(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 763 390**

(51) Int. CI.:

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)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2013 PCT/EP2013/050215**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13110494**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2013 E 13700511 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 2807205**

(54) Título: **Composición adhesiva para madera**

(30) Prioridad:

26.01.2012 EP 12152559

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.05.2020

(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

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

Composición adhesiva para madera

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

Las resinas amínicas, tales como las resinas de urea-formaldehído (UF), son los adhesivos para madera más usados, en particular, para la fabricación de tableros de partículas, debido a su bajo coste, alta velocidad de curado y buen rendimiento. Típicamente, la adición de isocianatos, tales como el diisocianato de difenilmetileno (MDI), a las resinas de UF se realiza para mejorar el rendimiento de estas últimas en términos de estabilidad hidrolítica y rendimiento mecánico, tales como resistencia mínima, módulo, dureza de compresión e hinchamiento en espesor, y emisiones de formaldehído.

Las resinas de urea-formaldehído son sistemas acuosos de cola y muestran malas características de miscibilidad con isocianatos tras la combinación/mezclado. Como consecuencia, la separación de fases se puede producir en la mezcla procurando regiones enriquecidas con isocianato. Por ejemplo, se ha documentado (Wieland et al, Journal of Applied Polymer Science, 104, 2633-2636, 2007) que se forman grupos y agregados coloidales después del curado de UF y diisocianato de difenilmetileno polimérico (pMDI). Obviamente, dicha morfología controlada por compatibilidad afecta las propiedades finales de la cola.

La mala miscibilidad de los componentes también puede dar lugar a colas que tienen un área de superficie aumentada (morfología diferente, topografía en forma de gota). Además, estos materiales también muestran altos contenidos de sol, debido a los menores grados de conversión/reticulación.

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

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

- Uso de tensioactivos para mejorar la miscibilidad, por ejemplo, siliconas. No se prefiere esta solución debido a cuestiones de plastificación, fugitividad del tensioactivo (migración a la superficie), pintabilidad posterior a la producción y posibles cuestiones de adhesión/liberación.

- Modificación (por ejemplo, modificación química) de MDI con compuestos similares a 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. No se prefiere esta solución debido a cuestiones de estabilidad, tales como una vida en almacenamiento limitada.

- Uso de configuraciones de mezclado especializadas (alto cizallamiento, mezclado ultrasónico, etc.) y/o uso de energías de mezclado mayores para homogeneizar mejor las gotas de isocianato dentro de la matriz de resina amínica. No se prefiere esta solución porque son necesarios dispositivos/configuraciones de mezclado especiales. Asimismo, la mezcla solo puede tener una vida útil limitada antes de que se establezcan las cualidades termodinámicamente preferentes.

El documento US 6 297 313 divulga un sistema adhesivo pulverizable, que comprende una composición adhesiva que comprende una resina de aldehído y un isocianato polimérico.

El documento US 6 316 539 se refiere a resina diluible en agua, a un proceso para los productos y a la aplicación de la misma.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de composiciones que superen una o más de las cuestiones mencionadas anteriormente. Es un objetivo de la presente invención superar una o más de las cuestiones mencionadas anteriormente. Más particularmente, es un objetivo de la presente invención mejorar la miscibilidad de mezclas híbridas de resina amínica/isocianato.

Los autores de la presente invención han descubierto ahora sorprendentemente que uno o más de estos objetivos se pueden obtener mediante una composición obtenida al mezclar simultáneamente al menos un poliisocianato seleccionado de diisocianato de difenilmetano en forma de sus isómeros 2,4' 2,2' y 4,4' y mezclas del mismo y las mezclas de diisocianatos de difenilmetano y oligómeros de los mismos, al menos un poliéter y al menos una resina amínica, en la que dicho poliéter comprende al menos un 15 % en peso de grupos de óxido de etileno y al menos un grupo reactivo de isocianato seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxi y tiol, y en la que dicha resina amínica es el producto de condensación de un aldehído con un compuesto seleccionado del grupo que comprende urea, melamina, benzoguanamina, glicolurilo, acetoguanamina y mezclas de los mismos.

