



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 171 351**

⑫ Número de solicitud: 200001438

⑬ Int. Cl.⁷: C07D 311/40

C08G 8/10

C09J 161/14

//B27D 1/00

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **07.06.2000**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2002**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.09.2002

⑰ Solicitante/s:
GRUPO EMPRESARIAL ENCE, S.A.
Avda. Burgos, 8
28036 Madrid, ES

⑱ Inventor/es: **Vázquez Uña, Gonzalo;**
Antorrena Alvarez, Gervasio y
González Alvarez, Julia

⑳ Agente: **Francos-Florez Cristopulos, Amelia**

⑳ Título: **Procedimiento de extracción de taninos de corteza de *Pinus pinaster* y obtención de adhesivos tanino-fenol-formaldehído (TPF) para la fabricación de contrachapados de madera.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de extracción de taninos de corteza de *Pinus pinaster* y obtención de adhesivos tanino-fenol-formaldehído (TPF) para la fabricación de contrachapados de madera.

Procedimiento de extracción de taninos de corteza de *Pinus pinaster* y obtención de adhesivos tanino-fenol-formaldehídos de madera para uso exterior, partiendo de corteza de pinos pinaster molida, menos de 3 mm para la extracción. Temperatura de 70 a 100°C en medio alcalino, relación sólido/líquido 1/5-1/12 tiempo de contactos inferiores a 1 hora. Del filtrado se obtienen los taninos mediante secado por pulverización. Se prepara a más de 70° un resol con relación molar formaldehído/fenol = 1,5-2,5 y relación molar sosa/fenol = 0,45-0,6, mezcla de varias fracciones de resol en adecuadas proporciones. Se añade de un 5 % a 20 % de los taninos extraídos. El conjunto se polimeriza a temperatura ambiente durante 12 horas. Adhesivo indicado en maderas duras recalcitrantes al pegado con resinas fenólicas comerciales como el eucalipto.

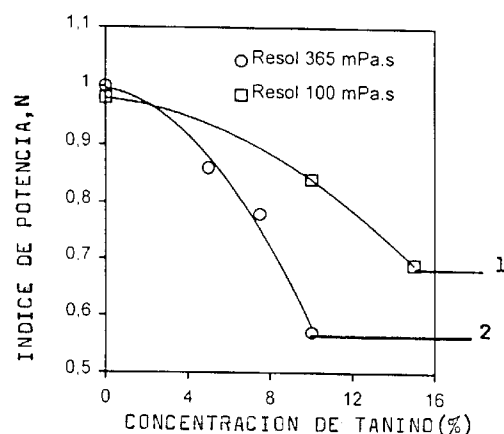


FIG. 1

ES 2 171 351 A1

DESCRIPCION

Procedimiento de extracción de taninos de corteza de *Pinus pinaster* y obtención de adhesivos tanino-fenol-formaldehído (TPF) para la fabricación de contrachapados de madera.

La patente de invención consta de dos etapas claramente diferenciadas:

- a) El procedimiento de extracción de los taninos de corteza de *Pinus pinaster*, un producto natural de origen vegetal y por tanto renovable; y
- b) La formulación y preparación de adhesivos para su utilización en la fabricación de contrachapados de madera para uso exterior a la intemperie empleando los taninos extraídos.

En la actualidad se está incentivando el desarrollo de nuevas aplicaciones para los productos naturales renovables. El empleo de taninos vegetales como sustituyentes del fenol petroquímico se remonta a los años 50, adquiriendo especial interés en la década de los 70 y 80 como consecuencia de la comprensión de su naturaleza química y al empleo industrial de taninos de mimosa Acacia en Sudáfrica (Wood Adhesives; Ed. Por A. Pizzi; Marcel Dekker, Inc. New York (1983)). A pesar de la comercialización de estos taninos de mimosa y posteriormente de los de quebracho *Schinopsis*, la posibilidad de emplear los taninos de corteza de coníferas presenta severas limitaciones como consecuencia de su estructura química tipo procianidina (les confiere una elevada reactividad con el formaldehído) y de la elevada viscosidad de sus disoluciones (por su elevado grado de polimerización). La elevada reactividad con el formaldehído se debe a la estructura tipo floroglucinol del anillo A, lo que se traduce en una corta vida del adhesivo una vez preparado; y por otra parte el formaldehído da enlaces metileno en el anillo A de los taninos, pero debido al tamaño y configuración de éstos, no todos los centros activos pueden participar, lo que se traduce en un entrecruzamiento intermolecular incompleto.

