualquier otra aplicación como se ilustra en la Fig. 1.

Antes de cualesquiera etapas de tratamiento, se escoge la fuente de lignina. Tal y como se ha presentado anteriormente, la lignina se puede seleccionar entre lignina kraft, lignina procedente de biomasa, lignina procedente de un procedimiento de pasta papelera alcalina, lignina procedente de un procedimiento de sosa, lignina procedente de un procedimiento de pasta papelera con disolvente orgánico y sus combinaciones. También se escogen los otros componentes y sus cantidades a usar en el procedimiento de acuerdo con la presente invención. Si fuese necesario, los componentes usados en el procedimiento de la Fig. 1 se pueden pretratar para que resulten apropiados para los procedimientos de tratamiento de lignina.

Siguiendo las diversas preparaciones y pretratamientos, en una de las realizaciones de la presente invención mostrada en la Fig. 1, se lleva a cabo la etapa i). La etapa i) comprende hacer reaccionar lignina con un compuesto seleccionado entre la clase de fenoles en presencia de un catalizador. Como resultado de la etapa i) de fenolación, se unen los grupos-OH fenólicos reactivos a la parte alifática de la lignina.

Tras la etapa i), se lleva a cabo la etapa a). Alternativamente, la lignina se puede tratar directamente de acuerdo con la etapa a) sin tratarla primero de acuerdo con la etapa i) como se ilustra en la Fig. 1.

La etapa a) comprende formar una dispersión acuosa que comprende álcali y lignina con calentamiento. El álcali comprende un hidróxido de un metal alcalino. La etapa b) se lleva a cabo por medio de calentamiento de la dispersión formada a una temperatura de 50-95 ºC. La etapa a) y la etapa b) tienen como resultado la activación de la lignina a través de alcalinización.
Tras la etapa b) se puede introducir la fracción de lignina sometida a alcalinización en la etapa de calentamiento del procedimiento de producción de la composición de ligante, durante la cual la lignina se polimeriza con los otros componentes de reaccionantes usados en el procedimiento de producción de la composición de ligante (etapa iii) de la Fig. 1).

Alternativamente, la lignina sometida a alcalinización de la etapa b) se puede hacer reaccionar de manera adicional con un aldehído en la etapa ii) antes de introducirla en la síntesis de la composición de ligante. La etapa ii) se lleva a cabo por medio de la adición por ejemplo de formaldehído a la dispersión de lignina sometida a alcalinización de la etapa b), lo cual tiene como resultado la formación de un producto hidroximetilado.

Como resultado de la etapa iii) se produce una composición de ligante que tiene propiedades deseadas y especialmente que es para la mayoría de las partes basadas en los componentes de origen biológico. Esta composición de ligante se puede usar como tal para pegar aplicaciones o se puede procesar de forma adicional con otros componentes adhesivos para producir una composición adhesiva.

Como se ha presentado anteriormente, además de usar la lignina sometida a alcalinización de la etapa b) o la lignina hidroximetilada de la etapa ii) en un procedimiento de producción de una composición de ligante, se puede usar la lignina sometida a alcalinización o la lignina hidroximetilada como tal en cualquier otra aplicación.

Ejemplo 1 - Alcalinización

En el presente ejemplo se aumentó la reactividad de la lignina por medio de alcalinización de la lignina. Se usaron los siguientes componentes y sus cantidades:

	concentración	cantidad (g)
agua		836
NaOH	50 %	584
lignina	75 %	1270

En primer lugar, se mezclaron agua y NaOH y se inició el calentamiento de la mezcla. Después, se dispersó lentamente la lignina en la mezcla de álcali y agua con agitación y se aumentó simultáneamente la temperatura hasta 60 ºC. Cuando se hubo dispersado toda la lignina, se calentó la dispersión a una temperatura de aproximadamente 75 ºC durante 1,5 horas. Como resultado de ello, la lignina se alcalinizó.

La lignina tratada de acuerdo con el Ejemplo 1 se usó posteriormente para producir una composición de ligante. Se mezclaron 38 g de fenol (90 %) con 105 g de lignina sometida a alcalinización, después de la cual se añadieron 79 g de formaldehído (37 %) por etapas. Se usó NaOH como catalizador. Se mantuvo la temperatura por debajo de 75 ºC. Posteriormente, se continuó la agitación a 85-90 ºC hasta que la viscosidad de la composición formada fue de aproximadamente 415 cP (medida a una temperatura de 25 ºC).

