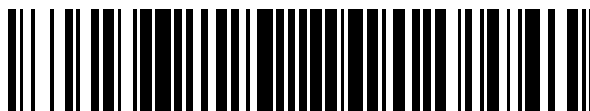


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 531**

51 Int. Cl.:

C07D 307/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2017** E 17158248 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020** EP 3366713

54 Título: **Procedimiento para la producción de productos compuestos de madera**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.11.2020

73 Titular/es:

AVALON INDUSTRIES AG (100.0%)
Baarerstrasse 20
6304 Zug, CH

72 Inventor/es:

BADOUX, FRANCOIS;
KRAWIELITZKI, STEFAN;
MORTATO, MARIANGELA;
FREI, RETO;
LAGEL, MARIE-CHRISTINE y
HOLMES, CHRISTOPHER

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

ES 2 791 531 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 producción de productos compuestos de madera

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales compuestos de madera. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales compuestos de madera, que incluye las etapas de:

- 10 - preparar una resina termoestable haciendo reaccionar un compuesto fenólico con capacidad de policondensación y/o un agente formador de aminoplasto con 5-hidroximetilfurfural (HMF) para formar productos de policondensación en condiciones que conducen a la formación de productos de policondensación,
- poner la resina en contacto con material de lignocelulosa, y
15 - curar la resina para formar el material compuesto de madera.

20 Los materiales compuestos de madera se producen típicamente a partir de material lignocelulósico tal como virutas de madera, fibras de madera o astillas de madera y una resina curable térmicamente. Las aminorresinas que comprenden los agentes formadores de aminoplastos urea, melamina y diciandiamida, resinas de fenol o resinas de aminofenol se pueden proporcionar como ejemplos de resinas curables térmicamente. Los materiales compuestos de madera generalmente se obtienen al poner el material lignocelulósico en contacto con las resinas y al comprimirlo a temperaturas elevadas, lo que causa que las resinas se curen, esto siendo acompañado de reticulación.

25 El documento de patente US 4 524 164 A se refiere a una resina adhesiva curable térmicamente libre de formaldehído y a un procedimiento para el uso de la resina adhesiva para unir material lignocelulósico para formar productos tales como madera contrachapada y aglomerados. Inicialmente, se produce una resina líquida fundible calentando una solución acuosa de azúcar o almidón en presencia de un agente de reticulación, que se selecciona de urea o un fenol o mezclas de los mismos, junto con un ácido inorgánico o la sal de amonio del mismo y un catalizador de iones metálicos. La resina fundible se mezcla posteriormente con un anhídrido de ácido orgánico y se aplica a la superficie del material lignocelulósico. Para formar productos como madera contrachapada o aglomerados, la mezcla se somete posteriormente a calor y presión.

35 Debido a las buenas propiedades mecánicas de los mismos, como la buena unión interna (IB) y la resistencia a la humedad, en particular al vapor de agua, los materiales compuestos de madera producidos utilizando las resinas tienen una aplicación práctica en particular en la fabricación de muebles, en la que se utilizan, por ejemplo, en forma de tableros de madera contrachapada, tableros compuestos de fibra, tableros de aglomerados y multicapa. En ellos, se usan predominantemente en espacios interiores. Por lo tanto, es importante que los materiales compuestos de madera no emitan compuestos nocivos. En este contexto, los compuestos nocivos se originan principalmente de las resinas utilizadas.

40 Las resinas curables térmicamente se obtienen generalmente por policondensación de compuestos fenólicos y/o agentes formadores de aminoplastos con compuestos de carbonilo reactivos, en particular aldehídos. Debido a su alta reactividad, el formaldehído, que se clasifica como peligroso para la salud, se usa principalmente para la policondensación. Para promover la reacción, es común trabajar con un exceso de formaldehído, de tal manera que las resinas tengan un alto contenido de formaldehído libre altamente volátil. Por lo tanto, la emisión de formaldehído de las resinas y de los materiales compuestos de madera producidos con las mismas también es alta.

45 Como resultado del potencial de peligro, durante algunos años se han realizado esfuerzos para reducir el contenido de formaldehído. En este contexto, una medida es reemplazar el formaldehído con otros compuestos reactivos durante la producción de las resinas. El 5-hidroximetilfurfural (HMF) ya ha sido identificado como un candidato prometedor para esto, ya que tiene la capacidad de formar enlaces de reticulación, tiene baja volatilidad y es prácticamente no tóxico, además de que se puede obtener a partir de materias primas renovables.

55 La revista especializada European Journal of Wood Products describe una resina de urea-formaldehído modificada con HMF en la producción de la cual hasta aproximadamente el 30% en peso del formaldehído ha sido reemplazado por HMF cristalino purificado (N. Esmaeili et al., DOI 10.10007/s0017-016-1072-8). Los aglomerados producidos con esta resina tienen una unión interna (IB) de $\geq 0,35 \text{ N/mm}^2$, como se requiere actualmente para cumplir con los estándares mínimos para tableros en espacios interiores bajo la Norma Europea NEN EN 319. Sin embargo, un inconveniente es que la resina y los aglomerados producidos a partir de ellos todavía contienen cantidades considerables de formaldehído tóxico.