Con el fin de paliar estos inconvenientes se han propuesto soluciones tales como limitar la extracción a los componentes de menor peso molecular lo que exige emplear como agente extractor agua o disoluciones débilmente alcalinas y operar a temperaturas moderadas, o llevar a cabo una sulfitación de los extractos aumentando la fracción de menor peso molecular como consecuencia de la rotura selectiva de las cadenas. Esta sulfitación puede ser paralela es decir, durante la extracción o como sugieren P.J. Collins y Y. Yazaki (U.S. Patent n° 5,417,888) aplicada, tras la separación previa, a las fracciones de mayor tamaño molecular. Tanto el seleccionar la fracción extraída, lo que reduce el rendimiento del proceso, como los posteriores tratamientos son limitaciones para su empleo a escala industrial.

Otras limitaciones al empleo de taninos de corteza de coníferas son la dificultad para obtener extractos uniformes que permitan la reproducibilidad de sus características y que sean de calidad aceptable. Estos inconvenientes pueden deberse tanto a la variabilidad natural de la corteza como a los procedimientos empleados para la extracción y concentración de los extractos. Admitiendo la imposibilidad de garantizar la composición de la materia prima, es fundamental el control de la calidad de los extractos obtenidos sobre todo cuando se van a emplear en la formulación de adhesivos. Durante la extracción se disuelven azúcares y otros compuestos contaminantes, en mayor cantidad cuanto mayor sea la temperatura de operación y el pH de la disolución empleada, es decir, un aumento del rendimiento de extracción da lugar no sólo al aumento de la cantidad de taninos disueltos sino también al del contenido en impurezas disminuyendo la fracción de polifenoles condensables con formaldehído.

Los adhesivos fenol-formaldehído (PF) han sido empleados casi exclusivamente durante años en la fabricación de tableros contrachapados para uso exterior por dar un pegado satisfactorio con un coste razonable. Sin embargo presentan importantes limitaciones en su empleo:

- 1- Exigen operar en un reducido intervalo de contenido en humedad de la madera empleada, generalmente del 2 - 6%. Contenidos inferiores dan lugar al secado de la línea de cola y superiores (con independencia de los problemas asociados con la vaporización del agua) a sobrepenetración. Esta es una exigencia importante para las resinas comerciales PF ya que el proceso de desenrollado exige elevadas humedades y el secado posterior significa no sólo un importante coste energético sino también en algunos casos el deterioro de las chapas, tanto deterioro físico como de cara a su posterior comportamiento en el pegado. Por otra parte esta exigencia limita el almacenamiento de las chapas en condiciones ambientales.
- 2- La temperatura de prensa se limita a 125°C como máximo para evitar los bufidos y la formación de ampollas de vapor como consecuencia de la vaporización de agua, lo que se traduce en defectos en el pegado y en algunos casos en la rotura del tablero al abrir la prensa. Esta limitación de la temperatura exige el empleo de tiempos de prensa más largos para lograr un curado satisfactorio de la resina, reduciendo la productividad.

- 3- Los contrachapados preparados con maderas de alta densidad, en particular algunas maderas del género *Eucalyptus* (*Eucalyptus pilularis* y *Eucalyptus globulus*) no satisfacen, o lo hacen por escaso margen, las exigencias de las normas de calidad. Este inconveniente se achaca a la existencia de extractos en la superficie de la madera que perjudican el mojado por parte de las resinas PF.

Los procedimientos objeto de la presente invención solucionan los inconvenientes descritos anteriormente y al mismo tiempo dan aplicación a un material autóctono, renovable e infravalorado como sustituto parcial de un compuesto de origen petroquímico y, en consecuencia no renovable. Consisten en la extracción de los taninos de corteza de *Pinus pinaster* en disolución alcalina y condiciones moderadas, y en el empleo de los taninos extraídos (con estructura química de procianidinas) en la preparación de adhesivos tanino-fenol-formaldehído (TPF) para la fabricación de contrachapados de madera.