En comparación con el uso de tensioactivos de silicona, la adición de un poliéter como agente compatibilizante evita cualquier problema de adhesión/liberación y/o cuestiones de pintabilidad posteriores a la producción. Asimismo, el poliéter tiene la ventaja de ser un aditivo no fugitivo.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición adecuada como adhesivo para madera. La composición de acuerdo con el primer aspecto se obtiene mezclando al menos un isocianato, al menos un poliéter y al menos una resina amínica, en la que dicho poliéter comprende al menos un resto de óxido de etileno y al menos un grupo reactivo de isocianato seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxi y tiol; y en la que dicha resina amínica es el producto de condensación de un aldehído con un compuesto seleccionado del grupo que comprende urea, melamina, benzoguanamina, glicolurilo, acetoguanamina y mezclas de los mismos.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención también engloba un procedimiento para preparar una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención, que comprende la etapa de mezclar al menos una resina amínica, al menos un poliéter y al menos un isocianato como se describe en el primer aspecto de la invención, obteniendo de este modo una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

De acuerdo con un tercer aspecto, la presente invención también engloba el uso de una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención como adhesivo.

De acuerdo con un cuarto aspecto, la presente invención también engloba un cuerpo lignocelulósico preparado usando una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

Las reivindicaciones independientes y dependientes establecen rasgos particulares y preferentes de la invención. Los rasgos de las reivindicaciones dependientes se pueden combinar con los rasgos de las reivindicaciones independientes u otras dependientes según corresponda.

Las características, rasgos y ventajas anteriores y otros 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 composiciones de la invención, debe entenderse que esta invención no se limita a composiciones particulares descritas, ya que, por supuesto, dichas composiciones pueden variar. También debe entenderse que la terminología usada en el presente documento no pretende ser limitante, ya que el alcance de la presente invención estará limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.

Como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "uno/a" y "el/la" incluyen tanto referencias singulares como plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A modo de ejemplo, "un isocianato" significa un isocianato o más de un isocianato.

Las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto de", como se usan en el presente documento, son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivas o de carácter abierto y no excluyen miembros, elementos o etapas de procedimiento no mencionados adicionales. Se apreciará que las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto de", como se usan en el presente documento, comprenden las expresiones "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 procedimiento que se emplea para determinar el valor.

La mención de intervalos numéricos por extremos incluye todos los números enteros y, cuando corresponda, las fracciones incluidas dentro de ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando se refiere, por ejemplo, a un número de elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se refiere, por ejemplo, a mediciones). La mención de extremos también incluye los valores de los extremos (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo.

Todas las referencias citadas en la presente memoria descriptiva se incorporan aquí como referencia en su totalidad. En particular, en el presente documento, las enseñanzas de todas las referencias 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, incluidos los términos técnicos y científicos, tienen el significado que comúnmente entiende un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. Por medio de orientación posterior, se incluyen definiciones de términos para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

En los siguientes pasajes, se definen diferentes aspectos de la invención más detalladamente. Cada aspecto así definido se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo

contrario. En particular, cualquier rasgo indicado como preferente o ventajoso se puede combinar con cualquier otro rasgo o rasgos indicados como preferentes o ventajosos.

La referencia a lo largo de esta memoria descriptiva a "un modo de realización" significa que un rasgo, estructura o característica particular descrito en relación con el modo de realización se incluye en al menos un modo de realización de la presente invención. Por tanto, las apariciones de la frase "en un modo de realización" en diversos lugares a lo largo de esta memoria descriptiva no se refieren necesariamente al mismo modo de realización, pero pueden hacerlo. Además, los rasgos, estructuras o características particulares se pueden combinar de cualquier manera adecuada, como resultaría evidente a un experto en la técnica a partir de esta divulgación, en uno o más modos de realización. Además, aunque algunos modos de realización descritos en el presente documento incluyen algunos, pero no otros rasgos incluidos en otros modos de realización, se pretende que las combinaciones de rasgos de diferentes modos de realización se encuentren dentro del alcance de la invención y formen diferentes modos de realización, como entenderían los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las reivindicaciones adjuntas, cualquiera de los modos de realización reivindicados se puede usar en cualquier combinación.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo radical de hidrocarburo saturado lineal o ramificado unido por enlaces carbono-carbono simples que tiene 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.