60 El objeto de la presente invención es, por consiguiente, eliminar los inconvenientes mencionados anteriormente.

65

En un primer aspecto de la presente invención, este objeto se consigue mediante un procedimiento para la producción de materiales compuestos de madera de acuerdo con las características de la reivindicación 1.

El procedimiento para la producción de materiales compuestos de madera incluye las etapas de:

- 5
- preparar una resina termoestable haciendo reaccionar un compuesto fenólico con capacidad de policondensación y/o un agente formador de aminoplasto con 5-hidroximetilfurfural (HMF) para formar productos de policondensación en condiciones que conducen a la formación de productos de policondensación,
 - 10 - poner la resina en contacto con material de lignocelulosa, y
 - curar la resina para formar el material compuesto de madera.

El procedimiento se caracteriza porque el 5-hidroximetilfurfural comprende al menos un oligómero HMF.

15 Se ha encontrado que, para la producción de materiales compuestos de madera, es posible prescindir de formaldehído si se usa HMF que contiene oligómeros HMF para la policondensación en la etapa de preparación. Se supone que los oligómeros HMF son más reactivos que los monómeros HMF, lo que hace posible un procedimiento para la producción de materiales compuestos de madera sin el uso de formaldehído.

20 La aparición de oligómeros HMF lineales y ramificados solubles en agua en soluciones de HMF se conoce, por ejemplo, a partir del documento de patente DE 10 2014 112 240 A1. La formación de oligómeros HMF puede rastrearse mediante análisis HPLC, por ejemplo.

25 En contraste con los monómeros HMF, los compuestos que consisten en al menos dos unidades/monómeros HMF unidos se denominan oligómeros HMF en el sentido de la presente invención. Usualmente, se entiende que los oligómeros HMF son compuestos que tienen un peso molecular de hasta 3000 g/mol. En particular, los oligómeros HMF de bajo peso molecular que son solubles o al menos dispersos en el solvente seleccionado en las condiciones de reacción seleccionadas son adecuados para el procedimiento. La transición entre la forma disuelta y dispersa puede ser fluida, por lo que en la presente invención no se pretende hacer una distinción a este respecto.

30 La policondensación para proporcionar la resina curable térmicamente se realiza de una manera conocida en sí misma. Los solventes adecuados para la conversión y las condiciones de reacción adecuadas, tales como la temperatura de reacción y el pH, son conocidos en principio por un experto en la técnica. Preferentemente, la reacción se realiza en un solvente acuoso.

35 Para un experto en la técnica, es evidente que el al menos un oligómero HMF puede estar en una mezcla de oligómeros HMF de diferentes longitudes y/o diferentes grados de reticulación. También es posible ajustar las propiedades de la resina resultante de la etapa de preparación selectivamente para el propósito técnico de uso, mediante la selección de un oligómero HMF o la selección de una combinación de diferentes oligómeros HMF.

40 En una realización ventajosa del procedimiento, la reacción para la preparación de las resinas se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 40 °C a 140 °C, preferentemente en el intervalo de 50 a 140 °C, más preferentemente en el intervalo de 60 °C a 100 °C, particularmente preferentemente en el intervalo de 80 °C a 100 °C. En principio, la temperatura para llevar a cabo la policondensación puede variar dentro de un amplio intervalo. Sin embargo, se ha observado que se pueden obtener más resinas reactivas de la reacción a temperaturas más altas. Las resinas particularmente reactivas, que requieren tiempos de prensado más bajos para el curado durante la formación posterior de los materiales de madera, se pueden obtener a temperaturas en el intervalo de 80 °C a 100 °C. Esto fue algo inesperado, ya que hasta ahora se suponía que la descomposición creciente de HMF ya tiene lugar a partir de temperaturas superiores a 50 °C.

45 En una realización ventajosa adicional del procedimiento, la relación molar de la cantidad de HMF utilizado a la cantidad total de compuestos fenólicos y/o agente formador de aminoplasto es 0,20:1 a 3:1, siendo la relación molar preferentemente 0,3:1 a 1:1, la relación molar es particularmente preferentemente de 0,45:1 a 0,70:1. En principio, la relación molar de la cantidad de HMF utilizado a la cantidad total de compuesto fenólico y/o agente formador de aminoplasto utilizado puede variar en un amplio intervalo. Un exceso molar de HMF también puede ser ventajoso. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente una relación molar adecuada para el compuesto fenólico relevante, el agente formador de aminoplasto relevante o una mezcla de compuesto fenólico y agente formador de aminoplasto.

