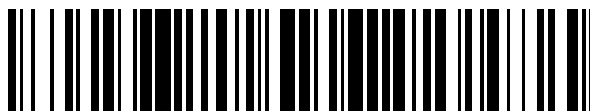


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 555**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/54 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08L 97/02 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2013** **PCT/EP2013/050214**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013** **WO13110493**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2013** **E 13700041 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018** **EP 2807204**

54 Título: **Formulación adhesiva para madera**

30 Prioridad:

26.01.2012 EP 12152558

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2018

73 Titular/es:

HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
500 Huntsman Way
Salt Lake City, UT 84108, US

72 Inventor/es:

HOLVOET, SERVAAS;
PRATELLI, DANIELE y
PHANOPOULOS, CHRISTOPHER

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 693 555 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).

FORMULACIÓN ADHESIVA PARA MADERA**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a una formulación o composición de resina amínica/isocianato adecuada como adhesivo para madera.

10 Las resinas amínicas, tales como resinas de urea-formaldehído (UF), son los adhesivos para madera más ampliamente usados, particularmente para la fabricación de tableros de partículas, debido a su bajo coste, alta velocidad de curado y buenas prestaciones. Normalmente, la adición de isocianatos, tales como diisocianato de difenilmetano (MDI), a resinas de UF se realiza para mejorar las prestaciones del último en cuanto a estabilidad hidrolítica y prestaciones mecánicas tales como resistencia mínima, módulo, dureza de compresión y hinchamiento de grosor y emisiones de formaldehído.

15 Las resinas de urea-formaldehído son sistemas de pegamento acuosos y muestran escasas características de miscibilidad con isocianatos tras combinación/mezclado. Como consecuencia, puede producirse separación de fases en las regiones enriquecidas en isocianato que se producen en la mezcla. Por ejemplo, se ha notificado (Wieland *et al*, Journal of Applied Polymer Science, 104, 2633-2636, 2007) que se forman conglomerados y agregados coloidales tras curar UF y diisocianato de difenilmetano polimérico (pMDI). Obviamente, tal morfología controlada por compatibilidad afecta a las propiedades de pegamento finales.

20 La escasa miscibilidad de los componentes también puede conducir a que los pegamentos tengan un área superficial aumentada (diferente morfología, topografía de tipo gotita). Además, estos materiales también presentan altos contenidos en sol, debido a menos grados de conversión/reticulación.

25 La separación de fases también puede influir en la cinética del pegado. Una mejor miscibilidad puede mejorar (es decir, reducir) los tiempos de gel de adhesivos de resina amínica/isocianato híbridos.

30 El problema de separación de fases tras la combinación ha permanecido sin resolver hasta ahora. Actualmente, disoluciones parciales en la técnica comprenden los siguientes métodos:

35 - Usar tensioactivos para mejorar la miscibilidad, por ejemplo siliconas. Esta disolución no se prefiere debido a problemas de plastificación, fugitividad del tensioactivo (migración a la superficie), capacidad de pintado tras la producción y posibles problemas de adhesión/liberación.

40 - Modificación (por ejemplo modificación química) de MDI con compuestos de tipo UF para mejorar la compatibilidad. Por ejemplo, el documento GB 1223320 describe la síntesis de poliuretanos terminados en ureido para su uso en resinas termoendurecibles del tipo aldehído. Esta disolución no se prefiere debido a problemas de estabilidad, tales como una vida útil limitada.

45 - Usar configuraciones de mezclado especializadas (alta cizalladura, mezclado ultrasónico, etc.) y/o usar energías de mezclado más altas con el fin de homogeneizar mejor gotitas de isocianato dentro de la matriz de resina amínica. Esta disolución no se prefiere porque son necesarios dispositivos/configuraciones de mezclado especiales. Además, la mezcla puede tener sólo un tiempo de empleo útil limitado antes de que se establezcan cualidades termodinámicamente preferidas.

50 Por tanto, permanece la necesidad de formulaciones o composiciones que superen uno o más de los problemas mencionados anteriormente. Un objeto de la presente invención es superar uno o más de los problemas mencionados anteriormente. Más en particular, un objeto de la presente invención es mejorar la miscibilidad de mezclas híbridas de resina amínica/isocianato.

55 Los presentes inventores han descubierto ahora sorprendentemente que uno o más de estos objetos pueden obtenerse mediante una formulación o composición que comprende una resina amínica, un isocianato y un poliéter. Esta formulación puede proporcionar una miscibilidad drásticamente mejorada. Un sistema más miscible y más compatible puede mejorar el rendimiento global de tales sistemas de adhesivo híbridos.