Como se usa en el presente documento, la expresión "arilo C_{6-10} ", por sí misma o como parte de otro sustituyente, se refiere a fenilo, naftilo, indanilo o 1,2,3,4-tetrahidro-naftilo.

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

La presente invención proporciona una composición que se obtiene mezclando al menos un isocianato, al menos un poliéter y al menos una resina amínica, en la que dicho poliéter comprende al menos un resto de óxido de etileno y al menos un grupo reactivo de isocianato seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxi y tiol; y en la que dicha resina amínica es el producto de condensación de un aldehído con un compuesto seleccionado del grupo que comprende urea, melamina, benzoguanamina, glicolurilo, acetoguanamina y mezclas de los mismos.

En un modo de realización, la composición de acuerdo con la invención se obtiene mezclando simultáneamente (por ejemplo, haciendo reaccionar) al menos un isocianato, al menos un poliéter y al menos una resina amínica, en la que dicho poliéter comprende al menos un resto de óxido de etileno y al menos un grupo reactivo de isocianato seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxi y tiol, y en la que dicha resina amínica es el producto de condensación de un aldehído con un compuesto seleccionado del grupo que comprende urea, melamina, benzoguanamina, glicolurilo, acetoguanamina y mezclas de los mismos.

La composición de acuerdo con la invención comprende al menos un poliéter en la que dicho poliéter comprende al menos un resto de óxido de etileno y al menos un grupo reactivo de isocianato seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxi y tiol, preferentemente, hidroxilo.

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

En un modo de realización, el poliéter tiene una funcionalidad nominal promedio de 1 a 6, más preferentemente, una funcionalidad de 1 a 4, lo más preferentemente, una funcionalidad de 1 o 2. La expresión "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 sea la funcionalidad promedio en número del (de los) iniciador(es) usados(s) en su preparación, aunque, en la práctica, a menudo será algo menor debido a alguna insaturación terminal.

Como se usa en el presente documento, el término "promedio" se refiere al promedio en número a menos que se indique lo contrario. Preferentemente, los grupos funcionales son grupos funcionales reactivos de isocianato. Los ejemplos no limitantes de grupos reactivos de isocianato se pueden seleccionar del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxi y tiol.

El al menos un poliéter para su uso en la composición comprende al menos un resto de óxido de etileno. Preferentemente, los poliéteres útiles para preparar la composición de la presente invención contienen al menos aproximadamente un 15 % en peso de grupos de óxido de etileno y, más preferentemente, entre un 50 % a un 100 % en peso de grupos de óxido de etileno, en base al 100 % en peso de al menos un poliéter.

Como se usa en el presente documento, las expresiones "poliéter que comprende al menos un resto de óxido de etileno", "poliéter que contiene óxido de etileno" y "poliéter que contiene EO" se usan de manera intercambiable. Como se usa en el presente documento, las expresiones "resto de óxido de etileno", "grupo de óxido de etileno" y "unidad de óxido de etileno" se usan de manera intercambiable y se refieren a restos de la fórmula ($-CH_2-CH_2-O-$), que excluye dichos restos que forman parte de un resto de óxido de propileno, descritos por la fórmula ($-CH_2-CH_2-CH_2-O-$).

Los ejemplos no limitantes de poliéteres que se pueden usar para preparar la composición de acuerdo con la invención incluyen los productos obtenidos por la polimerización de óxido de etileno, que incluye los productos obtenidos por la copolimerización de óxido de etileno con otro óxido cíclico, por ejemplo, óxido de propileno, en presencia de un compuesto iniciador, preferentemente, en presencia de uno o más iniciadores polifuncionales.

Los compuestos iniciadores adecuados contienen una pluralidad de átomos de hidrógeno activo y comprenden agua y poliéteres de bajo peso molecular, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, ciclohexanodimetanol, resorcinol, bisfenol A, glicerol, trimetilolopropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol y similares. Se pueden usar mezclas de iniciadores y/u óxido cíclico.