50 En una realización ventajosa adicional del procedimiento, el contenido de oligómero HMF es de 0,05% en peso a 10% en peso basado en la cantidad total de HMF utilizado, la proporción de oligómero HMF es preferentemente de 0,1% en peso a 8% en peso basado en la cantidad total de HMF utilizado, la proporción de oligómero HMF es particularmente preferente del 2% en peso al 4% en peso basado en la cantidad total de HMF utilizado. Debido a la alta reactividad, incluso pequeñas cantidades de oligómero HMF son suficientes para proporcionar resinas

reactivas. Es evidente para un experto en la técnica que también se pueden usar contenidos más altos de oligómero HMF. También está dentro del ámbito de la invención que el oligómero HMF represente hasta o prácticamente el 100% en peso en base a la cantidad total de HMF utilizado.

5 En una realización ventajosa adicional del procedimiento, el oligómero HMF tiene de 2 a 20 unidades, preferentemente de 2 a 10 unidades, particularmente preferentemente de 2 a 4 unidades. Los oligómeros HMF que tienen de 2 a 10 unidades son altamente solubles en agua en condiciones moderadas, es decir, a temperatura ambiente y presión estándar, por lo que los oligómeros HMF se pueden usar para policondensación en un medio acuoso sin dificultad. Los oligómeros HMF que tienen de 2 a 4 unidades tienen una solubilidad en
10 agua mejorada. Los oligómeros HMF que tienen 2 unidades son particularmente altamente solubles en agua y, por lo tanto, particularmente adecuados para la reacción.

En una realización preferente adicional del procedimiento, el oligómero HMF usado para la reacción es un oligómero HMF unido a carbono. Dentro del significado de la presente invención, los oligómeros HMF se denotan
15 como oligómeros HMF unidos al carbono si al menos dos unidades de HMF están unidas a través de un enlace carbono-carbono para incluir un átomo de carbono unido aromáticamente en la posición 3 o 4 del anillo de furano de una de las dos unidades de HMF. En particular, el oligómero HMF unido a carbono incluye al menos una primera unidad de la cual el átomo de carbono del grupo aldehído está unido a un átomo de carbono unido aromáticamente del anillo de furano de una segunda unidad.

Los inventores han descubierto que, además de los oligómeros HMF que resultan del enlace de grupos aldehído y/o hidroxilo de las unidades de HMF y que tienen enlaces éter, hemiacetal y/o acetal correspondientes, los oligómeros HMF en los que las unidades están unidas mediante un enlace carbono-carbono se forman tanto bajo
20 condiciones ácidas como básicas. Estos enlaces pueden ocurrir, por ejemplo, en un ataque electrofílico de un grupo aldehído de un primer monómero HMF o una unidad de HMF de un oligómero HMF en el átomo de carbono en la posición 3 o 4 de un anillo de furano de un segundo monómero HMF o una unidad de HMF de un oligómero HMF.

Los mecanismos propuestos para la formación de oligómeros HMF ácidos y básicos pueden derivarse de la Figura 1 y la Figura 2. A partir de ellas, queda claro, entre otras cosas, que los oligómeros HMF que tienen un
30 enlace a través de un enlace carbono-carbono también pueden tener simultáneamente más grupos aldehído y/o hidroxilo funcionales libres que los oligómeros HMF en los que la conexión se produce simplemente a través de grupos aldehído y/o hidroxilo del HMF. Esto resulta en oligómeros HMF altamente reactivos que tienen opciones de reticulación adicionales.

Además del enlace unido para incluir un carbono unido aromáticamente, el oligómero HMF unido a carbono también puede contener otros enlaces, tales como enlaces éter, hemiacetal y/o acetal.

Para aumentar la reactividad de la resina resultante, ya es suficiente que dos de las unidades de HMF se unan
40 para incluir un átomo de carbono unido aromáticamente. En particular, los oligómeros HMF unidos a carbono que tienen 2 unidades contienen una proporción comparativamente alta de grupos reactivos funcionales libres por oligómero HMF. El oligómero HMF unido a carbono también puede tener una pluralidad de enlaces carbono-carbono de este tipo.

Además, además de los oligómeros HMF unidos a carbono, pueden estar contenidos otros oligómeros HMF que tienen enlaces éter, hemiacetal y/o acetal. Debido a la alta proporción de grupos funcionales libres, incluso
45 pequeñas cantidades de oligómero HMF unido a carbono son suficientes para proporcionar oligómeros altamente reactivos. También está dentro del ámbito de la invención que el oligómero HMF unido a carbono represente hasta o prácticamente el 100% en peso basado en la cantidad total de oligómero HMF.

El compuesto fenólico con capacidad de policondensación y/o el agente formador de aminoplasto pueden ser los que se usan convencionalmente para la producción de resinas curables térmicamente.

En principio, todos los compuestos aromáticos que transportan grupos hidroxilo y que tienen en el anillo
55 aromático al menos un átomo de carbono adecuado para una reacción de adición nucleofílica entre el compuesto fenólico y el HMF son concebibles como el compuesto fenólico con capacidad de policondensación.

De manera ventajosa, el compuesto fenólico con capacidad de policondensación es fenol, lignina, un compuesto fenólico derivado de lignina, resorcina, hidroquinona, hidroxihidroquinona, pirocatecol, floroglucinol o una mezcla
60 de al menos dos de estos compuestos.