60 En comparación con el uso de tensioactivos de silicona, la adición de un poliéter como agente de compatibilización evita cualquier problema de adhesión/liberación y/o problemas de capacidad de pintado tras la producción. Además, el poliéter tiene la ventaja de ser un aditivo no fugitivo.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación adecuada como adhesivo para madera. La formulación según el primer aspecto de la invención comprende:

65 - un primer componente que se forma a partir de al menos un isocianato específico y al menos una resina amínica, en el que dicha resina amínica es el producto de condensación de un aldehído con un compuesto seleccionado del grupo que comprende urea, melamina, benzoguanamina, glicoluril, acetoguanamina y mezclas de los mismos; y

- un segundo componente que comprende al menos un poliéter, en el que dicho poliéter comprende al menos un resto de óxido de etileno y al menos un grupo isocianato reactivo seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxilo y tiol.

5 Según un segundo aspecto, la presente invención también abarca una composición obtenida mezclando el primer componente con el segundo componente de la formulación según el primer aspecto de la invención.

10 Según un tercer aspecto, la presente invención también abarca un método para preparar una composición según el segundo aspecto de la invención, que comprende las etapas de:

- mezclar al menos un isocianato específico con al menos una resina amínica para preparar un primer componente tal como se describe en el primer aspecto de la invención; y

15 - añadir al primer componente un segundo componente que comprende al menos un poliéter tal como se describe en el primer aspecto de la invención, y mezclar obteniendo de ese modo una composición según el segundo aspecto de la invención.

20 Según un cuarto aspecto, la presente invención también abarca el uso de una formulación según el primer aspecto de la invención o una composición según el segundo aspecto de la invención como adhesivo.

Según un quinto aspecto, la presente invención también abarca un cuerpo lignocelulósico preparado usando una formulación según el primer aspecto de la invención o una composición según el segundo aspecto de la invención.

25 Las reivindicaciones independientes y dependientes establecieron rasgos particulares y preferidas de la invención. Pueden combinarse rasgos de las reivindicaciones dependientes con rasgos de las reivindicaciones independientes u otras dependientes según sea apropiado.

30 Las anteriores y otras características, rasgos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, que ilustra, a modo de ejemplo, los principios de la invención.

Antes de que se describan las presentes formulaciones de la invención, debe entenderse que esta invención no se limita a las formulaciones particulares descritas, puesto que tales formulaciones pueden, por supuesto, variar. También debe entenderse que la terminología usada en el presente documento no se pretende que sea limitativa, puesto que el alcance de la presente invención estará limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

35 Tal como se usa en el presente documento, las formas singulares “un”, “una” y “el/la” incluyen tanto referentes singulares como plurales a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. A modo de ejemplo, “un isocianato” significa un isocianato o más de un isocianato.

40 Los términos “que comprende”, “comprende” y “compuesto por” tal como se usan en el presente documento son sinónimos de “que incluye”, “incluye” o “que contiene”, “contiene”, y son inclusivos o de extremo abierto y no excluyen miembros, elementos o etapas del método adicionales, no recitados. Se apreciará que los términos “que comprende”, “comprende” y “compuesto por” tal como se usan en el presente documento comprenden los términos “que consiste en”, “consiste” y “consiste en”.

En toda esta solicitud, el término “aproximadamente” se usa para indicar que un valor incluye la desviación estándar de error para el dispositivo o método que está empleándose para determinar el valor.

50 La recitación de intervalos numéricos mediante puntos finales incluye todos los números enteros y, cuando sea apropiado, fracciones subsumidas dentro de este intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando se hace referencia a, por ejemplo, varios elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se hace referencia a, por ejemplo, mediciones). La recitación de puntos finales también incluye los propios valores de punto final (por ejemplo desde 1,0 hasta 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico recitado en el presente documento se pretende que incluya todos los intervalos subsumidos en el mismo.

60 Todas las referencias citadas en la presente memoria descriptiva se incorporan por el presente documento como referencia en su totalidad. En particular, las enseñanzas de todas las referencias en el presente documento a las que se hace referencia específicamente se incorporan como referencia.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo términos técnicos y científicos, tiene el significado que entiende comúnmente un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta invención. Como orientación adicional, se incluyen definiciones de los términos para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

65 En los siguientes fragmentos, se definen en más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto así

definido puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que claramente se indique lo contrario. En particular, cualquier rasgo indicado como que es preferido o ventajoso puede combinarse con cualquier otro rasgo o rasgos indicados como que son preferidos o ventajosos.