Posteriormente, se sometió la composición de ligante formada o resina a mediciones de DSC, y los resultados se muestran en la Fig. 2.

Se formó un ejemplo comparativo 1 por medio del uso de lignina que había sido tratada de la siguiente forma:

Se usaron los siguientes componentes y sus cantidades:

	concentración	cantidad (g)
agua		836
NaOH	50 %	584
lignina	75 %	1270

En primer lugar, se mezclaron agua y NaOH y se inició el calentamiento de la mezcla. Después, se añadió lignina a la mezcla de álcali y agua con agitación y se aumentó simultáneamente la temperatura hasta 95 ºC. Cuando se hubo añadido la lignina, se calentó la mezcla a una temperatura de aproximadamente 90 ºC durante 1 hora.

Se usó lignina procedente del ejemplo comparativo 1 para producir una composición 1 de ligante comparativa de manera similar a lo descrito con anterioridad. También se sometió la composición de ligante comparativa formada a mediciones de DSC.

Los resultados de las mediciones de DSC de la composición 1 de ligante comparativa se presentan en la Fig. 3.

Como se puede observar a partir de la Fig. 2, la composición de ligante formada por medio del uso de lignina sometida alcalinización de acuerdo con la presente invención muestra un único pico distinto. Por el contrario, como se puede observar en la Fig. 3, la composición de ligante comparativa mostró diversos picos.

El pico distinto de la Fig. 2 indica que la lignina sometida a alcalinización ha reaccionado con fenol y formaldehído formando una estructura polimérica uniforme y homogénea. Los diversos picos distintos de la Fig. 3 indican que fenol y formaldehído reaccionan sin una reacción con lignina sometida a alcalinización o únicamente de forma parcialmente conjunta con lignina sometida a alcalinización.

Sin limitar la invención a ninguna teoría específica sobre por qué la alcalinización de lignina de acuerdo con la presente invención se traduce en este resultado ventajoso, se debe considerar que la lignina sometida a alcalinización de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 sigue en su forma original de partículas o se aglomera para dar asociaciones más grandes, de modo que el procedimiento de alcalinización es capaz de afectar únicamente a la superficie de dichas asociaciones o partículas. La alcalinización de lignina de acuerdo con la presente invención tiene como resultado que la lignina se disperse o disuelva bien cuando comienza el procedimiento de alcalinización. Como parte mayor o área de la lignina que se somete a alcalinización, la reactividad de la lignina aumenta en comparación con lignina sometida a alcalinización de acuerdo con el procedimiento del ejemplo comparativo. Dado que la lignina tiene mayor reactividad, reacciona fácilmente con los otros componentes de reaccionantes durante la producción de la composición de ligante.

Ejemplo 2 - Alcalinización, baja temperatura

En este ejemplo, se incrementó la reactividad de lignina por medio de alcalinización de la lignina. Se usaron los siguientes componentes y sus cantidades:

	concentración	cantidad (g)
agua		836
NaOH	50 %	584
lignina	75 %	1270

En primer lugar, se mezclaron agua y NaOH y se inició el calentamiento de la mezcla. Después, se dispersó lentamente la lignina en la mezcla de álcali y agua con agitación y se aumentó simultáneamente la temperatura hasta 60 ºC. Cuando se hubo dispersado toda la lignina, se calentó la dispersión a una temperatura de aproximadamente 60 ºC durante aproximadamente 1 hora. Como resultado de ello, la lignina se alcalinizó.

Ejemplo 3 - Alcalinización, alta temperatura

En este ejemplo, se incrementó la reactividad de lignina por medio de alcalinización de la lignina. Se usaron los siguientes componentes y sus cantidades:

	concentración	cantidad (g)
agua		836
NaOH	50 %	584
lignina	75 %	1270

En primer lugar, se mezclaron agua y NaOH y se inició el calentamiento de la mezcla. Después, se dispersó lentamente la lignina en la mezcla de álcali y agua con agitación y se aumentó simultáneamente la temperatura hasta 60-70 ºC. Cuando se hubo dispersado toda la lignina, se calentó la dispersión a una temperatura de aproximadamente 90-95 ºC durante aproximadamente 1 hora. Como resultado de ello, la lignina se alcalinizó.