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

De acuerdo con los modos de realización de la presente invención, el al menos un poliéter se puede seleccionar del grupo que comprende polietilenglicol, polietilenglicolmonometiléter, polietilenglicolmonoetiléter, polietilenglicolmonopropiléter, polietilenglicolmonoisopropiléter, polietilenglicolmonobutiléter, polietilenglicolmonopentiléter, polietilenglicolmonohexiléter, polietilenglicolmonofeniléter, polietilenglicolmonobenciléter y mezclas de los mismos. Preferentemente, el al menos un poliéter se puede seleccionar del grupo que comprende polietilenglicolmonometiléter, polietilenglicol o mezclas de los mismos.

En un modo de realización de la invención, el poliéter tiene un peso equivalente promedio en número de aproximadamente 700 a aproximadamente 5000, y un peso equivalente preferente que varía de aproximadamente 1000 a aproximadamente 4000, más preferentemente, que varía de aproximadamente 1200 a aproximadamente 3500 y, lo más preferentemente, que varía de aproximadamente 1500 a aproximadamente 3000. De acuerdo con algunos modos de realización, el poliéter puede tener un peso molecular M_w promedio de 62 a 40.000, preferentemente, de 100 a 20.000, más preferentemente, de 200 a 10.000, lo más preferentemente, de 400 a 6000.

En algunos modos de realización, el poliéter puede estar presente en una cantidad de al menos un 0,01 % en peso basado en el 100 % en peso de la composición total. Por ejemplo, el poliéter puede estar presente en una cantidad de al menos un 0,03 % en peso, por ejemplo, en una cantidad de al menos un 0,1 % en peso, por ejemplo, en una cantidad de al menos un 0,3 % en peso, preferentemente, en una cantidad de al menos un 0,5 % basado en el 100 % en peso de la composición.

Como se usa en el presente documento, las expresiones "% en peso" o "porcentaje en peso" se usan de manera intercambiable.

En algunos modos de realización, el poliéter puede estar presente en la composición en una cantidad que varía de un 0,01 a un 50 % en peso, por ejemplo, de un 0,03 a un 40 % en peso, deseablemente, de un 0,1 a un 30 % en peso, preferentemente, de un 0,3 a un 25 % en peso, preferentemente, de un 0,5 a un 20 % en peso basado en el 100 % en peso de la composición.

De acuerdo con algunos modos de realización, la composición puede tener un contenido de óxido de etileno (EO) de al menos un 1 % en peso, basado en el 100 % en peso del al menos un isocianato y el al menos un poliéter combinados. Por ejemplo, el contenido de EO puede ser de al menos un 2 % en peso, por ejemplo, de al menos un 3 % en peso, por ejemplo, de al menos un 5 % en peso, por ejemplo, de al menos un 10 % en peso, por ejemplo, de al menos un 15 % en peso, por ejemplo, de al menos un 20 % en peso, por ejemplo, de al menos

un 25 % en peso, por ejemplo, de al menos un 30 % en peso, por ejemplo, de al menos un 40 % en peso, basado en el 100% en peso del al menos un isocianato y el al menos un poliéter combinados.

Como se usa en el presente documento, la expresión "contenido de EO 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.

La presente composición también comprende al menos una resina amínica, en la que dicha resina es el producto de condensación de un aldehído con al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende urea, melamina, benzoguanamina, glicolurilo, acetoguanamina y mezclas de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de aldehídos adecuados comprenden formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído y furfural; preferentemente, el aldehído es formaldehído.

Los ejemplos no limitantes 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.

De acuerdo con algunos modos de realización, la al menos una resina amínica está presente en una cantidad de al menos un 30 % en peso, basado en el 100 % en peso de la composición total. Por ejemplo, la al menos una resina amínica puede estar presente en una cantidad de al menos un 40 % en peso, por ejemplo, de al menos un 50 % en peso, basado en el 100 % en peso de la composición. Por ejemplo, la al menos una resina amínica puede estar presente en la composición en una cantidad de un 30 a un 95 % en peso, por ejemplo, de un 40 a un 90 % en peso, por ejemplo, de un 50 a un 85 % en peso, basado en el 100 % en peso de la composición.

