



TRIANA, URIBE & MICHELSEN

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
MINISTERIO DE COMERCIO INDUSTRIA Y TURISMO
E. S. D.

EXPEDIENTE No. : NC2020/0016219
TITULO : UN ADHESIVO UREA-FORMALDEHÍDO DE BAJA EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO, ÚTIL PARA LA FABRICACIÓN DE TABLEROS DE MADERA, QUE COMPRENDE NANOFIBRAS DE CELULOSA Y NANOPARTÍCULAS DE COBRE; PROCESO PARA OBTENCIÓN DEL MISMO
SOLICITANTE : UNIVERSIDAD DEL BIO-BIO

FERNANDO TRIANA SOTO, mayor y vecino de esta ciudad, identificado como aparece al pie de mi firma en mi calidad de apoderado de la **UNIVERSIDAD DEL BIO-BIO**, con domicilio en la Avenida Collao #1202, Concepción, Chile, por medio del presente escrito respondo el oficio No. 7182 de 27 de abril de 2023, de acuerdo con las siguientes consideraciones:

1. SOBRE LA SOLICITUD

- 1.1. Esa oficina informa que las unidades de medida mg/L encontradas en las páginas 9 y 10, no corresponden a las establecidas por el Sistema Internacional de Unidades, por lo tanto, se solicita hacer las conversiones respectivas.

Al respecto, manifestamos muy respetuosamente no estar de acuerdo. En las unidades del SI se establece el miligramo *mg* y el litro *L*, que, aunque no es una unidad del sistema internacional, si es aceptado (https://es.wikipedia.org/wiki/Sistema_Internacional_de_Unidades). Por tanto, las unidades son correctas.

No obstante, para su referencia, en la modificación al capítulo descriptivo que se ha presentado de forma simultánea con esta respuesta, se ha incluido que $\text{mg/L} = \text{mg}/1000\text{cm}^3$.



Ahora bien, si lo que el señor examinador se refiere a convertir en *ppm*, los términos partes por millón, partes por billón y partes por trillón, y sus abreviaturas respectivas, "ppm," "ppb," y "ppt" (y términos similares y abreviaturas), no se aceptan para expresar valores de cantidades en el SI, deben usarse en su lugar formas como las que se suministran en la descripción, por tanto, mg/L es correcto.

- 1.2. Así las cosas, se presenta un nuevo pliego descriptivo que incluye la relación $\text{mg}/1000\text{cm}^3$ y es de agregar que dicho nuevo pliego no amplía la materia inicialmente presentada, sino que sólo se refiere a subsanar los requerimientos exigidos.

2. ESTADO DE LA TÉCNICA

- 2.1. El señor examinador, procede a determinar el examen del estado de la técnica con base en:

Ítem	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	Ayrlimis N., Building and Enviroment	"Formaldehyde emisión and VOCs from LVLs produced with three grades of urea-formaldehyde resin modified with nanocellulose"	15 de febrero de 2016
D2	Candan Z. et al., BioResources	"Developing Environmentally Friendly Wood Composite Panels by Nanotechnology"	01 de mayo de 2013

- 2.2. De acuerdo con el arte anterior, el examinador concluye que las reivindicaciones 1 y 2 no están provistas de altura inventiva:

D1	Ayrlimis N., Building and Enviroment	1 a 2	Nivel inventivo
D2	Candan Z. et al., BioResources	1 a 2	Nivel inventivo

- 2.3. Es de destacar que la Solicitante respetuosamente no está de acuerdo. Con base en la Tabla 1 de abajo, resulta necesario advertir que la morfología y propiedades de las MFC no son comparables con las NFC; las MFC no son un nanomaterial. El efecto de refuerzo de las MFC no se puede deducir a partir de los resultados del documento D1 (Ayrlimis N. et al.), donde se usó un material completamente distinto en su composición química; las MFC usadas en D1 tienen celulosa y lignina y las NFC



usadas en la invención de la solicitud en referencia son 100% celulosa, un polímero altamente cristalino y de remarcables propiedades mecánicas, lo que le confiere el atributo de material de refuerzo de la matriz polimérica “*urea formaldehído de baja emisión de formaldehído*”. La problemática técnica que resuelve la invención de la solicitud en referencia no sólo dice relación con solucionar el efecto negativo que representan las emisiones de formaldehído para la salud de las personas, cumpliendo con las normativas y costos de fabricación de tableros, sino que además resuelve el problema inherente que tienen los adhesivos de baja emisión de formaldehído o baja razón molar F/U (formaldehído/urea), el cual es la baja cohesión interna del adhesivo una vez fraguado, lo que se traduce en propiedades físicas y mecánicas deficientes en los tableros. La adición de NFC al adhesivo urea formaldehído no afecta las propiedades físicas del tablero de madera (ej. Absorción e hinchamiento del tablero) y mejora sus propiedades mecánicas, atributos no demostrables en su conjunto en D1 o D2.