Ejemplo 4 - Fenolación en combinación con alcalinización y uso de la lignina tratada para producir una composición de ligante

En este ejemplo se incrementó la reactividad de la lignina por medio de fenolación y alcalinización de la lignina, de modo que posteriormente se usó la lignina tratada para producir una composición de ligante.

En primer lugar, se llevó a cabo la fenolación. Se usaron los siguientes componentes y sus cantidades:

	concentración	cantidad (g)
agua		364
fenol	90 %	381
lignina	98 %	446
H_2SO_4	96 %	9

Se mezclaron agua, fenol y lignina con agitación durante aproximadamente 5-10 minutos, después de lo cual se añadió H_2SO_4. Después, se incrementó lentamente la temperatura hasta 135 ºC durante un período de aproximadamente 3 horas y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente una hora. Después se enfrió la mezcla y el tratamiento concluyó dando como resultado lignina fenolada.

Después se alcalinizó la lignina fenolada. Se mezclaron 430 g de lignina fenolada con 150 g de NaOH al 50 % con calentamiento. Después, se calentó la dispersión a una temperatura de 75 ºC durante aproximadamente 1 hora.

Como resultados de los tratamientos anteriores, se formó lignina fenolada y alcalinizada.

Tras los tratamientos de fenolación y alcalinización, se añadieron 38 g de agua y 38 g de fenol (90 %) a la composición, después de lo cual se añadieron 368 g de formaldehído (39,3 %) por etapas. Se mantuvo la temperatura por debajo de 75 ºC. Posteriormente, se continuó el calentamiento a 85-90 ºC hasta que la viscosidad de la composición formada fue de aproximadamente 415 cp (medida a una temperatura de 25 ºC).

Ejemplo 5 - Alcalinización en combinación con hidroximetilación y uso de la lignina tratada para producir una composición de ligante

En este ejemplo, se incrementó la reactividad de la lignina por medio de alcalinización e hidroximetilación de la lignina, después de lo cual se usó la lignina para producir una composición de ligante. Se usaron los siguientes componentes y sus cantidades:

agua	220 g
NaOH (primera parte, alcalinización) 50 %	146 g
lignina 61 %	752 g
formaldehído (primera parte, hidroximetilación) 39,30 %	514 g
fenol 90 %	510 g
formaldehído (segunda parte, formación de ligante) 39,30 %	566 g
NaOH (segunda parte, formación de ligante) 50 %	146 g
NaOH (tercera parte, formación de ligante) 50 %	146 g

En primer lugar, se mezclaron agua y NaOH y se inició el calentamiento de la mezcla. Después se dispersó lentamente la lignina en la mezcla de álcali y agua con agitación y se incrementó simultáneamente la temperatura hasta aproximadamente 75 ºC. Cuando se hubo dispersado toda la lignina, se calentó la dispersión a aproximadamente 75 ºC durante aproximadamente 1 hora. Como resultado de ello la lignina se alcalinizó. Después se añadió formaldehído a la dispersión y se permitió continuar la reacción durante aproximadamente 1 hora, dando como resultado la hidroximetilación de la lignina.

Se usó la lignina tratada para producir una composición de ligante. Se añadió el fenol a la composición, seguido de la adición de formaldehído y después NaOH. Se continuó el calentamiento de la composición formada, con adición de NaOH, a una temperatura de 70-90 ºC, hasta que la viscosidad de la composición formada fue de aproximadamente 300 cp (medida a una temperatura de 25 ºC).

Ejemplo 7 - Preparación de la composición adhesiva

En este ejemplo, se usó la composición de ligante producida en el Ejemplo 4 para la producción de una composición adhesiva. Se mezcló la composición de ligante con expansores, cargas, catalizadores, aditivos, pudiéndose mencionar como ejemplos de los mismos, por ejemplo, almidón, harina de madera y endurecedor (por ejemplo, tanino o carbonatos), formándose de este modo la composición adhesiva.

Ejemplo 8 - Aplicación de la composición para generar un producto de contrachapado

Se pegaron chapas de madera que tenían un espesor por debajo de 3 mm con la composición de ligante producida en el Ejemplo 5 para generar un contrachapado-7. Los resultados mostraron que el efecto de pegado fue suficientemente bueno para pegar las chapas de madera.