De manera ventajosa, el agente formador de aminoplasto es urea, melamina, melamina sustituida, urea sustituida, acetilendiurea, guanidina, tiourea, derivado de tiourea, diaminoalcano, diamidoalcano o una mezcla de
65 al menos dos de estos agentes formadores de aminoplastos.

En este contexto, otros compuestos fenólicos y/o agentes formadores de aminoplastos también pueden estar presentes junto con los componentes mencionados.

5 Dependiendo del compuesto fenólico y/o el agente formador de aminoplasto, el pH en la etapa de preparación puede variar en un amplio intervalo. El pH puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 6 a 10, preferentemente en el intervalo de 7 a 8,5.

10 En una realización ventajosa adicional del procedimiento, la etapa de preparación se lleva a cabo en una solución hasta que la solución haya alcanzado la viscosidad deseada o la reacción haya terminado. Preferentemente, la etapa de preparación se lleva a cabo hasta que la solución haya alcanzado una viscosidad de más de 200 mPa·s, particularmente preferentemente hasta que la solución haya alcanzado una viscosidad de más de 450 mPa·s.

15 De manera ventajosa, se proporcionan resinas curables térmicamente altamente reactivas que, al curar en contacto con un material lignocelulósico, proporcionan materiales compuestos de madera que tienen muy buenas propiedades mecánicas.

20 Preferentemente, la resina curable térmicamente comprende al menos un polímero obtenido por policondensación de compuestos fenólicos y/o agentes formadores de aminoplasto con 5-hidroximetilfurfural (HMF), siendo el polímero un producto de policondensación de un compuesto fenólico y/o un agente formador de aminoplasto con un oligómero HMF.

25 En el sentido de la presente invención, se entiende que el término polímero significa los productos de la policondensación. Los polímeros son generalmente insolubles en agua.

30 De manera particularmente preferente, el polímero es un producto de policondensación de un compuesto fenólico y/o un agente formador de aminoplasto con un oligómero HMF unido a carbono, que contiene al menos una primera unidad de HMF que está unida a un carbono unido aromáticamente de una segunda unidad de HMF.

El contenido de sólidos de la resina obtenida en la etapa de preparación puede variar en un amplio intervalo. El contenido de sólidos es al menos 40% en peso. Preferentemente, el contenido de sólidos de la resina está en el intervalo de 45 a 80% en peso, particularmente preferentemente entre 50 y 70% en peso.

35 En una realización ventajosa adicional del procedimiento, el procedimiento incluye al menos una etapa adicional, de poner a disposición 5-hidroximetilfurfural, que comprende al menos un oligómero HMF, para la etapa de preparación.

40 Preferentemente, la etapa de puesta a disposición incluye una solución más o menos pura de monómeros HMF y/u oligómeros HMF que se exponen a condiciones que conducen a la formación de oligómeros HMF. Los inventores han establecido que las soluciones acuosas de HMF, que se han producido por ejemplo a partir de HMF cristalino usando agua, envejecen para formar los oligómeros HMF. La cantidad y el peso molecular de los oligómeros HMF se pueden determinar usando medios de análisis que son rutinarios para un experto en la técnica, tales como espectroscopía de HPLC y RMN.

45 La formación de oligómeros HMF en condiciones moderadas, es decir, presión estándar y temperatura ambiente, puede estar en el intervalo de horas, días o semanas.

50 De manera particularmente preferente, las condiciones a las que se somete la solución de HMF incluyen la alcalinización o acidificación de la solución. También de manera particularmente preferente, las condiciones incluyen calentar la solución, opcionalmente en combinación con acidificación o alcalinización. La acidificación, la alcalinización y el calentamiento pueden acelerar el proceso de envejecimiento.

55 Una variante particularmente preferente de la etapa de puesta a disposición incluye 5-hidroximetilfurfural, que incluye al menos un oligómero HMF, que se suministra mediante tratamiento de una suspensión acuosa de biomasa celulósica y/o de una solución acuosa de carbohidrato de al menos una hexosa y/o una solución acuosa de 5-hidroximetilfurfural bajo condiciones hidrotérmicas.

60 El tratamiento de la biomasa, como las materias primas vegetales, de los carbohidratos o de los compuestos derivados de los carbohidratos bajo condiciones hidrotérmicas para obtener 5-HMF es conocido y proporciona someter el material de partida a presión y temperatura elevada en medio acuoso. Durante el tratamiento de una suspensión acuosa de biomasa celulósica y/o una solución acuosa de carbohidratos de al menos una hexosa y/o una solución acuosa de 5-hidroximetilfurfural bajo condiciones hidrotérmicas, se forman oligómeros HMF.

65

La biomasa celulósica, que ocurre frecuentemente como un producto de desecho de los productores agrícolas, es particularmente preferida debido a su factor de bajo costo. Las hexosas preferidas son fructosa o glucosa, en particular fructosa o mezclas de fructosa y glucosa.

5 Las condiciones hidrotérmicas preferidas son presión de vapor saturado y temperaturas de 150 a 250 °C. Esto tiene la ventaja de que la formación de oligómeros HMF finaliza en minutos a unas pocas horas, dependiendo del material de partida.

