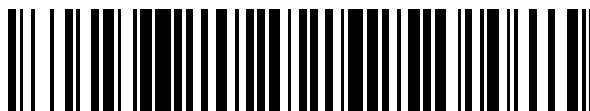


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 004**

51 Int. Cl.:

C08G 12/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2014** E 14178524 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016** EP 2835388

54 Título: **Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto**

30 Prioridad:

06.08.2013 EP 13179363

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

30.06.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**FINKENAUER, MICHAEL;
FUCHS, EVELYN;
LUNKWITZ, RALPH;
REESE, OLIVER;
ROSCHMANN, KONRAD;
SCHMIDT, MICHAEL;
REIF, MARTIN y
WEINKÖTZ, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 621 004 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación discontinua o continua de soluciones de aminoplasto a partir de formaldehído y de formadores de aminoplasto en una cascada de tanques con agitación que tiene al menos tres tanques con agitación en condiciones especiales en el primero y el segundo tanques.

10 Del documento DE-A-21 09 754 se conoce un procedimiento para la preparación continua de soluciones de aminoplasto a partir de formaldehído y formadores de aminoplasto, principalmente urea, en al menos tres tanques con agitación, conectados en serie a temperatura elevada y modificando varias veces la relación molar de los componentes de reacción entre sí. La mezcla del catalizador consiste aquí en amina y ácido y se introduce al primer tanque de reacción donde se establece una temperatura aproximada de 95 °C. En este procedimiento es importante que en el siguiente tanque respectivo prevalezca un valor de pH ostensiblemente más bajo que en el tanque con agitación precedente con el fin de establecer de esta manera velocidades uniformes de reticulación que sean abruptamente más altas de tanque a tanque. Estos incrementos abruptos de la velocidad de condensación hacen difícil detener la reacción a un grado definido de condensación; principalmente cuando se desean masas moleculares más altas como medida para un grado más alto de condensación, existe el riesgo de la polimerización completa dentro del reactor, lo cual implica una caída de la producción y un esfuerzo grande en la purificación.

15 El objetivo fundamental de la presente invención consiste en remediar las desventajas mencionadas antes, principalmente encontrar un procedimiento continuo con el cual pueden prepararse soluciones de aminoplastos con grados superiores de aminoplastos de manera controlada y una calidad constante.

20 Por consiguiente, se ha encontrado un nuevo y mejorado procedimiento para la preparación continua de soluciones de aminoplasto mediante la condensación discontinua o continua, preferiblemente continua, de formadores de aminoplasto con formaldehído en una cascada de tanques con agitación, conectados en serie, con al menos tres dispositivos de tanque con agitación A, B y C, el cual se caracteriza porque se hace reaccionar

25 a) en el dispositivo A una mezcla que contiene formaldehído y urea en la proporción molar de 2,3:1 a 2,9:1 y agua a un valor de pH de 6 a 8, ajustado por medio de una base, a una temperatura de 80 a 85°C, en cuyo caso el dispositivo A se compone de uno o de varios, es decir de uno a diez, preferiblemente de uno a cinco, de modo particularmente preferible de uno a tres, principalmente de uno a dos tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, de modo muy particularmente preferido de un tanque con agitación,

30 b) en el dispositivo B, a una proporción molar de formaldehído a urea de 1,9:1 a 2,6:1, en cuyo caso el dispositivo B se compone de uno o varios tanques con agitación en el cual se disminuye la proporción molar de formaldehído a urea opcionalmente añadiendo más urea por etapas hasta un mínimo de 1,9:1, a un valor de pH de 3,5 a 5,5, el cual se mantiene casi constante, a una temperatura de 100 a 105°C y un tiempo medio de residencia de 10 a 90 minutos en todo el dispositivo B,

35 c) en el dispositivo C a una temperatura de 90 a 100°C se eleva el valor de pH a al menos 5,9 y la proporción molar de formaldehído a urea se disminuye a 1,7:1 a 1,4:1, y el dispositivo C se compone de uno o de varios tanques con agitación y

d) adicionando urea a temperaturas de 15 a 100°C se establece una proporción molar final de formaldehído a urea de 0,7:1 a 1,28:1 y un valor de pH de al menos.

El procedimiento de la invención puede realizarse tal como sigue:

40 En el dispositivo A es posible hacer reaccionar una mezcla que contiene formaldehído y urea en la proporción molar de 2,3:1 a 2,9:1 y agua a una temperatura de 80 a 85°C y un valor de pH de 6 a 8, preferiblemente de 6,3 a 7,3 en uno o en varios tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, en cuyo caso la proporción de peso de (formaldehído + urea) a agua por lo regular puede variar en límites amplios y por lo regular es de 0,2:1 a 1,8:1, preferiblemente de 0,5:1 a 1,5:1, de modo particularmente preferible de 0,8:1 a 1,3:1. El valor del pH puede ajustarse por medio de una base. El dispositivo A puede estar compuesto de uno o de varios tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, por ejemplo de uno a diez tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, preferiblemente de uno a cinco tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, de modo particularmente preferido de uno a tres tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, principalmente uno o dos tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, de modo muy particularmente preferido de un tanque con agitación,

50 De manera discontinua, preferiblemente de manera continua, la mezcla de reacción puede transferirse desde el dispositivo A al dispositivo B y la proporción molar de formaldehído a urea puede ajustarse a 1,9:1 hasta 2,6:1. El ajuste de la proporción molar puede efectuarse en una o varias etapas adicionando urea en forma sólida o disuelta. La reacción se realiza por lo regular a una temperatura de 100 a 105°C y un valor de pH de 3,5 a 5,5, preferiblemente de 3,9 a 4,8, y el valor de pH es casi constante, es decir debería mantenerse con una amplitud de oscilación de $\pm 0,3$,