La referencia en toda esta memoria descriptiva a “una realización” significa que se incluye un rasgo, estructura o característica particular descritos en relación con la realización en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, la aparición de la frase “en una realización” en diversos sitios en toda esta memoria descriptiva no se refiere necesariamente a la misma realización, pero puede que sí. Además, los rasgos, estructuras o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, tal como sería evidente para un experto en la técnica a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunos, pero no todos los demás rasgos incluidos en otras realizaciones, se pretende que combinaciones de rasgos de diferentes realizaciones estén dentro del alcance de la invención, y formen diferentes realizaciones, como entenderían los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las reivindicaciones adjuntas, puede usarse cualquiera de las realizaciones reivindicadas en cualquier combinación.

Tal como se usa en el presente documento, el término “alquilo” en sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo radical hidrocarburo lineal o ramificado saturado unido mediante enlaces carbono-carbono sencillos que tienen 1 o más átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo C_{1-12} son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo y sus isómeros de cadena, hexilo y sus isómeros de cadena, heptilo y sus isómeros de cadena, octilo y sus isómeros de cadena, nonilo y sus isómeros de cadena, decilo y sus isómeros de cadena, undecilo y sus isómeros de cadena, dodecilo y sus isómeros de cadena.

Tal como se usa en el presente documento, el término “arilo C_{6-10} ”, en sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a fenilo, naftilo, indanilo, o 1,2,3,4-tetrahidro-naftilo.

Tal como se usa en el presente documento, el término “arilo C_{6-10} -alquilo C_{1-6} ”, en sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo alquilo C_{1-6} tal como se define en el presente documento, en el que uno o más átomos de hidrógeno se reemplazan por un arilo C_{6-10} tal como se define en el presente documento. Los ejemplos de radicales arilo C_{6-10} -alquilo C_{1-6} incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo, y similares.

La presente invención se refiere a una formulación que comprende:

- un primer componente que comprende al menos un isocianato específico y al menos una resina amínica, en el que dicha resina amínica es el producto de condensación de un aldehído con un compuesto seleccionado del grupo que comprende urea, melamina, benzoguanamina, glicoluril, acetoguanamina y mezclas de los mismos; y

- un segundo componente que comprende al menos un poliéter, en el que dicho poliéter comprende al menos un resto de óxido de etileno y al menos un grupo isocianato reactivo seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxilo y tiol.

En particular, la presente invención se refiere a una formulación que comprende:

- un primer componente que se forma a partir de al menos un isocianato específico y al menos una resina amínica, en el que dicha resina amínica es el producto de condensación de un aldehído con un compuesto seleccionado del grupo que comprende urea, melamina, benzoguanamina, glicoluril, acetoguanamina y mezclas de los mismos; y

- un segundo componente que comprende al menos un poliéter, en el que dicho poliéter comprende al menos un resto de óxido de etileno y al menos un grupo isocianato reactivo seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxilo y tiol; preferiblemente dicho poliéter comprende al menos un resto de óxido de etileno y al menos un hidroxilo.

En una realización, la formulación según la invención comprende al menos dos componentes.

El primer componente de la formulación según la invención comprende al menos un isocianato específico. El al menos un isocianato se selecciona de diisocianato de difenilmetano (MDI) en forma de sus isómeros 2,4', 2,2' y 4,4' y mezclas de los mismos (también denominados MDI puro), las mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos (conocidos en la técnica como MDI “en bruto” o polimérico).

En una realización, el al menos un isocianato se selecciona del grupo que comprende 2,2' o 4,4'-MDI, homopolímeros y mezclas de los mismos, o mezclas de 2,2' y 4,4'-diisocianato de difenilmetano y oligómeros de los mismos. En una realización, el al menos un isocianato se selecciona de 4,4'-MDI u homopolímeros de los mismos.

La mezcla de poliisocianato puede producirse según cualquiera de las enseñanzas conocidas en la técnica. El

contenido en isómeros del diisocianato de difenilmetano puede llevarse dentro de los intervalos requeridos, si es necesario, mediante técnicas que se conoce muy bien en la técnica.

Una técnica para cambiar el contenido en isómeros es añadir MDI monomérico a una mezcla de MDI que contiene una cantidad de MDI polimérico que es mayor que la deseada.