Adicionalmente, la solución demuestra que los tableros fabricados con NFC y nanoCu son resistentes al ataque de termitas, durabilidad no demostrada en D1 o D2. Así, la invención de la referencia no se encuentra descrita en el estado del arte, la cual impacta positivamente en la durabilidad, bajas emisiones de formaldehído y propiedades físico-mecánicas de tableros de madera. La combinación de los documentos D1 o D2 no resulta en la solución, en particular en los atributos físico-mecánicos, lograda en la invención de la referencia. Esto se fundamenta en las diferentes morfologías de las fibras usadas y en la composición elemental de nanofibras vs. las nanopartículas cerámicas (caso D2), diferencias sustanciales que no llevan en forma obvia al resultado integral logrado en la solicitud de la referencia.

Finalmente, podemos concluir que la tecnología propuesta en la invención de la referencia no podría ser reproducida completamente en forma obvia a partir de las enseñanzas divulgadas por los documentos D1 y D2. Por lo que creemos fehacientemente que esta tecnología cumple con el requisito nivel Inventivo ya que el adhesivo urea formaldehído de baja emisión de VOC de la presente solicitud con su formulación específica urea formaldehído que incorpora nanopartículas de cobre, en porcentajes de 0,4 –0,6% y tamaño 30 – 100 nm. y NFC desde 1,3 - 1,7 % en peso, demuestra mejoras en la calidad final de los fraguados de los tableros



estudiados y demuestra además propiedades antifúngicas. Dicha formulación específica, no es deducible a partir de D1 junto a D2.

2.4. Lo anterior se corrobora con la siguiente comparación:

D1: Formaldehyde emission and VOCs from LVLs produced with three grades of urea-formaldehyde resin modified with nanocellulose	D2: Developing Environmentally Friendly Wood Composite Panels by Nanotechnology	NC2020/0016219: Un adhesivo urea- formaldehído de baja emisión de formaldehído, útil para la fabricación de tableros
En D1 usan MFC (micro fibril cellulose), de 200 nm de diámetro, según la figura 1, aunque los autores reportan un diámetro promedio de 79 nm (página 83). MFC, tal como la sigla “micro” lo indica, es un material micrométrico, no nanométrico. Este material difiere sustancialmente en propiedades y costo respecto a las NFC; las NFC son más caras y de mejores propiedades. Las MFC se fabricaron a partir de polvo de madera sin deslignificar, el cual contiene celulosa y lignina; la evidencia de esto está representada por el color café de las MFC logradas (figura 1a). Esta mezcla de polímeros (celulosa+lignina) no tiene efecto de refuerzo mecánico sobre el adhesivo UF, lo que se ratifica al	En D2 usan como aditivo para adhesivos urea formaldehído y melamina urea formaldehído, diferentes materiales cerámicos nano particulados: nanoSiO₂, nanoAl₂O₃ y naZnO, los cuales se emplean para disminuir las emisiones de formaldehído de tableros de partículas y tableros contrachapados. Las nanopartículas cerámicas (unión de un metal con un no metal) tienen una estructura química muy distinta a las MFC y NFC, donde estas últimas tienen la característica de ser un biomaterial amigable con el medio ambiente (biodegradables). Químicamente, la interacción de las nanopartículas cerámicas con el gas formaldehído es completamente diferente a la interacción de las NFC con este gas	Usa NFC, nano fibril cellulose, de dimensiones nanométricas (diámetro 45-60 nm). Las NFC son un material nanométrico, ya que tienen menos de 100 nm. La NFC en suspensión es completamente blanca, evidencia de que sólo tiene celulosa en su composición. Las NFC se fabricaron a partir de hojas de celulosa (sin lignina); el resultado de esta fabricación son fibras de diámetros nanométricos que tienen elevadas propiedades mecánicas que favorecen el refuerzo mecánico de adhesivos de baja emisión de formaldehído, efecto no visible al agregar MFC (D1) y tampoco



no mostrarse estos valores en el trabajo de los autores.		deducible ya que son materiales completamente distintos; uno es un nanobiomaterial degradable y el otro es un nanomaterial cerámico.
Cálculo comparativo: Las cantidades de MFC usadas son mayores que las NFC usadas en la solicitud en referencia. Por ejemplo, el uso de 30% de MFC en suspensión, adición que los autores de D1 destacan por los buenos resultados en emisiones de gases, se tiene que (según datos en tablas 1 y 2): 7.5 gramos de UF al 60% de no volátiles (sólidos), implican 4.5 g de sólidos de resina. Al usar 30% de MFC en suspensión, la cual tiene 5% de sólidos (microfibras secas), se están agregando a la formulación 3.75 g de MFC en suspensión, los que representan 0.1875 g de MFC o microfibras secas (0.05x3.75 g). Por lo tanto, el % de MFC secas agregadas respecto de los sólidos adhesivos o no volátiles en el adhesivo es: $(0.1875 \text{ g} / 4.5 \text{ g}) \times 100\% = 4.2\%$ Lo que representa una gran cantidad respecto a la agregada en la solicitud CL201801738 (1.3-1.7%) y que en este documento D1 no revela impacto en las propiedades físicas y mecánicas de la mezcla adhesiva, tampoco del tablero.	La cantidad de nanopartículas cerámicas agregadas a los adhesivos (1% a 3%) es significativamente mayor a la cantidad de nanofibras de celulosa (NFC) usada en la solicitud en referencia. Respecto del comentario anterior, se asume que los autores de D2 agregan el nanoaditivo en porcentajes basados en los sólidos adhesivos o material no volátil. Si esto no fuera así, es decir, la adición se realiza en base a la masa total del adhesivo (sólidos + agua), la cantidad de nanopartículas secas agregadas al adhesivo sería exageradamente alta, comparada con la solicitud en referencia. En definitiva, este punto no está bien descrito en D2 y no se puede inferir o comparar directamente con la solicitud en referencia.	Cálculo comparativo: Porcentualmente, se usó menos nano aditivo (NFC) que en D1 (MFC). El % de NFC secas agregadas respecto de los sólidos adhesivos o no volátiles en el adhesivo es = 1.3% a 1.7% Esto influye directamente en los costos y la aplicación industrial.