- preferiblemente $\pm 0,2$, de modo particularmente preferido $\pm 0,15$, y un tiempo de residencia de 10 a 90 min en uno o varios tanques con agitación conectados en paralelo o en serie. El valor de pH puede ajustarse por medio de un asilo. El dispositivo B puede estar compuesto de uno o de varios tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, por ejemplo de uno a quince tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, preferiblemente de uno a ocho tanques con agitación conectados en paralelo una serie, de modo particularmente preferido de uno a seis tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, principalmente de uno a cinco tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, de modo muy particularmente preferido de tres a cinco tanques con agitación conectados en paralelo o preferiblemente en serie.
- De manera discontinua, preferiblemente de manera continua, la mezcla de reacción puede transferirse el dispositivo B al dispositivo C y la proporción molar de formaldehído a urea se disminuye a 1,7:1 hasta 1,4:1. El ajuste de la proporción molar puede efectuarse en uno o en varias etapas adicionando urea en forma sólida o disuelta. La reacción se realiza por lo regular a una temperatura de 90 a 100°C, preferiblemente de 93 a 98°C y un valor de pH de al menos 5,9, es decir de 5,9 a 7,5, preferiblemente de 6,0 a 6,7 en uno o en varios tanques con agitación conectados en paralelo o en serie. El dispositivo C puede estar compuesto de uno o de varios, es decir de uno a diez, preferiblemente de uno a cinco, de modo particularmente preferido de uno a tres, principalmente de uno o de dos tanques con agitación conectados en paralelo o en serie, de modo muy particularmente preferido de un tanque de agitación.
- A continuación, adicionando urea a temperaturas de 15 a 100°C, preferiblemente de 40 a 95°C, puede establecerse una proporción molar final de formaldehído a urea de 0,7:1 a 1,28:1 y adicionando una base puede establecerse un valor de pH de al menos 7, es decir de 7 a 10, preferiblemente de 7,5 a 9,5. Dado el caso, puede efectuarse una concentración por medio de destilación, opcionalmente a presión reducida, hasta viscosidad es finales de 250 a 700 mPas.
- Las resinas de urea-formaldehído preparadas de acuerdo con la invención presentan por lo regular una dispersidad (= peso promedio M_w de la masa molar/ número promedio M_n de la masa molar) de 20 a 80, preferiblemente de 25 a 70, de modo particularmente preferido de 30 a 60.
- El procedimiento de la invención, preferiblemente las etapas procedimentales a), b), c) y d), se realiza(n) por lo regular a una presión de 0,3 a 3 bar, preferiblemente de 0,5 a 2 bar, de modo particularmente preferido a 0,8 a 1,2, principalmente a presión normal (presión atmosférica).
- La urea puede usarse tanto en forma de urea sólida como también preferiblemente como solución de urea. Las soluciones de urea contienen urea en solventes adecuados. Solventes adecuados son agua, alcoholes como etanol o etanol, glicerina o sus mezclas, preferiblemente agua o mezclas de agua/alcohol, de modo particularmente preferido agua. La concentración de la urea en solución puede variar en intervalos amplios y ser por lo regular de 30 a 85% en peso, preferiblemente de 40 a 80 % en peso, de modo particularmente preferido de 50 a 70 % en peso.
- Las soluciones de urea son por lo regular soluciones acuosas en un intervalo de concentración de 30 a 85 % en peso, preferiblemente de 40 a 80 % en peso, de modo particularmente preferido de 50 a 70 % en peso.
- El formaldehído puede emplearse tanto en forma de paraformaldehído como también preferiblemente en forma de solución de formaldehído. Las soluciones de formaldehído contienen formaldehído en solventes adecuados. Los solventes adecuados son agua o alcoholes como metanol o etanol o sus mezclas, preferiblemente agua y mezclas de agua/alcohol, de modo particularmente preferido agua.
- La concentración del formaldehído en la solución puede variar en rangos amplios y ser por lo regular de 5 a 70 % en peso, preferiblemente de 30 a 60 % en peso, de modo particularmente preferido 40 a 50 % en peso.
- Las soluciones de formaldehído son por lo regular soluciones acuosas en un intervalo de concentración de 5 a 70 % en peso, preferiblemente de 30 a 60 % en peso, de modo particularmente preferido 40 a 50 % en peso.
- El formaldehído y la urea también pueden emplearse, al menos parcialmente, en forma de soluciones acuosas de formaldehído-urea y/o pre-condensados acuosos de formaldehído-urea.
- En una forma preferida de realización del procedimiento según la invención, el dispositivo B se compone de al menos 2 tanques con agitación en cuyo caso la proporción molar de formaldehído a urea en el primer tanque del dispositivo B es de 2,6:1 a 2,25:1 y luego en otro tanque del dispositivo B adicionando urea en forma sólida o disuelta se disminuye 2,2:1 hasta 1,9:1.
- En otra forma preferida de realización del procedimiento según la invención, el dispositivo B se compone de al menos 3 tanques con agitación, en cuyo caso la proporción molar de formaldehído a urea en el primer tanque del dispositivo B es de 2,6:1 a 2,3:1, en otro tanque del dispositivo B adicionando urea en forma sólida o disuelta se disminuye a 2,25:1 hasta 2,1:1 y a su vez en otro tanque del dispositivo B se disminuye 2,05:1 hasta 1,9:1.