En algunas realizaciones, el al menos un isocianato puede estar presente en una cantidad de al menos el 0,5% en peso, basándose en el 100% en peso de la formulación total. Por ejemplo, el al menos un isocianato puede estar presente en la formulación en una cantidad de al menos el 5% en peso, por ejemplo en una cantidad de al menos el 10% en peso, por ejemplo en una cantidad de al menos el 15% en peso basándose en el peso total (100%) de la formulación. Por ejemplo, el al menos un isocianato puede estar presente en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 60% en peso, por ejemplo desde el 5 hasta el 40% en peso, por ejemplo desde el 10 hasta el 30% en peso, por ejemplo desde el 15 hasta el 25% en peso basándose en el 100% en peso de la formulación total.

El primer componente de la formulación según la invención comprende también al menos una resina amínica, en el que dicha resina es el producto de condensación de un aldehído con al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende urea, melamina, benzoguanamina, glicoluril, acetoguanamina y mezclas de los mismos.

Ejemplos no limitativos de aldehídos adecuados comprenden formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído y furfural; preferiblemente el aldehído es formaldehído.

Ejemplos no limitativos de resinas amínicas adecuadas comprenden resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de melamina-urea-formaldehído, resinas de melamina-urea-fenol-formaldehído, resinas de melamina-fenol-formaldehído, resinas de benzoguanamina-formaldehído, resinas de glicoluril-formaldehído y resinas de acetoguanamina-formaldehído.

Según algunas realizaciones, la al menos una resina amínica está presente en una cantidad de al menos el 30% en peso, basándose en el 100% en peso de la formulación total. Por ejemplo, la al menos una resina amínica puede estar presente en una cantidad de al menos el 40% en peso, por ejemplo de al menos el 50% en peso, basándose en el 100% en peso de la formulación. Por ejemplo, la al menos una resina amínica puede estar presente en la formulación en una cantidad de desde el 30 hasta el 95% en peso, por ejemplo desde el 40 hasta el 90% en peso, por ejemplo desde el 50 hasta el 85% en peso, basándose en el 100% en peso de la formulación.

La presente formulación también comprende un segundo componente, que comprende al menos un poliéter, en el que dicho poliéter comprende al menos un resto de óxido de etileno y al menos un grupo isocianato reactivo seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxilo y tiol, preferiblemente hidroxilo.

El poliéter tal como se usa en el presente documento puede representar mezclas de diferentes productos de alcoxilación de polioles. Los polioles poliéter preferidos incluyen aquellos en los que están presentes unidades de óxido de propileno polimerizadas y/o unidades de óxido de etileno polimerizadas. Estas unidades pueden disponerse en una distribución estadística, en forma de bloques de óxido de polietileno dentro de las cadenas y/o de manera terminal.

En una realización, el poliéter tiene una funcionalidad nominal promedio de 1 a 6, más preferiblemente una funcionalidad de 1 a 4, lo más preferiblemente una funcionalidad de 1 ó 2. El término "funcionalidad nominal promedio" se usa en el presente documento para indicar la funcionalidad promedio en número (número de grupos funcionales por molécula) del poliéter sobre el supuesto de que esta es la funcionalidad promedio en número del/de los iniciador(es) usado(s) en su preparación, aunque en la práctica será a menudo algo menos debido a alguna insaturación terminal.

Tal como se usa en el presente documento, el término "promedio" se refiere un promedio en número a menos que se indique lo contrario. Preferiblemente, los grupos funcionales son grupos isocianato funcionales reactivos. Ejemplos no limitativos de grupos isocianato reactivos pueden seleccionarse del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxilo y tiol.

El al menos un poliéter para su uso en la formulación comprende al menos un resto de óxido de etileno. Preferiblemente, poliéteres útiles para preparar la formulación de la presente invención contienen al menos aproximadamente el 15% en peso de grupos óxido de etileno, y más preferiblemente entre el 50% y el 100% en peso de grupos óxido de etileno, basándose en el 100% en peso del al menos un poliéter.

Tal como se usa en el presente documento, los términos "poliéter que comprende al menos un resto de óxido de etileno" "poliéter que contiene óxido de etileno" y "poliéter que contiene EO" se usan indistintamente. Tal como se usa en el presente documento, los términos "resto de óxido de etileno", "grupo óxido de etileno" y "unidad óxido de etileno" se usan indistintamente, y se refieren a restos de la fórmula $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$, excluyendo tales restos que forman parte de un resto de óxido de propileno, descrito mediante la fórmula $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$.

Los ejemplos no limitativos de poliéteres que pueden usarse para preparar la formulación según la invención incluyen los productos obtenidos mediante la polimerización de óxido de etileno incluyendo productos obtenidos mediante la copolimerización de óxido de etileno con otro óxido cíclico, por ejemplo óxido de propileno, en presencia de un compuesto iniciador, preferiblemente en presencia de uno o más iniciadores polifuncionales.