El objetivo del procedimiento de extracción es la obtención de taninos condensables con formaldehído con elevado rendimiento y alta selectividad para conseguir una pureza adecuada a su empleo en la formulación de adhesivos. La consecución de ambas características se logra operando en condiciones alcalinas, por ejemplo con disoluciones de NaOH de concentraciones comprendidas entre el 2,5 y el 7 % referidas a corteza seca; relaciones sólido/líquido comprendidas entre 1/5 - 1/12; temperatura entre 70 y 120°C; y tiempos de extracción inferiores a 1 hora. Empleando un tamaño de partícula de corteza inferior a 3 mm se obtienen rendimientos de extracción del orden del 20 - 25 % en peso de corteza y números de Stiasny superiores a 80 en laboratorio. Pueden emplearse otras granulometrías para emplear técnicas de extracción como la percolación y la extracción en continuo de forma satisfactoria. Los extractos se concentran mediante secado por pulverización. Este procedimiento une a su sencillez para su aplicación a escala industrial, rendimientos superiores al doble de los obtenidos empleando corteza de *Pinus radiata* con agua como agente extractor y purezas suficientemente elevadas para su empleo en la formulación de adhesivos.

Como se puso de manifiesto anteriormente, es sin duda la elevada reactividad con el formaldehído la principal limitación al empleo de los taninos de coníferas como sustitutos del fenol en la formulación de adhesivos. Esta dificultad puede obviarse llevando a cabo la copolimerización de los taninos con un resol de elevado contenido en grupos metilol, previamente preparado. Se han formulado resoles de las siguientes características: Relación molar formaldehído/fenol (F/P): 1,5-2,5; relación molar sosa/fenol (S/P): 0,4-0,7. La condensación de los resoles se lleva a cabo a temperaturas superiores a 70°C (por ejemplo a 90°C) separándose varias fracciones de distinta viscosidad (por ejemplo preparando una primera fracción a una viscosidad de 100 mPa.s y una segunda a 365 mPa.s). Las distintas fracciones o resoles preparados se mezclan en proporciones variables previamente a la adición de los taninos.

La copolimerización de los resoles y los taninos se realiza a temperatura ambiente durante un tiempo generalmente de 12 horas para conseguir el pleno desarrollo de las propiedades. transcurridas las cuales el adhesivo puede aplicarse. Este tiempo podrá acortarse o alargarse dependiendo de la temperatura. Las cantidades de taninos pueden variarse entre el 5 y el 20 % en peso de adhesivo dependiendo de su aplicación posterior.

Consideremos algunas de las principales ventajas de la solución propuesta:

Comportamiento reológico.- Frente al comportamiento cuasi-newtoniano de los adhesivos comerciales, los adhesivos TPF presentan un comportamiento pseudoplástico siendo éste tanto más acusado cuanto mayor es el porcentaje de taninos añadido y cuanto mayor es el grado de polimerización del resol. En la Figura 1 se presenta la influencia de la concentración de los taninos (%) sobre el índice de la ley de la potencia (n) para los adhesivos TPF preparados con resoles de 100 mPa.s (CURVA DE CUADROS 1) y 365 mPa.s. (CURVA DE CIRCULOS, 2) Este carácter pseudoplástico del adhesivo hace que al aplicar un esfuerzo su viscosidad aparente disminuya facilitando su aplicación sobre la madera.

Interacción adhesivo-madera.- Una de las dificultades de la formulación de adhesivos para contrachapados está en lograr un mojado adecuado evitando la sobrepenetración. La disminución de los ángulos de contacto de las disoluciones acuosas en presencia de taninos exalta la afinidad adhesivo-madera lo que facilita el mojado.

Las dos características anteriores, reología del adhesivo y mojado de la madera, son las responsables de las excelentes cualidades de aplicación de los adhesivos preparados, Presentan además de un excelente mojado, fácil extendibilidad y una gran capacidad cubriente lo que se traduce en un menor consumo de adhesivo. Así, frente a las cantidades habitualmente empleadas de 400 - 450 g/m² en doble línea de cola de las resinas fenólicas comerciales, se han preparado contrachapados que satisfacen las normas de calidad para uso exterior a la intemperie empleando cantidades inferiores a 250 g/m². Esto significa un

importantísimo ahorro en el consumo de adhesivo y, en consecuencia, en los costes de fabricación.