En otra forma preferida de realización del procedimiento según la invención, la adición de urea en d) se efectúa en dos o más pasos.

En otra forma preferida de realización se destila la solución de resina de urea-formaldehído antes de la última adición de urea y por lo tanto del ajuste de la proporción molar final en d).

- 5 Una forma de realización particularmente preferida del procedimiento según la invención consiste en que la cantidad de la adición de ácido en el dispositivo B se selecciona de tal manera que la resina de urea-formaldehído preparada presente en la solución un promedio de peso del peso molecular M_w de 15.000 a 50.000 g/mol, preferiblemente de 17.000 a 40.000 g/mol, de modo particularmente preferido de 18.000 a 36.000 g/mol. Para esto, pueden analizarse muestras de las resinas de urea-formaldehído recién preparadas por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) y la cantidad de adición del ácido en el dispositivo B puede adaptarse de tal manera que el promedio de peso del peso molecular M_w se encuentre en el intervalo deseado. Si M_w se encuentra por debajo del intervalo deseado, en el dispositivo B se incrementa la cantidad de ácido adicionada, con un tiempo de residencia casi constante; si M_w se encuentra por encima del intervalo deseado, se reduce la cantidad de adición del ácido en el dispositivo B con un tiempo de residencia casi constante.

- 15 Las masas molares medias indicadas aquí son determinadas de la siguiente manera:

Cromatografía de exclusión por tamaño

Eluyente: Hexafluoro-isopropanol + 0,05% de trifluoroacetato de potasio

Temperatura de columna: 40°C

Velocidad de flujo: 1 mL/min

- 20 Inyección: 50 µL

Concentración: 1,5 mg/mL

Las soluciones de muestra fueron filtradas a través de Millipore Millex FG (0,2 µm).

Combinación de columnas de separación:

Columnas			Material de separación	Denominación de columnas
No.	D.i. mm	Longitud cm		
1039	8	5		HFIP-LG Guard
632	7,5	30	Estireno-divinil benceno	PL HFIPGel
1321	7,5	30	SDV	PL HFIPgel
Cantidad de platos de la combinación a la velocidad indicada de flujo: 20000. Detector: DRI Agilent 1100				

- 25 La calibración se efectuó con estándares de PMMA de distribución estrecha de la compañía PSS con pesos moleculares de $M = 800$ a $M = 1.820.000$. Los valores por fuera de este intervalo de elución fueron extrapolados.

La evaluación se efectuó hasta una masa molar mayor que o igual a aproximadamente 124 g/mol (19,98 ml).

- 30 Como bases son adecuadas bases inorgánicas tales como hidróxido, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalino-terrenos tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, o carbonatos como, por ejemplo, carbonato de sodio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio o sus mezclas; preferiblemente hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio o sus mezclas; de modo particularmente preferido hidróxido de sodio en forma sólida o líquida. Los hidróxidos en forma líquida por lo regular son soluciones acuosas o alcohólicas al 0,01 a 99,9 % en peso, preferiblemente soluciones acuosas al 5 a 50 % en peso.

- 35 Como ácidos son adecuados ácidos inorgánicos tales como ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico; o bien ácidos orgánicos como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido maleico o sales ácidas; preferiblemente ácidos orgánicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido maleico o sales ácidas; de modo particularmente preferido ácido fórmico.

Por lo regular, los ácidos se emplean como soluciones acuosas, preferiblemente como soluciones al 0,1-30 % en peso.

- 40 Las resinas preparadas de acuerdo con la invención pueden mezclarse, dado el caso antes del uso, con productos de condensación de urea-formaldehído, los cuales presentan una proporción de peso de formaldehído a urea de 0,85:1 a 2:1, y/o con urea en forma sólida o en solución acuosa. El mezclado se efectúa por lo regular con productos de

condensación de urea-formaldehído, ventajosamente en una proporción de peso de la resina preparada de acuerdo con la invención a los productos de condensación de urea-formaldehído de 99:1 a 10:90, principalmente 95:5 a 50:50. El mezclado con urea se efectúa por lo regular en una proporción de la resina preparada según la invención a la urea o a la solución de urea en una proporción de 99:1 a 70:30, principalmente de 98:2 a 80:20.

5 El contenido de sólidos de la resina preparada según la invención por lo regular es de 50 a 80 % en peso, preferiblemente de 60 a 70 % en peso. El contenido de sólidos puede determinarse pesando resina líquida (por ejemplo 1 g) en un recipiente plano de lata y pesando luego durante 2 horas a 120°C y volviendo a pesar (M. Dunky, P. Niemz, Holzwerkstoffe y Leime, Springer, Berlín, 2002, página 458).

10 A estas resinas pueden incorporarse otros aditivos en cantidades de hasta 20 % en peso, es decir de 0 a 20 % en peso, preferiblemente de 0 a 10 % en peso. Éstos pueden ser, por ejemplo, alcoholes como etilenglicol, dietilenglicol o sacaridos. Igualmente pueden emplearse polímeros hidrosolubles a base de acrilamida, óxido de etileno, N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo así como polímeros con estos monómeros. A la resinas pueden adicionarse materiales de carga tales como, por ejemplo, fibras de celulosa o sus mezclas. Además, pueden contener carbonatos, hidrocarbonatos, sulfitos, hidrosulfitos, disulfitos, fosfatos, hidrosulfatos o sus mezclas.