Los compuestos iniciadores adecuados contienen una pluralidad de átomos de hidrógeno activos y comprenden agua y poliéteres de bajo peso molecular, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, ciclohexanodimetanol, resorcinol, bisfenol A, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexantriol, pentaeritritol y similares. Pueden usarse mezclas de iniciadores y/u óxido cíclico.

Los poliéteres especialmente útiles adecuados para la invención incluyen poli(oxietileno-oxipropileno) dioles y/o trioles obtenidos mediante la adición secuencial de óxidos de propileno y etileno a iniciadores di o trifuncionales, tal como se describe totalmente en la técnica anterior. También son útiles mezclas de dichos dioles y trioles. Muy preferidos son los monooles y dioles.

Según realizaciones de la presente invención, el al menos un poliéter puede seleccionarse del grupo que comprende polietilenglicol, polietilenglicol monometil éter, polietilenglicol monoetil éter, polietilenglicol monopropil éter, polietilenglicol monoisopropil éter, polietilenglicol monobutil éter, polietilenglicol monopentil éter, polietilenglicol monohexil éter, polietilenglicol monofenil éter, polietilenglicol monobencil éter y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el al menos un poliéter puede seleccionarse del grupo que comprende polietilenglicol monometil éter, polietilenglicol, o mezclas de los mismos.

En una realización de la invención, el poliéter tiene un peso equivalente promedio en número de aproximadamente 700 a aproximadamente 5000, y un peso equivalente preferido que oscila entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 4000, más preferiblemente que oscila entre aproximadamente 1200 y aproximadamente 3500 y lo más preferiblemente que oscila entre aproximadamente 1500 y aproximadamente 3000. Según algunas realizaciones, el poliéter puede tener un peso molecular promedio M_w de desde 62 hasta 40000, preferiblemente desde 100 hasta 20000, más preferiblemente desde 200 hasta 10000, lo más preferiblemente desde 400 hasta 6000.

En algunas realizaciones, el poliéter puede estar presente en una cantidad de al menos el 0,01% en peso basándose en el 100% en peso de la formulación total. Por ejemplo, el poliéter puede estar presente en una cantidad de al menos el 0,03% en peso, por ejemplo en una cantidad de al menos el 0,1% en peso, por ejemplo en una cantidad de al menos el 0,3% en peso, preferiblemente en una cantidad de al menos el 0,5% en peso basándose en el 100% en peso de la formulación.

Tal como se usa en el presente documento, los términos “% en peso”, “% peso”, “porcentaje de peso” o “porcentaje en peso” se usan indistintamente.

En algunas realizaciones, el poliéter puede estar presente en la formulación en una cantidad que oscila entre el 0,01 y el 50% en peso, por ejemplo entre el 0,03 y el 40% en peso, de manera deseable entre el 0,1 y el 30% en peso, preferiblemente entre el 0,3 y el 25% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 20% en peso basándose en el 100% en peso de la formulación.

Según algunas realizaciones, la formulación puede tener un contenido en óxido de etileno (EO) de al menos el 1% en peso, basándose en el 100% en peso del al menos un isocianato y el al menos un poliéter combinados. Por ejemplo, el contenido en EO puede ser de al menos el 2% en peso, por ejemplo de al menos el 3% en peso, por ejemplo de al menos el 5% en peso, por ejemplo de al menos el 10% en peso, por ejemplo de al menos 15% en peso, por ejemplo de al menos el 20% en peso, por ejemplo de al menos el 25% en peso, por ejemplo de al menos el 30% en peso, por ejemplo de al menos el 40% en peso, basándose en el 100% en peso del al menos un isocianato y el al menos un poliéter combinados.

Tal como se usa en el presente documento, el término “contenido en EO con respecto a isocianato” se refiere a la parte, expresada en porcentaje en peso, de óxido de etileno, en comparación con la cantidad total en peso del al menos un isocianato y el al menos un poliéter combinados.

En algunas realizaciones, la formulación puede comprender además al menos un aditivo seleccionado del grupo que comprende un endurecedor, un tensioactivo, un agente de liberación, una cera o un pigmento.

En algunas realizaciones, el aditivo puede estar presente en una cantidad de al menos el 0,01% en peso, por ejemplo al menos el 0,03% en peso, por ejemplo al menos el 0,1% en peso, preferiblemente al menos el 0,3% en peso, preferiblemente al menos el 1% en peso basándose en el peso total (100%) de la formulación.