La presente composición también comprende al menos un isocianato. En un modo de realización, el al menos un isocianato comprende un compuesto de poliisocianato. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados que se pueden usar en la presente invención pueden ser cualquier compuesto de poliisocianato orgánico o mezcla de compuestos de poliisocianato orgánico, preferentemente, en los que dichos compuestos tienen al menos dos grupos isocianato. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos orgánicos incluyen diisocianatos, en particular, diisocianatos aromáticos e isocianatos de mayor funcionalidad. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos orgánicos que se pueden usar en la formulación de la presente invención incluyen isocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno; e isocianatos aromáticos tales como el diisocianato de difenilmetano (MDI) en forma de sus isómeros 2,4', 2,2' y 4,4' y mezclas de los mismos (también denominados MDI puros), las mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos (conocidos en la técnica como MDI "brutos" o poliméricos), diisocianato de m- y p-fenileno, tolilen-2,4- y tolilen-2,6-diisocianato (también conocido como diisocianato de tolueno, y denominado TDI, tal como 2,4-TDI y 2,6-TDI) en cualquier mezcla de isómeros adecuada, clorofenilen-2,4-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, difenilen-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-difenilo, 3-metildifenilmetano-4,4'-diisocianato y diisocianato de difeniléter; y diisocianatos cicloalifáticos tales como ciclohexano-2,4- y -2,3-diisocianato, 1-metilciclohexil-2,4- y -2,6-diisocianato y mezclas de los mismos y bis-(isocianatociclohexil)metano (por ejemplo, 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano (H12MDI)), triisocianatos tales como 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4-triisocianatodifeniléter, diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de butileno, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de isocianatometil-1,8-octano, diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), 1,4-ciclohexanodiisocianato (CDI) y diisocianato de tolidina (TODI).

También se pueden emplear poliisocianatos modificados que contienen grupos isocianurato, carbodiimida o uretonimina. Se pueden usar otros poliisocianatos bloqueados, tales como el producto de reacción de un fenol o una oxima y un poliisocianato, preferentemente, en los que el poliisocianato bloqueado tiene una temperatura de desbloqueo por debajo de la temperatura aplicada cuando se usa la composición de poliisocianato. Se pueden usar mezclas de isocianatos, por ejemplo, una mezcla de isómeros de diisocianato de tolileno, tales como las mezclas disponibles comercialmente de los isómeros 2,4 y 2,6 y, por ejemplo, también la mezcla de dipoliisocianatos y superiores producidos por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído. Dichas mezclas son bien conocidas en la técnica e incluyen los productos de fosgenación brutos que contienen poliisocianatos de polifenilo con puentes de metileno, que incluyen diisocianato, triisocianato y poliisocianatos superiores conjuntamente con cualquier subproducto de fosgenación. Los isocianatos preferentes que se van a usar en la presente invención son aquellos en los que el isocianato es un diisocianato o poliisocianato aromático de mayor funcionalidad tal como un diisocianato de difenilmetano puro o una mezcla de poliisocianatos de polifenilo con puente de metileno que contienen diisocianatos, triisocianatos y poliisocianatos de mayor funcionalidad. Los poliisocianatos de polifenilo con puente de metileno se pueden preparar por fosgenación de las mezclas correspondientes de poliaminas obtenidas por condensación de anilina y formaldehído.

En un modo de realización, el al menos un isocianato puede ser un poliisocianato emulsionable. El isocianato emulsionable adecuado puede ser cualquier tipo de MDI emulsionable, tal como los divulgados en las siguientes publicaciones de patentes: EP 18061, EP 516361, GB 1523601, GB 1444933, GB 2018796, todas incorporadas