15 Las resinas de la invención por lo regular son estables durante el almacenamiento por varias semanas a 20 °C.

20 Las resinas de la invención son adecuadas como aglutinantes, principalmente para la preparación de cuerpos moldeados que contienen lignocelulosa tales como, por ejemplo, tableros aglomerados, tableros de fibras o tableros de OSB (Oriented Strand Board o tableros de virutas orientadas). Además, las mezclas de la invención son adecuadas para encolado plano de madera tal como, por ejemplo, para producción de madera contrachapada, tableros de una capa y de varias capas y madera laminada encolada. Particularmente, las resinas de la invención son adecuadas para la producción de tableros de fibras, preferiblemente tableros de fibras de densidad media (MDF), tableros de fibras de alta densidad (HDF), principalmente cuando el encolado se efectúa en el conducto de soplado (blowline). En el procedimiento en el conducto de soplado, la resina se inyecta a la corriente de fibras que se mueve a alta velocidad después de la desfibración de la madera con el refinador. A continuación se secan las fibras encoladas (M. Dunky, P. Niemz, Holzwerkstoffe und Leime, Springer, Berlín, 2002, página 145).

25 La reactividad de las mezclas de aglutinantes al curar puede incrementarse agregándoles adicionalmente, antes del tratamiento, un agente de curado tal como, por ejemplo, sales de amonio como cloruro de amonio, sulfato de amonio, nitrato de amonio, fosfato de amonio o ácidos carboxílico es como ácido fórmico y ácido oxálico, o ácidos de Lewis como cloruro de aluminio, o sales ácidas como sulfato de aluminio, o ácidos minerales como ácido sulfúrico, o sus mezclas. Los agentes de curado pueden mezclarse con el aglutinante acuoso ("cola líquida") y luego rociarse, por ejemplo, sobre las virutas o las fibras; o los agentes de curado pueden aplicarse sobre el sustrato por separado de los aglutinantes.

30 Los cuerpos moldeados que contienen lignocelulosa de acuerdo con la invención, por ejemplo tableros aglomerados, tableros OSB, o tableros de fibras pueden fabricarse, por ejemplo, prensando 5 a 30 % en peso de resina sólida, respecto del material que contiene lignocelulosa, a temperaturas de prensado de 120 a 250°C a presión. Adicionalmente pueden usarse conjuntamente agentes de curado tal como se han descrito antes. En estas condiciones, la resina de aminoplasto por lo regular cura rápidamente y se obtienen materiales a base de madera con buenas propiedades mecánicas y baja emisión de formaldehído.

Ejemplos

40 Ejemplo 1

Preparación de cola 1

45 Dosificando continuamente se introdujeron por hora 7,16 partes en peso de una solución acuosa de aldehído al 49%, 3,96 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68% y una parte en peso de agua en el primer tanque (A1) de una cascada de tanques con agitación, compuesta de 6 tanques con agitación, y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó a un pH de 6,7. En el segundo tanque (B1) de la cascada de tanques con agitación por hora fueron dosificadas 0,52 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH se ajusta a 4,2-4,3 adicionando solución acuosa de ácido fórmico al 10%. En el tercer tanque (B2) por hora fueron adicionadas 0,43 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. La mezcla de reacción se transfirió sin modificar más la proporción molar (formaldehído : urea) y a un valor de pH casi constante pasando por el cuarto (B3) y el quinto tanque (B4) al tanque 50 6. En el tanque con agitación 6 (C1) se introdujeron por hora 1,74 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH se ajustó a 6,5 adicionando solución acuosa de NaOH al 25%.

Las temperaturas en los tanques individuales fueron de:

Dispositivo	A		B				C
Tanque	A1	B1	B2	B3	B4	C1	

Dispositivo	A		B			C	
Temp. [°C]	82	102	103	102	102	96	96

La solución de aminoplasto resultante fue mezclada con 3,75 partes en peso (por h) de solución acuosa de urea al 68% y fue evaporada continuamente a presión reducida hasta un contenido de materia seca de aproximadamente 65%. Se enfrió aproximadamente 20°C y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó a un pH de 8,9.

- 5 Se obtuvo una resina de aminoplasto con las siguientes propiedades:

Proporción molar (F/U): 0,99

Viscosidad a 20°C (Tasa de cizallamiento 313 l/s): 394 mPas

Masa molar: promedio de peso $M_w = 35.570$ g/mol, Dispersidad $M_w/M_n = 49,6$ ($M_n =$ promedio de número)

Ejemplo 2

- 10 Preparación de cola 2

15 Dosificando continuamente se introdujeron por hora 10,0 partes en peso de una solución acuosa de aldehído al 49% y 5,52 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68% en el primer tanque (A1) de una cascada de tanques con agitación que se compone de 7 tanques con agitación y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó a un pH de 6,7. En el segundo tanque (B1) de la cascada de tanques con agitación se dosificaron por hora 0,72 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH se ajustó a 4,5 adicionando solución acuosa de ácido fórmico al 10%. En el tercer tanque (B2) se adicionaron por hora 0,59 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. La mezcla de reacción fue transferida, sin modificar más la proporción molar (formaldehído : urea) y a un valor de pH casi constante pasando por el cuarto (B3) y el quinto tanque (B4) al tanque 6. En el tanque con agitación 6 (C1) se dosificaron por hora 2,23 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH se ajustó a 6,7 adicionando solución acuosa de NaOH al 25%.