En una realización, dicho aditivo es un endurecedor. Ejemplos no limitativos de endurecedores adecuados comprenden sales de amonio, anhídridos y aminas. En algunas realizaciones, el endurecedor puede ser una sal de amonio de un ácido orgánico o inorgánico. Ejemplos no limitativos de sales de amonio son sulfato de amonio, cloruro

de amonio, carbonato de amonio, fosfato de mono y diamonio, borato de amonio, citrato de amonio y nitrato de amonio. Preferiblemente, el endurecedor se selecciona de sulfato de amonio o cloruro de amonio, preferiblemente el endurecedor es sulfato de amonio. Un ejemplo no limitativo de un tensioactivo es silicona. Ejemplos no limitativos de ceras son cera parafínica o cera de emulsión. Ejemplos no limitativos de pigmentos adecuados comprenden dióxido de titanio, bórax de zinc, oxalatos, mica, perlita, arcillas y dióxido de silicio.

La presente invención también abarca una composición obtenida mezclando el primer componente con el segundo componente de la formulación según la invención.

La presente invención también abarca un método para preparar una composición tal como se describió anteriormente, que comprende las etapas de:

- mezclar al menos un isocianato con al menos una resina amínica para preparar un primer componente tal como se describió anteriormente; y

- añadir al primer componente un segundo componente que comprende al menos poliéter tal como se describió anteriormente y mezclar obteniendo de ese modo una composición tal como se describió anteriormente.

Las presentes formulaciones y composiciones proporcionan adhesivos particularmente buenos.

La presente invención también abarca el uso de la formulación o composición según la invención como adhesivo. La formulación o composición puede ser particularmente útil como adhesivo para un material que comprende lignocelulosa, también denominado en el presente documento "material lignocelulósico".

Ejemplos no limitativos de materiales lignocelulósicos comprenden hebras de madera, partículas de madera, fibras de madera, virutas, chapas de madera, lana de madera, corcho, corteza, serrín y productos residuales similares de la industria maderera así como otros materiales que tienen una base lignocelulósica tales como papel, bagazo, paja, lino, sisal, bambú, fibras de coco, cáñamo, juncos, cañas, cascarillas de arroz, vainas, hierba, cáscaras de nuez y similares. Además, el material lignocelulósico puede mezclarse con otros materiales particulados o fibrosos tales como residuo de espuma molido (por ejemplo, residuo de espuma de poliuretano molido), rellenos minerales, fibra de vidrio, mica, caucho, residuo textil tal como fibras de plástico y tejidos. El material lignocelulósico puede usarse en forma de granulados, virutas o astillas, fibras, hebras, esferas o polvo. Preferiblemente, el material lignocelulósico comprende madera.

La presente invención también abarca el uso de la formulación o composición según la invención para unir al menos un producto que contiene lignocelulosa, también denominado en el presente documento "cuerpo lignocelulósico". Las formulaciones o composiciones según la invención también pueden ser particularmente útiles para preparar un cuerpo lignocelulósico.

La presente invención también abarca un procedimiento para unir materiales lignocelulósicos que comprende recubrir los materiales lignocelulósicos con una formulación o composición según la invención y curar la formulación o composición.

La presente invención también abarca un sustrato que comprende una formulación o composición según la invención.

La presente invención también abarca un cuerpo lignocelulósico preparado usando la formulación o composición según la invención.

El cuerpo lignocelulósico puede prepararse poniendo en contacto el material lignocelulósico con una formulación o composición según la invención, por ejemplo por medio de mezclado, pulverización y/o distribución de la formulación o composición con/sobre el material lignocelulósico y presionando el material lignocelulósico, preferiblemente mediante prensión caliente, por ejemplo a una temperatura de entre 120°C y 300°C, preferiblemente entre 140°C y 270°C y por ejemplo a de 2 a 6 MPa de presión específica. El material lignocelulósico tras el tratamiento con la formulación o composición según la invención puede colocarse sobre placas de prensado hechas de aluminio o acero que sirve para llevar el barniz al interior de la prensa en donde se comprime hasta el grado deseado, habitualmente a una temperatura de entre 120°C y 300°C, preferiblemente entre 140°C y 270°C. Al inicio de una serie de fabricación puede ser de ayuda, pero no esencial, condicionar las placas de prensa mediante pulverización de sus superficies con un agente de liberación externo o aumentar el tiempo de ciclo de la primera carga de prensa. Entonces puede usarse una prensa preacondicionada muchas veces en el procedimiento de la invención sin tratamiento adicional.