10 Preferentemente, la etapa de puesta a disposición se lleva a cabo hasta que se alcanza la cantidad deseada de oligómero HMF o la reacción ha terminado.

15 Preferentemente, el HMF, que incluye al menos un oligómero HMF, está presente en solución acuosa al final de la etapa de puesta a disposición. Se prefiere además que se influya en el contenido, tamaño y/o concentración del oligómero u oligómeros. De manera particularmente preferente, el contenido del oligómero u oligómeros está influenciado por someter la solución obtenida en la etapa de puesta a disposición a filtración en al menos un medio de filtración. El tratamiento de una solución acuosa de HMF después de la carbonización hidrotérmica se describe, por ejemplo, en DE 10 2014 112 240 A1.

20 En una realización ventajosa adicional de la invención, el material lignocelulósico, que se pone en contacto con la resina, comprende virutas de madera, fibras de madera, escamas de madera, astillas de madera, partículas de madera, tiras de madera, discos de madera y placas de madera, así como combinaciones de los mismos. El material lignocelulósico puede variar en un amplio intervalo con respecto al número de diferentes materiales compuestos de madera.

25 La resina puede ponerse en contacto con material lignocelulósico por procedimientos conocidos por un experto en la técnica. Por lo general, dependiendo de la constitución de la resina y la configuración de los materiales lignocelulósicos, se ponen en contacto, por ejemplo, mediante pulverización, dispersión, mezcla mediante agitación mecánica o aplicación con rodillo.

30 En una realización ventajosa adicional del procedimiento, el material lignocelulósico se pone en contacto con una cantidad de 2% en peso a 20% en peso, preferentemente con una cantidad de 5% en peso a 15% en peso de resina, basado en el peso del material lignocelulósico seco. La cantidad de resina puede variar en un amplio intervalo dependiendo de la configuración del material lignocelulósico y los requisitos del material compuesto de madera. Además, puede ser ventajoso poner en contacto mezclas de dos o más resinas con el material lignocelulósico.

35 En una realización ventajosa adicional del procedimiento, el curado de la resina comprende presionar el material lignocelulósico con la resina.

40 Preferentemente, el prensado tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 120 °C a 250 °C, particularmente preferentemente en el intervalo de 210 °C a 230 °C. Debido a la reactividad de las resinas, unos pocos minutos ya son suficientes para obtener materiales de madera que tienen buenas propiedades mecánicas. Preferentemente, la duración del prensado está en el intervalo de 3 a 10 minutos, la duración del prensado está particularmente preferentemente en el intervalo de 5 a 8 minutos. Una corta duración de prensado es ventajosa tanto en términos de producción como en términos económicos.

50 Si se desea, el potencial de reticulación de las resinas puede aumentarse añadiendo un agente de curado a las resinas. Preferentemente, la cantidad del agente de curado está en el intervalo de 2% en peso a 7% en peso basado en la cantidad de resina, particularmente preferentemente en el intervalo de 2% en peso a 5,5% en peso basado en la cantidad de resina, lo más preferentemente en el intervalo de 2% en peso a 3% en peso basado en la cantidad de resina. Los agentes de curado pueden ser en particular hexametilentetramina o sales de amonio tales como sulfato de amonio. Sin embargo, la reactividad de los oligómeros HMF es lo suficientemente alta como para tener que usar cantidades muy pequeñas de agente de curado para obtener resinas que tienen un alto potencial de reticulación. También se puede prescindir completamente de un agente de curado.

55 Los materiales compuestos de madera obtenidos pueden finalmente tratarse posteriormente en un gabinete de secado o secador de madera con fines de estabilización, en una atmósfera controlada a temperaturas en el intervalo de 10 °C a 100 °C. Dicha atmósfera puede tener, por ejemplo, una humedad relativa del aire en el intervalo de 40% a 70%.

60 Una ventaja de la producción de un material compuesto de madera por el procedimiento de acuerdo con la invención es que los materiales compuestos de madera pueden producirse sin formaldehído, sobre la base de materias primas naturales renovables, mientras que tienen una resistencia muy alta a la humedad, en particular vapor de agua. Una ventaja adicional del procedimiento es que, debido a la reactividad de los oligómeros HMF, se pueden lograr tiempos de prensado cortos en el intervalo de minutos para obtener un material compuesto de

65

madera que tiene muy buenas propiedades mecánicas. Esto es altamente deseable en términos económicos y con respecto a la fabricación industrial de materiales compuestos de madera.

Los siguientes ejemplos pretenden simplemente ilustrar la invención, y no limitarla de ningún modo.