20

Las temperaturas en los tanques individuales fueron de:

Dispositivo	A		B				C	
Tanque	A1	B1	B2	B3	B4	C1	C2	
Temp. [°C]	82	102	103	102	102	96	96	

25 Después de pasar por el séptimo tanque (C2), lo cual se efectuó sin modificar más la proporción molar o el pH, la solución de aminoplasto resultante fue mezclada con 3,26 partes en peso (por h) de solución acuosa de urea al 68% y continuamente a presión reducida se evaporó hasta un contenido de materia seca de aproximadamente 64,5%. Se enfrió aproximadamente 20° y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó a un pH de 8,4. Se obtuvo una resina de aminoplasto con las siguientes propiedades:

25

Proporción molar (F/U): 1,17

Viscosidad a 20°C (Tasa de cizallamiento 313 l/s): 480 mPas

30 Masa molar: promedio de peso $M_w = 21.160$ g/mol, Dispersidad $M_w/M_n = 33,5$ ($M_n =$ promedio de número)

Ejemplo 3

Preparación de cola 3

35 Dosificando continuamente, se introdujeron por hora 9,31 partes en peso de una solución acuosa de aldehído al 49%, 5,14 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68% y 1,3 partes en peso de agua al primer tanque (A1) de una cascada de tanques con agitación compuesta de 6 tanques con agitación y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó a un pH de 6,9. En el segundo tanque (B1) de la cascada de tanques con agitación se dosificaron por hora 0,67 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH fue ajustado a 4,4 adicionando solución acuosa de ácido fórmico al 10%. En el tercer tanque (B2) se adicionaron por hora 0,55 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. La mezcla de reacción fue transferida, sin modificar más la proporción molar (formaldehído : urea) y a un valor de pH casi constante, pasando por el cuarto (B3) y el quinto tanque (B4), al tanque 6. En el tanque con agitación 6 (C1) se introdujeron por hora 2,26 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH fue ajustado a 6,5 adicionando solución acuosa de NaOH al 25%.

40

Las temperaturas en los tanques individuales fueron de:

Dispositivo	A	B				C
Tanque	A1	B1	B2	B3	B4	C1
Temp. [°C]	82	102	103	102	102	96

La solución de aminoplasto resultante fue mezclada con 5,54 partes en peso (por h) de solución acuosa de urea al 68% y fue evaporada continuamente a presión reducida hasta un contenido de materia seca de aproximadamente 65%. Se enfrió aproximadamente 20°C y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó un pH de 8,3.

- 5 Se obtuvo una resina de aminoplasto con las siguientes propiedades:

Proporción molar (F/U): 0,95

Viscosidad a 20°C (Tasa de cizallamiento 313 l/s): 341 mPas

Masa molar: promedio de peso $M_w = 27.430$ g/mol, dispersidad $M_w/M_n = 40,9$ ($M_n =$ promedio de número)

Ejemplo 4.

- 10 Preparación de Leim 4

Dosificando continuamente, se introdujeron por hora 16,82 partes en peso de una solución acuosa de aldehído al 49%, 9,29 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68% y 2,35 partes en peso de agua en el primer tanque (A1) de una cascada de tanques con agitación compuesta de 6 tanques con agitación y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó a un pH de 6,7. En el segundo tanque (B1) de la cascada de tanques con agitación se dosificaron por hora 1,21 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH fue ajustado a 4,2-4,3 adicionando solución acuosa de ácido fórmico al 10%. En el tercer tanque (B2) se adicionó por hora una parte en peso de una solución acuosa de urea al 68%. La mezcla de reacción fue transferida, sin modificar más la proporción molar (formaldehído : urea) y a un valor de pH casi constante, pasando por el cuarto (B3) y el quinto tanque (B4), al tanque 6. En el tanque con agitación 6 (C1) se dosificaron por hora 4,08 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH fue ajustado a 6,5 adicionando solución acuosa de NaOH al 25%.

- 20

Las temperaturas en los tanques individuales fueron de:

Dispositivo	A	B				C
Tanque	A1	B1	B2	B3	B4	C1
Temp. [°C]	83	102	103	102	102	96

La solución de aminoplasto resultante fue mezclada con 7,70 partes en peso (por h) de solución acuosa de urea al 68% y fue evaporada continuamente a presión reducida hasta un contenido de materia seca de aproximadamente 64%. Se enfrió aproximadamente 20°C y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó un pH de 9,5.

- 25

Se obtuvo una resina de aminoplasto con las siguientes propiedades:

Proporción molar (F/U): 1,04

Viscosidad a 20°C (Tasa de cizallamiento 313 l/s): 425 mPas

Masa molar: promedio de peso $M_w = 33.910$ g/mol, Dispersidad $M_w/M_n = 52,7$ ($M_n =$ promedio de número)

- 30 **Ejemplo 5**

Preparación de cola 5

Dosificando continuamente, se introdujeron por hora 13,80 partes en peso de una solución acuosa de aldehído al 49%, 7,62 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68% y 1,93 partes en peso de agua en el primer tanque (A1) de una cascada de tanques con agitación que se compone de 7 tanques con agitación y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó a un pH de 6,7. En el segundo tanque (B1) de la cascada de tanques con agitación se dosificó por hora una parte en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH fue ajustado a 4,2-4,3 adicionando solución acuosa de ácido fórmico al 10%. En el tercer tanque (B2) fueron adicionados por hora 0,82 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. La mezcla de reacción fue transferida, sin modificar más la proporción molar (formaldehído : urea) y a un valor de pH casi constante, pasando por el cuarto (B3), el quinto (B4) y el sexto tanque (B5) al tanque 7. En el tanque 7 (C1) se dosificaron por hora 3,34 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH fue ajustado a 6,3 adicionando solución acuosa de NaOH al 25%.