Menor sensibilidad al contenido en humedad de las chapas.- La limitación ya señalada de los adhesivos comerciales al exigir un intervalo estrecho de humedad, supone además del coste energético directo que exige su secado, otros indirectos a consecuencia de los perjuicios que el secado puede ocasionar en la interacción de las chapas con el adhesivo y en las características físicas de las chapas. La interacción adhesivo-madera se perjudica al reducir la humedad de las chapas y, con independencia de la migración de compuestos hidrofóbicos a la superficie, se limita el mojado y la penetrabilidad del adhesivo. En algunos casos, en particular con la madera de *Eucalyptus globulus*, se produce un importante deterioro de las chapas como consecuencia de los cambios dimensionales durante el secado. Los adhesivos preparados permiten el empleo de humedades más altas sin que, a diferencia de las resinas fenólicas comerciales, tenga lugar la sobrepenetración. Ha de señalarse que la existencia en los extractos empleados de compuestos polifenólicos de elevado peso molecular no solamente contribuye a un pegado satisfactorio sino que previene la excesiva penetración del adhesivo.

Posibilidad de aumentar la temperatura de prensa.- Durante el proceso de prensa en caliente se ha de lograr un curado satisfactorio de la resina. Las resinas fenólicas comerciales limitan la temperatura de prensa en la fabricación de contrachapados a 125-130°C durante un tiempo dependiente del espesor del tablero. La posibilidad de emplear temperaturas de hasta 160°C de las resinas TPF, dependiendo de la humedad de las chapas, permite acortar considerablemente el tiempo de prensa y, en consecuencia la productividad.

Ausencia de emisión de formaldehído.- La reactividad de los taninos hacia el formaldehído hace que no se detecte la presencia de formaldehído libre en la resina lo que significa ausencia total de emisión de formaldehído en los tableros preparados.

Ejemplos

Se indican los resultados del estudio de la influencia de la humedad de las chapas sobre la calidad del pegado empleando los adhesivos TPF propuestos en la preparación de contrachapados de madera de eucalipto. Los adhesivos y los tableros se prepararon en las siguientes condiciones:

- Los taninos se obtuvieron por extracción de corteza de *Pinus Pinaster* (< 2 mm) con una disolución alcalina del 5 % (sobre base de sólido seco) y relación sólido/líquido (S/L) = 1/6 (peso/peso).
- Resol: F/P = 1,8; S/P = 0,45; Contenido en sólidos 42 % Viscosidad 365 mPa.s.
- Taninos: 9 % (sobre adhesivo total).
- Condiciones de aplicación: 200 - 220 g/m² en doble línea de cola.
- Condiciones de prensa: $T_p = 130^\circ\text{C}$; $t_p = 8$ min.
- Contrachapados de cinco chapas de madera de *Eucalyptus globulus*.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de calidad aplicados a contrachapados de madera de *Eucalyptus globulus* con humedades variables según las normas EN314-1 y EN314-2 para uso exterior a la intemperie. En dicha tabla los resultados se refieren a varias probetas preparadas para cada par de líneas de cola donde f_v representa el valor medio del esfuerzo cortante, aportando la desviación media y $\underline{v}$ el valor medio del porcentaje de fallos en madera.

Como ya se ha indicado, la madera de eucalipto presenta limitaciones en el mojado e importantes cambios dimensionales durante el secado que hacen que las resinas comerciales no den, en muchos casos, características satisfactorias. Los inconvenientes se reducen con el empleo del nuevo adhesivo al mejorar el mojado, tanto por sus características propias como por la permisividad de un mayor contenido de humedad en las chapas, lo que paralelamente significa, además del ahorro en el secado, una mejora de las características mecánicas de las chapas empleadas. Se observa que aunque todos los tableros preparados superan las exigencias de la norma, un aumento del contenido en humedad reduce la calidad del pegado.

TABLA 1

Humedad de las chapas	Pretratamiento Agua fría	Pretratamiento 4 h de ebullición 18 h aire forzado, 60°C 4 h ebullición	Pretratamiento 72 h ebullición
% base seca	$\bar{f}_v$ (MPa) $\bar{w}$ (%)	$\bar{f}_v$ (MPa) $\bar{w}$ (%)	$\bar{f}_v$ (MPa) $\bar{w}$ (%)
6-7	3,34±0,53 80	2,76±0,45 65	2,21±0,34 80
11-12	2,53±0,64 30	1,86±0,42 35	1,38±0,27 65
15-16	1,86±0,58 25	1,99±0,26 25	1,57±0,18 50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de extracción de taninos de corteza de pinus pinaster y obtención de adhesivos tanino-fenol-formaldehido (TPF) para la fabricación de contrachapados de madera para uso exterior.