Ejemplo 1:

Producción de aglomerados

a) Preparación de una solución de HMF utilizando oligómeros HMF:

Una solución acuosa al 16% de HMF cristalino se concentró y envejeció simultáneamente mediante constricción en un evaporador rotacional a 45 °C y 30 mbar hasta que la concentración de HMF fue del 50% en peso en base a la solución.

b) Producción y comparación de las propiedades de las resinas de urea-HMF:

Se produjeron dos resinas, que diferían en la relación molar de urea a HMF en el mismo. Se produjo una primera resina con una relación 1:0,5 de urea a HMF, denominada en lo sucesivo como UH(1:0,5). Se produjo una segunda resina con una relación 1:0,25 de urea a HMF, denominada en lo sucesivo como UH(1:0,25). El contenido de sólidos de las resinas fue aproximadamente del 58%. Para ambas resinas, se usaron 400 ml de la solución de HMF al 50% de a). Para ambas resinas, la urea se hizo reaccionar con HMF a un pH de 2, inicialmente durante 2,5 horas a una temperatura de 90 °C y posteriormente durante una pluralidad de horas a una temperatura de 20 °C. Se observó el cambio en la viscosidad de las resinas.

Tabla 1. Aumento de la viscosidad en función del tiempo

Tiempo [horas]	Viscosidad [mPa·s]	
	UH(1:0,5)	UH(1:0,25)
4	470	-
24	1275	58
48	-	60
120	-	65
144	-	65
168	-	65

c) Compresión de virutas de madera para formar aglomerados:

Para la posterior compresión de las virutas de madera, se utilizó la resina UH(1:0,5) con una viscosidad de 1275 mPa·s y la resina UH(1:0,25) con una viscosidad de 65 mPa·s. Las resinas se mezclaron cada una con las virutas de madera y con hexametilentetramina y, posteriormente, se prensaron a 220 °C para la producción de placas de 250 mm × 250 mm × 16 mm. La carga de la madera seca fue del 10% en peso de resina sólida, basada en la cantidad de madera. Para probar la influencia de diferentes tiempos de prensado y diferentes cantidades de agente de curado, se produjo una pluralidad de placas mientras se variaban los tiempos y las cantidades de hexametilentetramina. Los valores obtenidos para los aglomerados que usan las dos resinas UH(1:0,5) y UH(1:0,25) se exponen en la Tabla 2.

A modo de comparación, se produjo una tercera resina, UH45(1:0,5) haciendo reaccionar los componentes de la resina UH(1:0,5) a una temperatura más baja de 45 °C. La resina UH45(1:0,5) también se usó para comprimir virutas de madera para formar aglomerados de 250 mm × 250 mm × 16 mm. Los valores obtenidos para estos aglomerados también se exponen en la Tabla 2.

La comparación de las placas producidas usando las resinas mostró que, en principio, se obtuvieron mejores valores para la resistencia interna para una mayor duración de prensado.

En una relación molar de urea a HMF de 1:0,5, las placas 3 y 4 alcanzan los valores altos de 52 N/mm² y 55 N/mm². Estos valores son atribuibles a una duración de prensado de 7,5 min. en combinación con una alta temperatura de producción de las resinas de 90 °C.

Las placas 1 y 2, así como las 5 y 6, dejan clara la influencia de la temperatura durante la producción de las resinas.

Incluso las placas que han sido producidas utilizando pequeñas cantidades de HMF proporcionan un resultado satisfactorio si se aumenta la duración del prensado, como se muestra en las placas 7 a 10.

5 Con respecto al agente de curado, se ha encontrado que diferentes cantidades de agente de curado se vuelven menos perceptibles o imperceptibles si las placas se han producido usando una proporción particular de HMF, como se muestra en las placas 3 a 6. Las placas 7 y 10 que tienen proporciones más bajas de HMF están mucho más influenciadas por la cantidad de agente de curado. Los valores dejan en claro que, como resultado de las propiedades positivas de los oligómeros HMF utilizados, las cantidades de agente de curado requeridas pueden reducirse drásticamente, siendo posible obtener productos que tengan una fuerza de unión interna idéntica o comparable.

Fuerza de unión interna (IB) de conformidad con la Norma NF EN 319 (AFNOR 1993):

15 La fuerza de unión interna en $[N/mm^2]$ se expresa mediante la siguiente fórmula:

$$IB = \frac{F_{max}}{axb},$$

20 en la que F_{max} es la fuerza de ruptura, a es la anchura y b es la longitud de la placa.

La Norma NF EN 319 (AFNOR 1993) proporciona una fuerza de unión interna de $\leq 0,35 N/mm^2$ para aglomerados y tableros de fibra que tienen un espesor en el intervalo de 13 mm a 20 mm.

25 Las placas para el análisis de la fuerza de unión interna se obtuvieron a partir de las placas producidas en c) por corte. El tamaño de las placas era de 50 mm \times 50 mm. Antes del corte, las placas se estabilizaron en un secador a 20 °C y con una humedad relativa del aire del 65%.

30 Las placas se fijaron a una capa subyacente utilizando un adhesivo termofusible. La fuerza de unión interna se determinó mecánicamente perpendicular al plano de las placas, de conformidad con la Norma NF EN 319 (AFNOR 1993).