- 35

- 40

ES 2 621 004 T3

Las temperaturas en los tanques individuales fueron de:

Dispositivo	A		B					C
Tanque	A1	B1	B2	B3	B4	B5	C1	
Temp. [°C]	82	102 ± 1					96	

- 5 La solución de aminoplasto resultante fue mezclada con 7,12 partes en peso (por h) de solución acuosa de urea al 68% y continuamente a presión reducida fue evaporada hasta un contenido de materia seca de aproximadamente 63,5%. Se enfrió a aproximadamente 20°C y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó un pH de 9,3.

Se obtuvo una resina de aminoplasto con las siguientes propiedades:

Proporción molar (F/U): 1,00

Viscosidad a 20°C (Tasa de cizallamiento 313 l/s): 377 mPas

Masa molar: promedio de peso $M_w = 30.650$ g/mol, Dispersidad $M_w/M_n = 42,9$ ($M_n =$ promedio de número)

10 Ejemplo 6

Preparación de cola 6

- 15 Dosificando continuamente, se introdujeron por hora 4,93 partes en peso de una solución acuosa de aldehído al 49%, 2,73 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68% y una parte en peso de agua en el primer tanque (A1) de una cascada de tanques con agitación compuesta de 6 tanques con agitación y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó a un pH de 6,7. En el segundo tanque (B1) de la cascada de tanques con agitación se dosificaron por hora 0,36 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH fue ajustado a 4,3-4,4 adicionando solución acuosa de ácido fórmico al 10%. En el tercer tanque (B2) se adicionaron por hora 0,29 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. La mezcla de reacción fue transferida, sin modificar más la proporción molar (formaldehído : urea) y a un valor de pH casi constante, pasando por el cuarto (B3) y el quinto tanque (B4), al tanque 6. En el tanque
- 20 con agitación 6 (C1) se introdujeron por hora 1,20 partes en peso de una solución acuosa de urea al 68%. El pH se ajusta a 6,6-6,7 adicionando solución acuosa de NaOH al 25%.

Las temperaturas en los tanques individuales son de:

Dispositivo	A		B					C
Tanque	A1	B1	B2	B3	B4	C1		
Temp. [°C]	82	102	103	102	102	96		

- 25 La solución de aminoplasto resultante fue mezclada con 2,82 partes en peso (por h) de solución acuosa de urea al 68% y continuamente fue evaporada a presión reducida hasta un contenido de materia seca de aproximadamente 66%. Se enfrió aproximadamente 20°C y adicionando solución acuosa de NaOH al 25% se ajustó un pH de 9,4.

Se obtuvo una resina de aminoplasto con las siguientes propiedades:

Proporción molar (F/U): 0,96

Viscosidad a 20°C (Tasa de cizallamiento 313 l/s): 411 mPas

- 30 Masa molar: promedio de peso $M_w = 26.600$ g/mol, Dispersidad $M_w/M_n = 41,0$ ($M_n =$ Promedio de número)

Ejemplos de aplicación industrial

Descripción general de la fabricación de materiales a base de madera (laboratorio):

Fabricación de los tableros aglomerados

- 35 En un mezclador se mezclan virutas de abeto (humedad residual 2-4%) con cola, trampas de formaldehído, emulsión, agentes de curado, y opcionalmente PMDI. Las proporciones de cantidades se seleccionan en este caso de tal manera que para el grado de encolado (= cociente de la masa de sustancia seca de la cola y la masa de materia seca de madera) y el contenido de humedad se obtienen los valores deseados. A continuación las virutas encoladas se vierten en una torta de tres capas (proporción de masa capa de cubierta-capas media-capas de cubierta = aproximadamente 17 : 66 : 17).

La torta de virutas es pre-compactada primero en frío y a continuación prensada en una prensa caliente. Después de enfriar se cantean los tableros aglomerados obtenidos, se liján, se cortan con sierra y se ensayan.

Fabricación de tableros de MDF/HDF

- 5 Primero, se desfibran las virutas de madera (abeto) en un refinador. Las fibras se secan luego en un secador de corriente hasta aproximadamente 4% de contenido final de humedad. En un mezclador se mezclan las fibras con la cola, las trampas de formaldehído, la emulsión y opcionalmente los agentes de curado. Las proporciones de cantidad se seleccionan en este caso de tal manera que se obtengan los valores deseados para el grado de encolado (= cociente de la masa distancia seca de la cola y la masa de sustancia seca de la madera) y el contenido de humedad.
- 10 Las fibras en coladas se vierten a continuación para formar una torta de fibras. Primero, ésta es pre-compactada en frío y prensada a continuación en una prensa caliente. Después de enfriar, los tableros de fibras obtenidos son canteados, lijados, cortados con sierra y ensayados.

Abreviaturas usadas:

- AN nitrato de amonío
- AS sulfato de amonio
- 15 atro masa seca de la madera
- DS capa de cubierta
- FA formaldehído
- FS sustancia seca
- HA urea
- 20 Halö solución de urea
- MS capa media
- FH resina sólida (resina sólida) de sólidos de resina
- Investigación de los materiales a base de madera
- Densidad

- 25 La determinación de la densidad se efectuó 24 horas después de la fabricación de acuerdo con EN 1058.