5 **Caracterizado** porque la extracción se realiza por las etapas siguientes: a) Molienda de la corteza hasta un tamaño de partícula inferior a 3 mm. b) Extracción de corteza a temperaturas entre 70 y 120°C en una disolución alcalina conteniendo del 2,5-7% en peso de NaOH (referido a corteza seca), durante un tiempo inferior a un hora con una relación solido/líquido (S/L)=1/5-1/12. c) Separación del extracto de la corteza extraída. d) Concentración de los extractos mediante secado por pulverización, con o sin
10 evaporación previa.

2. Procedimiento de extracción de taninos de corteza de pinus pinaster y obtención de adhesivos tanino-fenol-formaldehido (TPF) para la fabricación de contrachapados de madera para uso exterior,

15 **Caracterizado** según la primera reivindicación por la copolimerización a temperatura ambiente de un resol con taninos en las etapas siguientes: a) Preparación del resol en las condiciones siguientes: Relación molar Formaldehido/Fenol(F/P)=1,5-2,5; Relación molar Sosa/Fenol (S/P) = 0,4-0,7; temperatura de operación mayor de 70°C separando varias fracciones con distintas viscosidades o condensando varios lotes a distinta viscosidad. b) Mezcla de los resoles en proporciones variables, según la aplicación, con un 5-20% en peso de contenido en los taninos obtenidos según la reivindicación 1. c) Copolimerización a
20 temperatura ambiente de la mezcla anterior durante un tiempo variable en función de la misma, generalmente 12 horas.

25

30

35

40

45

50

55

60

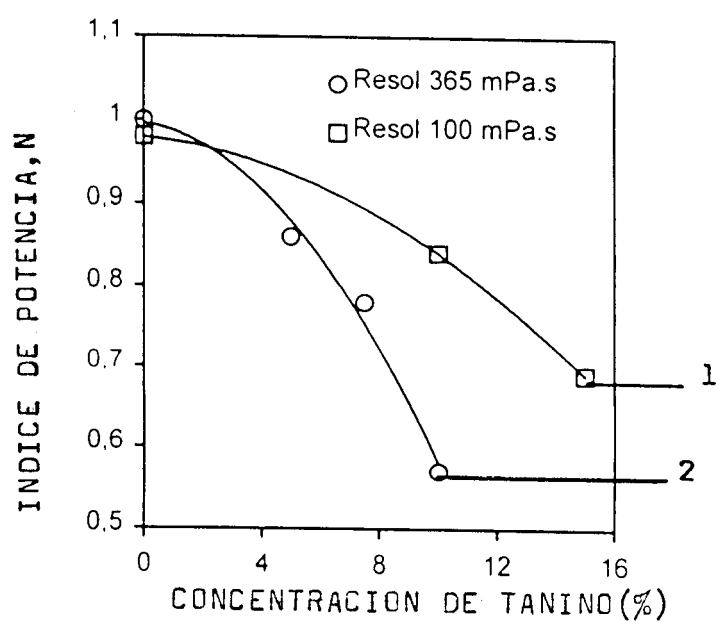


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 171 351
⑫ N.º solicitud: 200001438
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 07.06.2000
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C07D 311/40, C09J 161/12, C08G 8/10 // B27D 1/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 3254038 A (DUNCAM THOMAS F; PUTNAM RICHARD D.) 31.05.1966, todo el documento.	1,2
A	EP 544927 A (DITECO LTDA; QUÍMICOS CORONEL S.A.) 09.06.1993, todo el documento.	1,2
A	GB 673634 A (ERICH COHN HOFF) 11.06.1952, todo el documento.	1,2
A	JP 58-109574 A (KUBO-I; KUBOTA M) 29.06.1983, (resumen) [en línea] [recuperado el 22.07.2002] Recuperado de EPO WPI Database, AN 1983-731299 [32], DW 198332	1,2
A	JP 50-146628 A (EIDAI CO LTD) 25.11.1975, (resumen) [en línea] [recuperado el 22.07.2002] Recuperado de EPO WPI Database, AN 1978-14506A [08], DW 197808	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

22.07.2002

Examinador

M^a J. de Concepción Sánchez

Página

1/1



CORRECCION DE ERRATAS DE FOLLETO DE PATENTE (IET)

- ⑪ N.º de publicación : ES 2 171 351 A1
⑫ Número de solicitud: 200001438
⑬ Fecha publicación de la solicitud: 01.09.2002
⑭ Int. Cl.⁷: C07D 311/40, C09J 161/12, C08G 8/10 // B27D 1/00

Pág./Línea	Errata/Omisión	Corrección
Int. Cl.	C09J 161/12	C09J 161/14