Ejemplo 9 - Aplicación de la composición adhesiva para generar un producto de contrachapado

En este ejemplo se aplicó la composición adhesiva del Ejemplo 7 sobre chapas de madera. Se unieron las chapas de madera por medio de la composición adhesiva para formar un contrachapado. El contenido de materia seca de la composición adhesiva fue entre un 45 y un 55 %. Se prensaron las chapas de madera con la composición adhesiva por medio de una técnica de prensado en caliente a una temperatura entre 120-170 ºC. La composición adhesiva se curó de forma simultánea. Se descubrió que la composición adhesiva de la presente invención fue apropiada para pegar chapas de madera juntas y, de este modo, fabricar contrachapado.

Ejemplo 10 - Aplicación de la composición de ligante para producir laminados

En este ejemplo se usó la composición de ligante tal y como se produjo en el Ejemplo 4 en una aplicación de impregnación. Durante la producción de los laminados se impregnó papel con una solución de alcohol de la composición de ligante, después de lo cual se transfirieron las capas impregnadas al interior de un horno. Se volatilizó el alcohol y se curó parcialmente la composición de ligante. Se dispusieron las capas que comprendían la composición semi-curada una encima de la otra y se secaron por medio de una técnica de prensado en caliente con el fin de formar cartones o laminados más gruesos.

En el procedimiento de producción del ligante presentado en los ejemplos anteriores, se usaron fenol y formaldehído. No obstante, se puede usar igual de bien otra sustancia polimerizable o agente de reticulación en el procedimiento de producción de la composición de ligante, como resultará obvio para la persona experta basada en la presente memoria descriptiva.

Resulta obvio para la persona experta en la técnica que con el avance de la tecnología, se puede implementar la idea básica de la invención de diversas formas. La invención y sus realizaciones, de este modo, no están limitadas a los ejemplos descritos anteriormente; en lugar de ello, pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para aumentar la reactividad de lignina, **caracterizado porque** el procedimiento comprende las siguientes etapas:

a) formar, bajo calentamiento a una temperatura de 30 - 70 ºC, una dispersión acuosa que comprende álcali y lignina, en la que el álcali comprende un hidróxido de un metal alcalino; y
b) calentar la dispersión formada en la etapa a) a una temperatura de 50 - 95 ºC para producir lignina alcalinizada.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizado porque** la concentración de álcali es de 5 - 50 % en peso, basado en el peso total de la dispersión de la etapa a).

3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, **caracterizado porque** la temperatura de la etapa a) es de 50 - 65 ºC.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado porque** la temperatura de la etapa b) es de 60 - 75 ºC.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado porque** el procedimiento comprende, antes de la etapa a), la etapa i) de hacer reaccionar lignina con un compuesto seleccionado entre la clase de fenoles.

6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado porque** el procedimiento comprende, tras la etapa b), la etapa ii) de añadir un aldehído, un derivado de aldehído o una de sus combinaciones a la dispersión formada en la etapa b).

7. Lignina que se puede obtener por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

8. Un procedimiento de producción de una composición de ligante, **caracterizado porque** el procedimiento comprende la etapa de:

(iii) cocción de una composición acuosa que comprende componentes de reaccionante incluyendo lignina que se puede obtener por medio del procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, una sustancia polimerizable y un agente de reticulación en presencia de un catalizador a una temperatura de 60 - 95 ºC, para polimerizar los componentes de reaccionante hasta que se forme una composición de ligante con un valor de viscosidad pre-determinado.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, **caracterizado porque** la etapa (iii) comprende la cocción de la composición a una temperatura de 65 - 90 ºC.

10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 8-9, **caracterizado porque** el agente de reticulación es un aldehído.

11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, **caracterizado porque** la sustancia polimerizable está seleccionada entre un grupo que consiste en fenol, cresol, resorcinol y sus combinaciones.

12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 8-11, **caracterizado porque** el catalizador está seleccionado entre un grupo que consiste en hidróxido sódico, hidróxido potásico y cualquiera de sus mezclas.

13. Una composición de ligante que se puede obtener por medio del procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 8-12.

14. Una composición adhesiva que comprende la composición de ligante de la reivindicación 13.

15. El uso de la composición de ligante de la reivindicación 13 en una aplicación de impregnación, como revestimiento, para fortalecimiento de plásticos, para producir una pieza moldeada comprimida, un laminado o una laca, o para pegar un producto de madera.