en el presente documento como referencia. Una clase adecuada de MDI emulsionable comprende aquellos productos obtenidos por reacción previa de un poliisocianato, especialmente MDI polimérico, con una proporción menor de un alcoxipolialquilenglicol (por ejemplo, uno en el que uno de los grupos glicol-OH se han convertido en un grupo alcoxi, por ejemplo, por reacción con un alcohol menor tal como metanol y/o etanol), dichos productos son mezclas del poliisocianato y de una proporción menor de un tensioactivo no iónico formado por reacción entre el poliisocianato y el alcoxipolialquilenglicol. El poliisocianato autoemulsionable puede estar basado en cualquier poliisocianato orgánico, por ejemplo, variantes de MDI de baja funcionalidad tales como MDI modificado con uretonimina, pero preferentemente está basado en las mezclas conocidas como poliisocianatos de polifenilpolimetileno o MDI polimérico. Los alcoxipolialquilenglicoles que se pueden hacer reaccionar con el poliisocianato para formar el poliisocianato autoemulsionable incluyen alcoxipolietilenglicoles, tales como los que tienen pesos moleculares en el intervalo de 250 a 4000, en particular, de 600 a 2000. El grupo alcoxi contiene adecuadamente de uno a seis átomos de carbono, se prefieren los metoxipolietilenglicoles. Los poliisocianatos emulsionables adecuados están disponibles comercialmente de Huntsman bajo los nombres comerciales Suprasec 1042, Suprasec 2405, Suprasec 2408 y Suprasec 2419 (Suprasec es una marca de Huntsman LLC).

En un modo de realización, el al menos un isocianato se puede seleccionar de isómeros de 2,4', 2,2' y 4,4'-MDI, homopolímeros y mezclas de los mismos, mezclas de 2,4', 2,2' y 4,4'-diisocianato de difenilmetano y oligómeros de los mismos. En un modo de 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 un modo de realización, el al menos un isocianato se selecciona de 4,4'-MDI u homopolímeros del mismo.

La mezcla de poliisocianato se puede producir de acuerdo con cualquiera de las técnicas conocidas en la técnica. El contenido de isómeros del diisocianato de difenilmetano puede llevarse dentro de los intervalos requeridos, si es necesario, mediante técnicas que son conocidas en la técnica. Una técnica para cambiar el contenido de isómeros es agregar MDI monomérico a una mezcla de MDI que contiene una cantidad de MDI polimérico que es mayor de lo deseado.

En un modo de realización, el al menos un isocianato comprende cualquier mezcla adecuada de cualquier poliisocianato descrito anteriormente, o cualquier mezcla adecuada de uno o más de los poliisocianatos descritos anteriormente con poliisocianatos de tipo MDI.

En algunos modos de realización, el al menos un isocianato puede estar presente en una cantidad de al menos un 0,5 % en peso, basado 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 un 5 % en peso, por ejemplo, en una cantidad de al menos un 10 % en peso, por ejemplo, en una cantidad de al menos un 15 % en peso basado en el peso total (100 %) de la formulación. Por ejemplo, el al menos un isocianato puede estar presente en una cantidad de un 0,5 a un 60 % en peso, por ejemplo, de un 5 a un 40 % en peso, por ejemplo, de un 10 a un 30 % en peso, por ejemplo, de un 15 a un 25 % en peso basado en el 100 % en peso de la formulación total.

En algunos modos de realización, la composición 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 algunos modos de realización, el aditivo puede estar presente en una cantidad de al menos un 0,01 % en peso, por ejemplo, al menos un 0,03 % en peso, por ejemplo, al menos un 0,1 % en peso, preferentemente, al menos un 0,3 % en peso, preferentemente, al menos un 1 % en peso basado en el peso total (100 %) de la composición.

En un modo de realización, dicho aditivo es un endurecedor. Los ejemplos no limitantes de endurecedores adecuados comprenden sales de amonio, anhídridos y aminas. En algunos modos de realización, el endurecedor puede ser una sal de amonio de un ácido orgánico o inorgánico. Los ejemplos no limitantes 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. Preferentemente, el endurecedor se selecciona de sulfato de amonio o cloruro de amonio, preferentemente, el endurecedor es sulfato de amonio. Un ejemplo no limitante de un tensioactivo es silicona. Los ejemplos no limitantes de ceras son cera parafínica o cera de emulsión. Los ejemplos no limitantes de pigmentos adecuados comprenden dióxido de titanio, borato de zinc, oxalatos, mica, perlita, arcillas y dióxido de silicio.