Resistencia a la tracción transversal

La determinación de la resistencia a la tracción transversal se efectúa de acuerdo con EN 319.

Valores de hinchamiento

La determinación de los valores de hinchamiento se efectuó después de 24 horas de almacenamiento en agua.

- 30 Emisión de formaldehído (método de perforador)

La determinación de la emisión de formaldehído se efectuó de acuerdo con EN 120.

Emisión de formaldehído (método de cámara de ensayo)

La determinación de la emisión de formaldehído se efectuó de acuerdo con EN 717-1.

Ejemplo 7

- 35 Una cola preparada según el ejemplo 6 fue empleada para la producción de tableros aglomerados con un espesor de 17,7 mm, con una densidad de 650 kg/m³ (temperatura de prensado 200°C, factor de prensado 10 s/mm).

Grado de encolado		Trampa de formaldehído		Agentes de curado	
DS	MS	DS	MS	DS	MS

ES 2 621 004 T3

		Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad
[%FS/atro]	[%FS/atro]		[%FS/FH]		[%FS/FH]		[%FS/FH]		[%FS/FH]
12,00	8,80			HA sólida	3,00	AN 50%	0,7	AN 50%	4,0
PMDI		Emulsión				Contenido de humedad [%]			
MS						DS		MS	
Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	12		7	
	[%FS/atro]		[%FS/atro]		[%FS/atro]				
Lupranat M20FB	0,50	Hidrocera Sasol 954 al 44%	0,7	Hidrocera Sasol 954 al 44%	0,5				

Resultados de ensayo:

Tracción transversal [N/mm ²]	Hinchamiento 24h [%]	Perforador (Emisión de formaldehído) [mg HCHO / 100g atro]	Cámara de 1 m ³ (Emisión de formaldehído) [ppm]
0,48	13,80	2,3	0,042

Ejemplo 8

- 5 Una cola preparada según el ejemplo 6 fue empleada para la producción de tableros HDF con un espesor de 7,4 mm, con una densidad de 860 kg/m³ (temperatura de prensado 190°C, factor de prensado 15 s/mm).

Grado de encolado	Trampa de formaldehído		Agente de curado		Emulsión		Contenido de humedad [%]
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	
[%FS/atro]		[%FS/FH]		[%FS/FH]		[%FS/FH]	
13,1	Halö 40%	2,7	ohne	0,0	Hidrocera Sasol 954 al 44%	3,0	11

Resultados del ensayo:

Tracción transversal [N/mm ²]	Hinchamiento 24h [%]	Perforador (Emisión de formaldehído) [mg de HCHO / 100 g de atro]	cámara de 1 m ³ (emisión de formaldehído) [ppm]
1,88	13,60	6,6	0,084

10 Ejemplo 9

Una cola preparada según el ejemplo 1 fue empleada para la producción de tableros MDF con un espesor de 18 mm, con una densidad de 730 kg/m³ (temperatura de prensado 190°C, factor de prensado 12 s/mm).

Grado de encolado	Trampa de formaldehído		Agente de curado		Emulsión		Contenido de humedad [%]
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	
[%FS/atro]		[%FS/FH]		[%FS/FH]		[%FS/FH]	
14,0	Halö 40%	2,0	AS 40%	0,5	Hidrocera Sasol	0,5	11

Grado de encolado	Trampa de formaldehído		Agente de curado		Emulsión		Contenido de humedad [%]
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	
					954 al 44%		

Resultados del ensayo:

Tracción transversal [N/mm ²]	Hinchamiento 24h [%]	Perforador (Emisión de formaldehído) [mg HCHO/100g atro]	Cámara de 1 m ³ (Emisión de formaldehído) [ppm]
0,95	17,40	7,1	0,068

Ejemplo 10

- 5 Una cola preparada según el ejemplo 3 fue empleada para la producción de tableros HDF con un espesor de 2,9 mm, con una densidad de 820 kg/m³ (temperatura de prensado 190°C, factor de prensado 20 s/mm).

Grado de encolado	Trampa de formaldehído		Agente de curado		Emulsión		Contenido de humedad [%]
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	
[%FS/atro]		[%FS/FH]		[%FS/FH]		[%FS/FH]	
11,5	Halö 40%	9,20	AS 40%	3,0	Hidrocera Sasol 954 al 44%	0,3	11

Resultados del ensayo:

Tracción transversal [N/mm ²]	Perforador (Emisión de formaldehído) [mg HCHO / 100g atro]	Cámara de 1 m ³ (Emisión de formaldehído) [ppm]
1,28	3,8	0,042

10 Ejemplo 11

- Una cola preparada según el ejemplo 2 fue empleada para la producción de tableros aglomerados con un espesor de 18,7 mm, con una densidad de 650 kg/m³ (temperatura de prensado 200°C, factor de prensado 10 s/mm).