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 2. Parámetros de la producción de aglomerados y propiedades de los aglomerados

Placa	Resina	Temperatura de síntesis [°C]	Viscosidad [mPa·s]	Relación Molar de Urea:HMF	Temperatura de prensado [°C]	Duración del prensado [min]	Agente de curado [%]	Densidad [kg/m ³]	Fuerza de unión interna (IB) [N/mm ²]
1	UH45(1:0,5)	45	382	1:0,5	220	5,5	5	733	0,27
2	UH45(1:0,5)	45	382	1:0,5	220	5,5	2,5	729	0,21
3	UH(1:0,5)	90	1275	1:0,5	220	7,5	5	717	0,55
4	UH(1:0,5)	90	1275	1:0,5	220	7,5	2,5	718	0,52
5	UH(1:0,5)	90	1275	1:0,5	220	5,5	5	715	0,43
6	UH(1:0,5)	90	1275	1:0,5	220	5,5	2,5	718	0,43
7	UH(1:0,25)	90	65	1:0,25	220	7,5	5	714	0,44
8	UH(1:0,25)	90	65	1:0,25	220	6,5	5	715	0,39
9	UH(1:0,25)	90	65	1:0,25	220	5,5	5	712	0,31
10	UH(1:0,25)	90	65	1:0,25	220	7,5	2,5	713	0,36

Se pueden derivar ventajas adicionales y realizaciones adicionales a partir de las reivindicaciones y los siguientes dibujos.

En los dibujos:

5

La Figura 1 muestra un mecanismo propuesto para la formación de enlaces carbono-carbono en condiciones ácidas mediante la dimerización de dos moléculas de HMF, y

10

La Figura 2 muestra un mecanismo propuesto para la formación de enlaces carbono-carbono en condiciones básicas mediante la dimerización de dos moléculas de HMF.

Todas las características de la invención pueden ser esenciales para la invención tanto individualmente como en cualquier combinación deseada.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de materiales compuestos de madera, incluyendo las etapas de:
- 5 - preparar una resina termoestable haciendo reaccionar un compuesto fenólico con capacidad de policondensación y/o un agente formador de aminoplasto con 5-hidroximetilfurfural (HMF) para formar productos de policondensación en condiciones que conducen a la formación de productos de policondensación,
 10 - poner la resina en contacto con material de lignocelulosa, y
 - curar la resina para formar el material compuesto de madera,
- caracterizado porque** el 5-hidroximetilfurfural comprende al menos un oligómero HMF.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción para la preparación de las resinas se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 40 °C a 140 °C.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la proporción de oligómero HMF es de 0,05% en peso a 10% en peso, en base a la cantidad total de HMF utilizado.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el oligómero HMF tiene de 2 a 20 unidades.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el oligómero HMF es un oligómero HMF unido a carbono.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el compuesto fenólico con capacidad de policondensación es fenol, lignina, un compuesto fenólico derivado de lignina, resorcinol, hidroquinona, hidroxiquinona, pirocatecol, floroglucinol o una mezcla de al menos dos de estos compuestos.
- 30 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el agente formador de aminoplasto es urea, melamina, melamina sustituida, urea sustituida, acetilendiurea, guanidina, tiourea, derivado de tiourea, diaminoalcano, diamidoalcano o una mezcla de al menos dos de estos agentes formadores de aminoplastos.
- 35 8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la etapa de preparación se lleva a cabo en una solución hasta que la solución ha alcanzado la viscosidad deseada o la reacción ha terminado.
- 40 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el procedimiento incluye al menos una etapa adicional, que pone a disposición 5-hidroximetilfurfural, que comprende al menos un oligómero HMF, para la etapa de preparación.
- 45 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el 5-hidroximetilfurfural se suministra mediante el tratamiento de una suspensión acuosa de biomasa celulósica y/o de una solución acuosa de carbohidrato de al menos una hexosa y/o una solución acuosa de 5-hidroximetilfurfural bajo condiciones hidrotérmicas.
- 50 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el material lignocelulósico, que se pone en contacto con la resina, comprende virutas de madera, fibras de madera, escamas de madera, astillas de madera, partículas de madera, tiras de madera, discos de madera. y placas de madera, así como combinaciones de los mismos.
- 55 12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el material lignocelulósico se pone en contacto con la resina en una cantidad de 2% en peso a 20% en peso, preferentemente una cantidad de 5% en peso a 15% en peso, en base al peso del material lignocelulósico seco.
- 60 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el curado de la resina comprende presionar el material lignocelulósico con la resina.