Los ejemplos no limitativos de cuerpos lignocelulósicos incluyen tableros de filamentos orientados (OSB), madera de obra compuesta estructural (SCL), tablero de obleas, tablero de fibras, tablero de partículas, tablero de aglomerado, tablero de fibras de densidad media (MDF), tablero duro (también denominado tablero de fibras de alta densidad o HDF), madera contrachapada, y tableros que son un material compuesto de filamentos y chapas de madera.

La invención se ilustra, pero no se limita, mediante los siguientes ejemplos.

Los ejemplos descritos a continuación ilustran el efecto de las formulaciones y composiciones según realizaciones de la presente invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y todos los porcentajes en los siguientes ejemplos, así como en toda la memoria descriptiva, son partes en peso o porcentajes en peso respectivamente. Tal como se usa en el presente documento, el término "contenido en EO con respecto a MDI" se refiere al porcentaje en peso del contenido en óxido de etileno del al menos un poliéter con respecto al peso total del al menos un isocianato y el al menos un poliéter combinados, en el que el isocianato es MDI o pMDI.

Se usaron los siguientes compuestos en los ejemplos:

- Suprasec 5025 es un isocianato de difenilmetano polimérico (pMDI) con un peso molecular promedio en peso M_w de 375 (Huntsman).

- DME 500 es un óxido de dimetoxipolietileno con un peso molecular promedio en peso M_w de 500 (Huntsman).

- MoPEG 500 es un monometil éter de polietilenglicol con un peso molecular promedio en peso M_w de 500 (Huntsman).

- Daltocel F442 es un poli(oxietil/oxipropil)poliéter con un contenido en óxido de etileno del 73,5% y un peso molecular promedio en peso M_w de 3500 (Huntsman). El contenido en EO se determinó a partir de ¹H-RMN.

Los tiempos de gelificación de las formulaciones o composiciones de los ejemplos se midieron transfiriendo 5g de la formulación o composición en un tubo de vidrio. Entonces se sumergió el tubo en un baño de aceite a 100°C y se usó una espátula de vidrio para agitar con un movimiento vertical continuo. Se registró el tiempo desde el punto de inmersión hasta que se gelificó la mezcla. El punto de gelificación se define como el punto en el tiempo en el que la viscosidad ha aumentado en tal grado que la mezcla resiste a agitación adicional.

Para todos los ejemplos, se midió la exoterma de la reacción del isocianato con calorimetría diferencial de barrido (DSC) en presencia de albura (55/45 p/p pegamento/albura; 20 mg de muestra; incremento de 5°C/min desde -20°C hasta 200°C).

Ejemplo comparativo 1

Se mezclaron 2,10 g de isocianato de difenilmetano polimérico pMDI (Suprasec 5025) con 7,90 g de UF y 0,2g de sulfato de amonio (endurecedor) a 25°C.

No hubo aditivo de poliéter, y el contenido en EO con respecto a MDI fue del 0,0%. El tiempo de gelificación fue de 1 min 40 s y la exoterma de gelificación fue de 100,0°C.

Ejemplo comparativo 2

Se mezclaron 1,80 g de isocianato de difenilmetano polimérico pMDI (Suprasec 5025) con 8,00 g de UF y 0,2 g de sulfato de amonio (endurecedor) a 25°C. Después de eso, se añadieron 0,20 g de óxido de dimetoxipolietileno M_w 500 (DME 500) a esta mezcla y se agitaron a 25°C.

El poliéter añadido no comprendía grupos funcionales isocianato reactivo, y el contenido en EO con respecto a MDI fue del 10,0%. El tiempo de gelificación fue de 1 min 55 s y la exoterma de gelificación fue de 100,0°C.

Ejemplo 3

Se mezclaron 1,80 g de isocianato de difenilmetano polimérico pMDI (Suprasec 5025) con 8,00 g de UF y 0,2 g de sulfato de amonio (endurecedor) a 25°C. Después de eso, se añadieron 0,20 g de monometil éter de polietilenglicol M_w 500 (MoPEG 500) a esta mezcla y se agitaron a 25°C.

El poliéter añadido fue un poliéter monoreactivo con un contenido en EO con respecto a MDI del 10,0%. El tiempo de gelificación fue de 1 min 40 s y la exoterma de gelificación fue de 90,0°C.

Ejemplo 4

Se mezclaron 1,90 g de isocianato de difenilmetano polimérico pMDI (Suprasec 5025) con 6,50 g de UF y 0,2 g de sulfato de amonio (endurecedor) a 25°C. Después de eso, se añadieron 0,80 g de un poli(oxietil/oxipropil)poliéter M_w 3500 (Daltocel F442) a esta mezcla y se agitaron a 25°C.