Grado de encolado		Trampa de formaldehído				Agentes de curado			
DS	MS	DS		MS		DS		MS	
		Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad
[%FS/atro]	[%FS/atro]		[%FS/FH]		[%FS/FH]		[%FS/FH]		[%FS/FH]
10,70	7,60	Halö 40%	2,80	HA sólida	5,30	AN 50%	0,5	AN 50%	2,5
		Emulsión				Contenido de humedad [%]			
		Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	DS		MS	
			[%FS/atro]		[%FS/atro]	12		7	
		Hidrocera	0,3	Hidrocera	0,3				

ES 2 621 004 T3

Sasol 954 al 44%	Sasol 954 al 44%
------------------------	------------------------

Resultados de ensayo:

Tracción transversal [N/mm ²]	Hinchamiento 24h [%]	Perforador (Emisión de formaldehído) [mg HCHO / 100g atro]	Cámara de 1 m ³ (Emisión de formaldehído) [ppm]
0,48	24,70	5,2	0,132

REIVINDICACIONES

- 1, Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto mediante condensación discontinua o continua de formadores de aminoplasto con formaldehído en una cascada de tanques con agitación conectados en serie con al menos tres dispositivos de tanques con agitación A, B y C, caracterizado porque se hace reaccionar
- 5 a) en el dispositivo A una mezcla que contiene formaldehído y urea en la proporción molar de 2,3:1 a 2,9:1 y agua a un valor de pH de 6 a 8, ajustado por medio de una base, a una temperatura de 80 a 85°C, en cuyo caso el dispositivo A se compone de uno o varios tanques con agitación conectados en paralelo o en serie,
- b) en el dispositivo B a una proporción molar de formaldehído a urea de 1,9:1 a 2,6:1, y el dispositivo B se compone de uno o de varios tanques con agitación, donde se disminuye la proporción molar de formaldehído a urea, ocasionalmente agregando adicionalmente urea, por etapas a mínimo 1,9:1, a un valor de pH de 3,5 a 5,5, el cual se mantiene casi constante, a una temperatura de 100 a 105°C y un tiempo de residencia medio de 10 a 90 min en todo el dispositivo B,
- 10 c) en el dispositivo C a una temperatura de 90 a 100°C se eleva el valor de pH al menos 5,9 y se disminuye la proporción molar de formaldehído a urea a 1,7:1 hasta 1,4:1, en cuyo caso el dispositivo C se compone de uno o varios tanques con agitación y
- 15 d) adicionando urea a temperaturas de 15 a 100°C se establece una proporción molar final de formaldehído a urea de 0,7:1 a 1,28:1 y un valor de pH de al menos 7.
- 2, Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la condensación de formadores de aminoplasto con formaldehído se realiza, de manera continua, en una cascada de tanques con agitación que están conectados en serie.
- 20 3, Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la proporción molar entre la mezcla que contiene formaldehído y urea a agua en el dispositivo A es de 0,2:1 a 1,8:1.
- 4, Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el valor de pH en el dispositivo B se mantiene casi constante con una amplitud de oscilación de 60,3,
- 25 5, Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque después de d) se realiza una concentración por destilación, opcionalmente a presión reducida, hasta viscosidades finales de 250 a 700 mPas.
- 6, Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el procedimiento se realiza a una presión de 0,3 a 3 bar.
- 7, Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el dispositivo B se compone de al menos 2 tanques con agitación, en cuyo caso la proporción molar de formaldehído a urea en el primer tanque del dispositivo B se ajusta a 2,6:1 hasta 2,25:1 y luego en otro tanque del dispositivo B, adicionando urea en forma sólida o disuelta, se disminuye la proporción molar a 2,2:1 hasta 1,9:1.
- 35 8, Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el dispositivo B se compone de al menos 3 tanques con agitación, en cuyo caso la proporción molar de formaldehído a urea en el primer tanque del dispositivo B se ajusta a 2,6:1 hasta 2,3:1, en otro tanque del dispositivo B, adicionando urea en forma sólida o disuelta, se disminuye a 2,25:1 hasta 2,1:1 y a su vez en otro tanque del dispositivo B se disminuye a 2,05:1 hasta 1,9:1.
- 40 9, Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la adhesión de urea en d) se realiza en dos o más pasos.
- 10, Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque antes de adicionar la urea, y por lo tanto antes del ajuste de la proporción molar final en d), se destila la mezcla.
- 45 11, Procedimiento para la preparación de soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la cantidad de la adición de ácido en el dispositivo B se selecciona de tal manera que las resinas de urea-formaldehído preparadas que se encuentran en la solución presentan un promedio de peso del peso molecular M_w de 15.000 a 50.000 g/mol.
- 50

12. Soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas porque el contenido de sustancia sólida es de 50 a 80 % en peso.
- 5 13. Uso de las soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 en una mezcla con 0 a 20 % en peso de aditivos tales como aglutinantes principalmente para la fabricación de cuerpos moldeados que contienen lignocelulosa.
14. Uso de las soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 en una mezcla con 0 a 20 % en peso de aditivos tales como encolado plano de madera.
15. Uso de las soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 en una mezcla con 0 a 20 % en peso de aditivos tales como cola para la fabricación de tableros aglomerados.
- 10 16. Uso de las soluciones de aminoplasto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 en mezcla con 0 a 20 % en peso de aditivos tales como cola para la fabricación de tableros de fibras, preferiblemente tableros de fibras de densidad media o tableros de fibras de densidad alta.
- 15 17. Procedimiento para la preparación de tableros de fibras, caracterizado porque las soluciones de aminoplasto preparadas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, o de acuerdo con la reivindicación 12, se inyectan en el conducto de soplado a la corriente de fibras después de la desfibración en el refinador, y la corriente de fibras se mueve con alta velocidad, y se seca a continuación.
18. Cuerpos moldeados que contienen lignocelulosa fabricados prensando a presión 5 a 30 % en peso de resina sólida, respecto del material que contiene lignocelulosa, y opcionalmente agentes de curado, a temperaturas de prensado de 120 a 250°C.