16. El uso de la composición adhesiva de la reivindicación 14 para pegar un producto de madera.

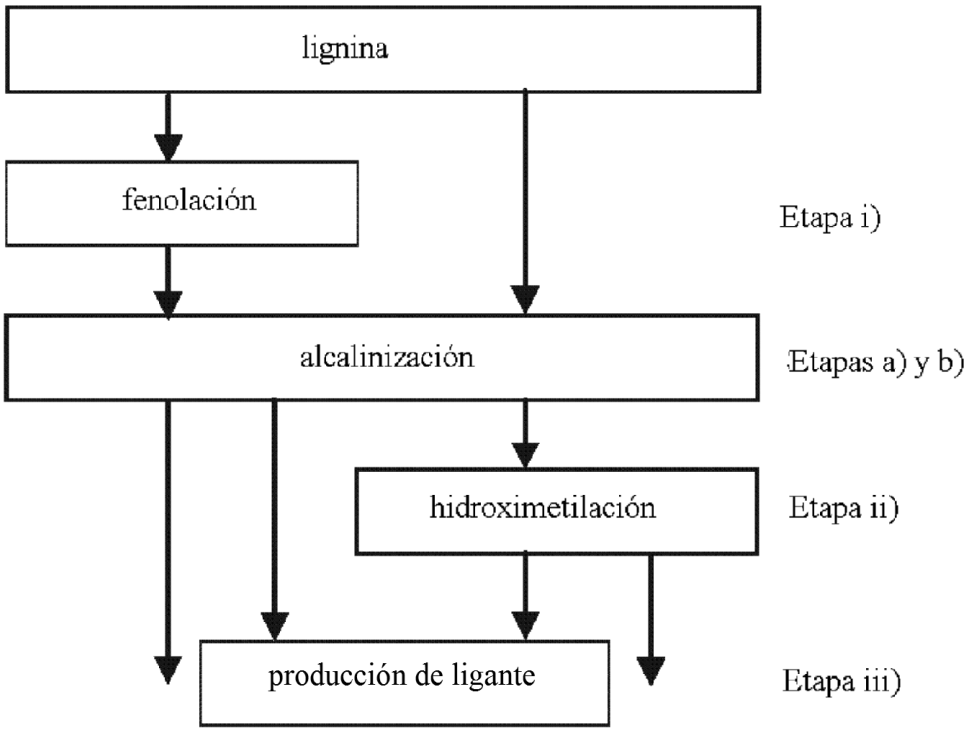
lignina
fenolación
Etapa i)
alcalinización
Etapas a) y b)
hidroximetilación
Etapa ii)
producción de ligante
Etapa iii)

Fig. 1

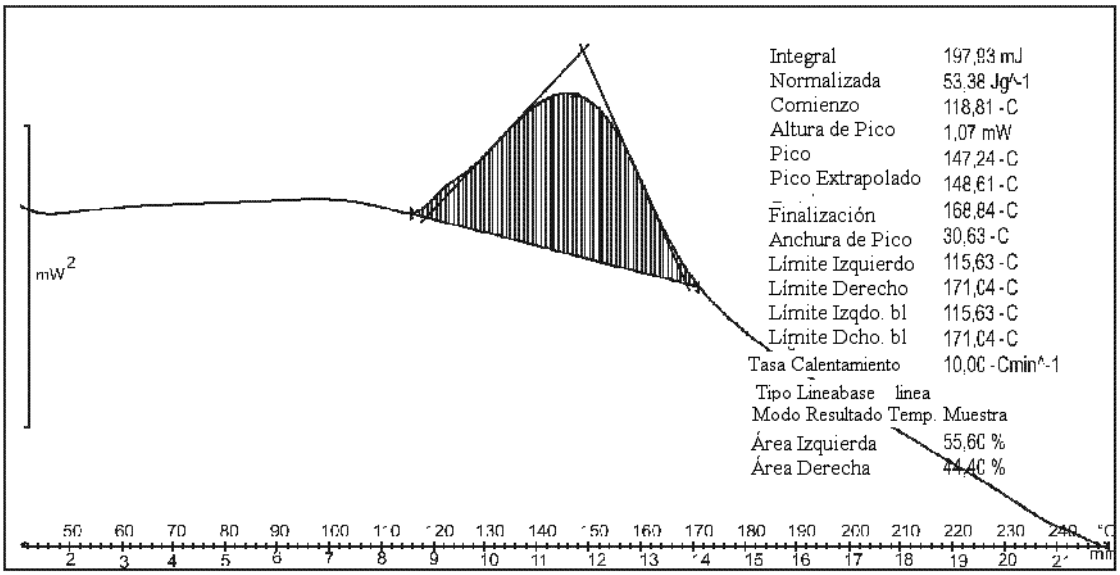
Integral 197,93 mJ
Normalizada 53,38 Jg^-1
Comienzo 118,81 °C
Altura de Pico 1,07 mW
Pico 147,24 °C
Pico Extrapolado 148,61 °C
Finalización 168,84 °C
Anchura de Pico 30,63 °C
Límite Izquierdo 115,63 °C
Límite Derecho 171,04 °C
Límite Izqdo. bl 115,63 °C
Límite Dcho. bl 171,04 °C
Tasa Calentamiento 10,00 °Cmin^-1
Tipo Lineabase linea
Modo Resultado Temp. Muestra
Área Izquierda 55,60 %
Área Derecha 44,40 %
mW
°C
min