El poliéter añadido fue un poliéter direactivo con un contenido en EO con respecto a MDI del 22,0%. El tiempo de

gelificación fue de 1 min 26 s y la exoterma de gelificación fue de 79,0°C.

Ejemplo 5

- 5 Se mezclaron 1,90 g de isocianato de difenilmetano polimérico pMDI (Suprasec 5025) con 6,50 g de UF y 0,2g de sulfato de amonio (endurecedor) a 25°C. Después de eso, se añadieron 1,60g de un poli(oxietil/oxipropil)poliéter M_w 3500 (Daltocel F442) a esta mezcla y se agitaron a 25°C.

- 10 El poliéter añadido fue un poliéter direactivo con un contenido en EO con respecto a MDI del 33,0%. El tiempo de gelificación fue de 1 min 26 s y la exoterma de gelificación fue de 60,0°C.

- 15 En comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2, los resultados obtenidos en los ejemplos según realizaciones de la invención mostraron que la combinación de UF y MDI con un poliéter mejoró la miscibilidad de la mezcla. Además, el contenido en óxido de etileno en el poliéter o en la mezcla final redujo significativamente el tiempo de gelificación y/o la temperatura necesaria para iniciar las reacciones de curado. De esta manera, pueden controlarse propiedades de pegamento (adhesivo) mediante la elección del poliéter en la composición tal como se reivindica.

- 20 Debe entenderse que aunque se han comentado realizaciones preferidas y/o materiales para proporcionar realizaciones según la presente invención, pueden realizarse diversas modificaciones o cambios sin apartarse del alcance y el espíritu de esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Formulación que comprende:

- un primer componente que se forma a partir de al menos un isocianato seleccionado de diisocianato de difenilmetano en forma de sus isómeros 2,4', 2,2' y 4,4' y mezclas de los mismos y las mezclas de diisocianatos de difenilmetano y oligómeros de los mismos y al menos una resina amínica, en el que dicha resina amínica es el producto de condensación de un aldehído con un compuesto seleccionado del grupo que comprende urea, melamina, benzoguanamina, glicoluril, acetoguanamina y mezclas de los mismos; y

- un segundo componente que comprende al menos un poliéter, en el que dicho poliéter comprende al menos un resto de óxido de etileno y al menos un grupo isocianato reactivo seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxilo y tiol, preferiblemente hidroxilo.

2. Formulación según la reivindicación 1, en el que dicha resina amínica es el producto de condensación de un compuesto tal como se define en la reivindicación 1, con un aldehído seleccionado del grupo que comprende formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído y furfural.

3. Formulación según la reivindicación 1 ó 2, en la que la formulación tiene un contenido en óxido de etileno de al menos el 1% en peso basándose en el 100% en peso del al menos un isocianato y el al menos un poliéter combinados.

4. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el al menos un poliéter comprende el producto de reacción obtenido mediante la polimerización de óxido de etileno o el producto de reacción obtenido mediante la copolimerización de óxido de etileno con al menos un otro óxido cíclico, por ejemplo óxido de propileno, en presencia de al menos un iniciador polifuncional seleccionado del grupo que comprende etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, ciclohexanodimetanol, resorcinol, bisfenol A, glicerol, trimetilolopropano, 1,2,6-hexantriol, pentaeritritol y mezclas de los mismos.

5. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el al menos un poliéter tiene un peso molecular promedio en peso M_w de desde 400 hasta 40000.

6. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la al menos una resina amínica está presente en una cantidad de al menos el 30% en peso, basándose en el 100% en peso de la formulación total.

7. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el al menos un isocianato está presente en una cantidad de al menos el 0,5% en peso, basándose en el 100% en peso de la formulación total.

8. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el al menos un poliéter está presente en una cantidad de al menos el 0,01% en peso, basándose en el 100% en peso de la formulación total.

9. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la formulación comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que comprende un endurecedor, un tensioactivo, un agente de liberación, una cera y un pigmento.

10. Composición obtenida mezclando el primer componente con el segundo componente de la formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Uso de una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, o de una composición según la reivindicación 10, como adhesivo.

12. Uso según la reivindicación 11, para unir al menos un cuerpo lignocelulósico.

13. Cuerpo lignocelulósico preparado usando una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, o una composición según la reivindicación 10.

14. Método para preparar una composición según la reivindicación 10, que comprende las etapas de:

- mezclar al menos un isocianato con al menos una resina amínica tal como se describe en la reivindicación 1; y

- añadir al menos un poliéter tal como se describe en la reivindicación 1 y mezclar, obteniendo de ese modo una composición según la reivindicación 10.