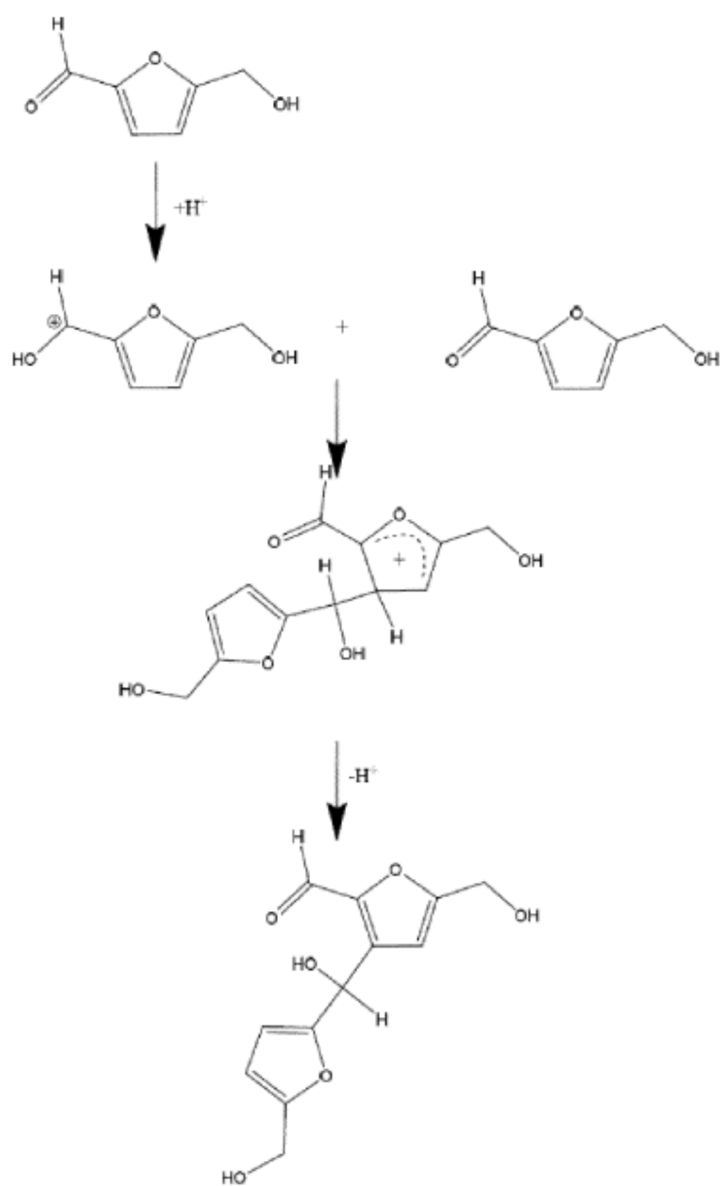


Fig. 1

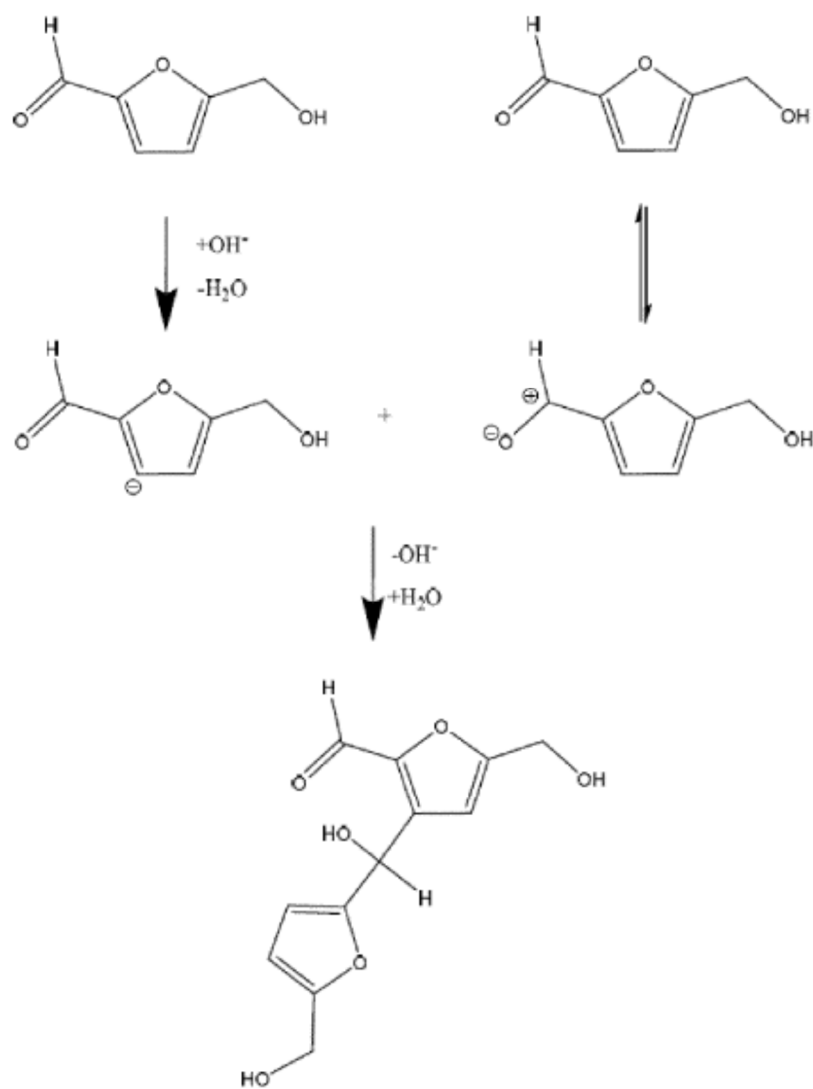


Fig. 2