La presente invención también engloba un procedimiento para preparar una composición de acuerdo con la invención, que comprende la etapa de mezclar, preferentemente simultáneamente, al menos una resina amínica, al menos un poliéter y al menos un isocianato como se describe anteriormente, obteniendo de este modo una composición como se describe anteriormente.

Las presentes composiciones proporcionan adhesivos particularmente buenos.

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

Los ejemplos no limitantes de materiales lignocelulósicos incluyen hebras de madera, astillas, fibras de madera, virutas, chapas, 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, cáscaras de arroz, vainas, hierba, cáscaras de nuez y similares. Además, el material lignocelulósico se puede mezclar con otros materiales particulados o fibrosos tales como residuos de espuma triturados (por ejemplo, residuos de espuma de poliuretano triturados), cargas minerales, fibra de vidrio, mica, caucho, residuos textiles tales como fibras de plástico y tejidos. El material lignocelulósico se puede usar en forma de granulados, virutas o astillas, fibras, hebras, esferas o polvo. Preferentemente, el material lignocelulósico comprende madera.

La presente invención también engloba el uso de la composición de acuerdo con la invención para unir al menos un producto que contiene lignocelulosa, en el presente documento también denominado "cuerpo lignocelulósico". Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden ser particularmente útiles para reparar un cuerpo lignocelulósico.

La presente invención también engloba un proceso para unir materiales lignocelulósicos que comprende recubrir los materiales lignocelulósicos con una composición de acuerdo con la invención y curar la composición.

La presente invención también engloba un sustrato que comprende una composición de acuerdo con la invención.

La presente invención también engloba un cuerpo lignocelulósico preparado usando la composición de acuerdo con la invención.

El cuerpo lignocelulósico se puede preparar poniendo el material lignocelulósico en contacto con una composición de acuerdo con la invención, por ejemplo, mezclando, pulverizando y/o extendiendo la composición con/sobre el material lignocelulósico y prensando el material lignocelulósico, preferentemente, por medio de prensado en caliente, por ejemplo, a una temperatura entre 120 °C a 300 °C, preferentemente, entre 140 °C a 270 °C y, por ejemplo, a una presión específica de 2 a 6 MPa. El material lignocelulósico después del tratamiento con la composición de acuerdo con la invención se puede colocar sobre placas de prensado de aluminio o acero que sirven para transportar el material a la prensa donde se comprime hasta el punto deseado, normalmente a una temperatura entre 120 °C y 300 °C, preferentemente, entre 140 °C y 270 °C. Al comienzo de una serie de fabricación, puede ser útil, pero no esencial, acondicionar las placas de prensado pulverizando sus superficies con un agente de liberación externo o incrementar el tiempo de ciclo de la primera carga de prensa. A continuación, se puede usar una prensa acondicionada previamente muchas veces en el proceso de la invención sin tratamiento adicional.

Los ejemplos no limitantes de cuerpos lignocelulósicos incluyen tableros de fibras orientadas (OSB), madera compuesta estructural (SCL), tableros de obleas, tableros de fibras, tableros de partículas, tableros de aglomerado, tableros de fibras de densidad media (MDF), tableros duros (también denominados tableros de fibras de alta densidad o HDF), madera contrachapada y tableros compuestos de hebras y chapas de madera.

La invención se ilustra pero no está limitada a los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Los ejemplos descritos a continuación ilustran el efecto de las composiciones de acuerdo con los modos de realización 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. Como se usa en el presente documento, la expresión "contenido de EO a MDI" se refiere al porcentaje en peso del contenido de óxido de etileno de al menos un poliéter al peso total de al menos un isocianato y el al menos un poliéter combinados, en el que el isocianato es MDI o pMDI.

Los siguientes compuestos se usaron en los ejemplos:

- Suprasec 5025 es un isocianato de difenilmetileno polimérico (pMDI) con un peso molecular promedio en número M_n de 375 (Huntsman).

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

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

Los tiempos de gelificación de las composiciones de los ejemplos se midieron transfiriendo 5 g de la composición a un tubo de vidrio. A continuación, 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. El tiempo se registró desde el punto de inmersión hasta que la mezcla se gelificó. El punto de gelificación se define como el punto en el tiempo en el que la viscosidad ha aumentado de tal manera que la mezcla resiste la agitación adicional.