Fig. 2

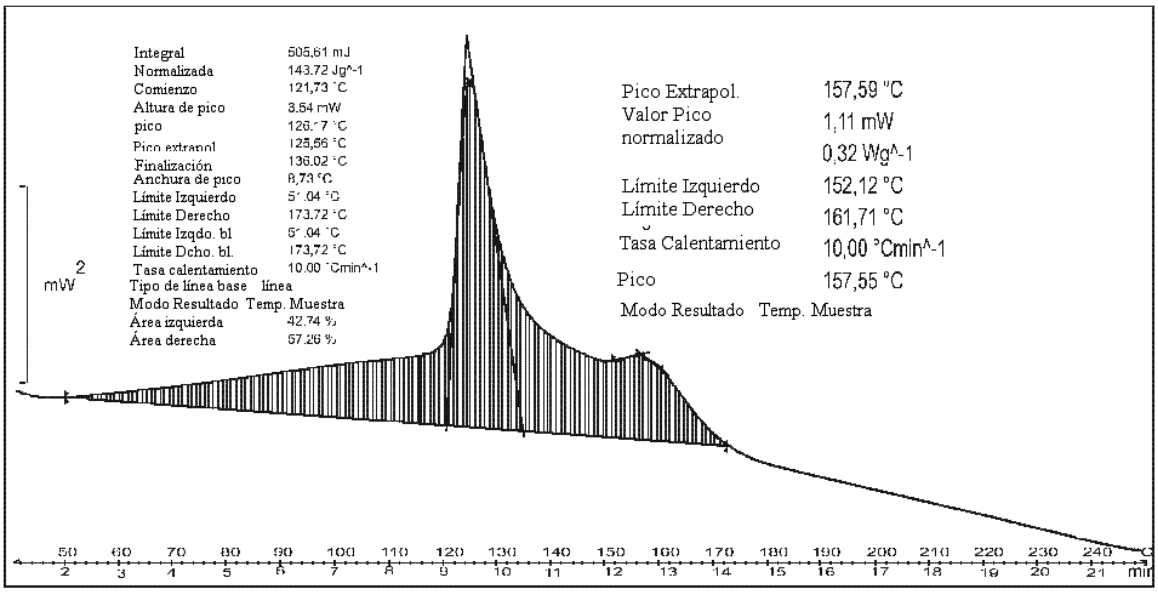
Integral 505,61 mJ
Normalizada 143,72 Jg^-1
Comienzo 121,73 °C
Altura de pico 3,54 mW
pico 126,17 °C
Pico extrapol 125,56 °C
Finalización 136,02 °C
Anchura de pico 8,73 °C
Límite Izquierdo 51,04 °C
Límite Derecho 173,72 °C
Límite Izqdo. bl 51,04 °C
Límite Dcho. bl. 173,72 °C
Tasa calentamiento 10,00 °Cmin^-1
Tipo de línea base línea
Modo Resultado Temp. Muestra
Área izquierda 42,74 %
Área derecha 57,26 %
Pico Extrapol. 157,59 °C
Valor Pico normalizado 1,11 mW
0,32 Wg^-1
Límite Izquierdo 152,12 °C
Límite Derecho 161,71 °C
Tasa Calentamiento 10,00 °Cmin^-1
Pico 157,55 °C
Modo Resultado Temp. Muestra
mW
°C
min

Fig. 3