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

Ejemplo comparativo 1

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

No hubo aditivo de poliéter y el contenido de EO a MDI fue de un 0,0 %. El tiempo de gelificación fue de 1 minuto y 40 segundos y la exotermia de la gelificación fue de 100,0 °C.

Ejemplo comparativo 2

Se mezclaron 1,80 g de isocianato de difenilmetileno polimérico pMDI (Suprasec 5025) con 0,20 g de óxido de dimetoxipolietileno de M_w 500 (DME 500), 8,00 g de UF y 0,2 g de sulfato de amonio y se agitó durante 1 hora a 50 °C a 25 °C.

El poliéter añadido no comprendía grupos funcionales reactivos de isocianato, y el contenido de EO a MDI fue de un 10,0 %. El tiempo de gelificación fue de 1 minuto y 50 segundos y la exotermia de la gelificación fue de 100,0 °C.

Ejemplo 3

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

El poliéter añadido era un poliéter dirreactivo con un contenido de EO a MDI de un 33,0 %. El tiempo de gelificación fue de 1 minuto y 26 segundos y la exotermia de la gelificación fue de 60,0 °C.

Ejemplo 4

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

El poliéter añadido era un poliéter dirreactivo con un contenido de EO a MDI de un 33,0 %. El tiempo de gelificación fue de 1 minuto y 26 segundos y la exotermia de la gelificación fue de 60,0 °C.

En comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2, los resultados obtenidos en los ejemplos de acuerdo con los modos de realización de la invención mostraron que la combinación de un poliéter reactivo con isocianato, UF y MDI mejoró la miscibilidad de la mezcla. Además, el contenido de 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, las propiedades de la cola (adhesivo) se pueden controlar a través de la elección del poliéter en la composición como se reivindica.

Debe entenderse que, aunque se han analizado modos de realización y/o materiales preferentes para proporcionar modos de realización de acuerdo con la presente invención, se pueden realizar diversas modificaciones o cambios sin apartarse del alcance y espíritu de esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición obtenida al mezclar simultáneamente al menos un poliisocianato seleccionado de diisocianato de difenilmetano en forma de sus isómeros 2,4', 2,2' y 4,4' y mezclas del mismo y las mezclas de diisocianatos de difenilmetano y oligómeros de los mismos, al menos un poliéter y al menos una resina amínica, en la que dicho poliéter comprende al menos un 15 % en peso de grupos de óxido de etileno y al menos un grupo reactivo de isocianato seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, amino, epoxi y tiol, y en la que dicha resina amínica es el producto de condensación de un aldehído con un compuesto seleccionado del grupo que comprende urea, melamina, benzoguanamina, glicolurilo, acetoguanamina y mezclas de los mismos.

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

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la composición tiene un contenido de óxido de etileno de al menos un 1 % en peso basado en el 100 % en peso del al menos un isocianato y el al menos un poliéter combinados.

4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el al menos un poliéter comprende el producto de reacción obtenido por la polimerización de óxido de etileno o el producto de reacción obtenido por la copolimerización de óxido de etileno con al menos 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-hexanotriol, pentaeritritol y mezclas de los mismos.

5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el al menos un poliéter tiene un peso molecular M_w promedio en peso de 400 a 40.000.

6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la al menos una resina amínica está presente en una cantidad de al menos un 30 % en peso, basado en el 100 % en peso de la composición total.

7. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el al menos un isocianato está presente en una cantidad de al menos un 0,5 % en peso, basado en el 100 % en peso de la composición total.

8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el al menos un poliéter está presente en una cantidad de al menos un 0,01 % en peso, basado en el 100 % en peso de la composición total.

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

10. Uso de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como adhesivo.

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10 para unir al menos un cuerpo lignocelulósico.

12. Un cuerpo lignocelulósico preparado usando una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

13. Procedimiento para preparar una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende la etapa de mezclar al menos una resina amínica, al menos un poliéter y al menos un poliisocianato como se describe en la reivindicación 1, obteniendo de este modo una composición de acuerdo con la reivindicación 1.