Además, en el caso de una adición de 40% de suspensión de MFC, esta cantidad o % de MFC secas aumenta a 5%, porcentaje aún mayor al reportado por la solicitud en referencia (1.3-1.7%)		
Las MFC logran bajar las emisiones de TVOC, “Total volatile compounds”, en particular tolueno, xileno, benceno y estireno, así como las emisiones de formaldehído, esto es al ser adicionada en una resina Eo (SEO) en condiciones particulares de temperatura, 25°C. En las otras resinas analizadas no se vio este efecto de reducción de TVOC y formaldehído. Por lo tanto, no está claro que la adición de MFC, en general, reduzca las emisiones del gas formaldehído. En este trabajo se mide las emisiones de formaldehído al adhesivo y no al tablero, que es lo que corresponde para que los adhesivos y, por lo tanto, los tableros sean aceptados comercialmente. En cambio, en la solicitud en referencia, sí se evaluó la emisión de formaldehído en el tablero, gas que es dañino para la salud de las personas	Las emisiones de formaldehído fueron medidas en el tablero de partículas y en el tablero contrachapado que se fabricaron. Al agregar los materiales cerámicos nanoparticulados, se consigue una reducción de las emisiones de formaldehído. No se mide y tampoco se presentan evidencias del refuerzo mecánico que puedan tener las nanopartículas cerámicas en la urea formaldehído, es decir, no hay evidencias del mejoramiento de las propiedades mecánicas del tablero al usar el aditivo nano cerámico. En este punto, la solicitud en referencia muestra claras evidencias del refuerzo mecánico de la UF al agregar NFC.	En esta solicitud se presentan emisiones de formaldehído medidas al tablero, análisis que es aceptado para efectos de comercialización de estos. El nuevo sistema adhesivo desarrollado tiene efectivamente menores emisiones de formaldehído y, adicionalmente, tiene atributos fungicidas e inicia y finaliza su fraguado en menos tiempo-temperatura. Estas características del nuevo sistema adhesivo permiten fabricar tableros de mejor calidad (altas propiedades mecánicas), alta durabilidad frente al ataque de termitas y de menor costo al ser un sistema adhesivo que permite minimizar los tiempos de proceso en una planta de tableros de madera (menor tiempo de prensado). Ninguna de estas características es deducible del documento D1, salvo las bajas emisiones de formaldehído que se consiguen en los dos casos, D1 y solicitud en referencia. En pruebas industriales de



		fabricación de tableros de fibra de densidad media con adhesivo urea formaldehído con un 1% de NFC se consiguió un aumento significativo de las propiedades mecánicas (hasta un 15% de aumento) y un hinchamiento en el espesor del tablero sin cambios significativos respecto del tablero control (sin NFC). Aquí se usan resinas de baja emisión de formaldehído, de baja razón molar, las que desafortunadamente tienen bajas propiedades físicas y mecánicas, situación bien descrita en la revisión del estado del arte de los autores de D1. Este es precisamente el problema que resuelve la solicitud en referencia, al reforzar física y mecánicamente el adhesivo UF de baja emisión de formaldehído agregando NFC, cuestión que no se consigue en D1.
--	--	---

- 2.5. Por tanto, el nuevo sistema adhesivo desarrollado según la presente invención tiene efectivamente menores emisiones de formaldehído y, adicionalmente, tiene atributos fungicidas e inicia y finaliza su fraguado en menos tiempo-temperatura y como se definió en la tabla, estas características del sistema adhesivo permiten fabricar tableros novedosos y de mejor calidad con altas propiedades mecánicas, alta durabilidad frente al ataque de termitas y de menor costo al ser un sistema adhesivo que permite minimizar los tiempos de proceso en una planta de tableros de madera (menor tiempo de prensado). También se observó que ninguna de estas características es deducible del documento D1 o D2, solos o combinados.



- 2.6. De acuerdo con lo anterior, y en aras de aclarar la presente invención y apartarla de la materia definida en D1 o D2, se presenta un nuevo pliego reivindicatorio que ha sido modificado y presentado bajo pago de tasa por modificación voluntaria, para definir la invención de manera concreta.
- 2.7. En conclusión, se ha probado que los documentos citados no son perjudiciales respecto al requisito de NIVEL INVENTIVO de la invención, ni contradice cualquier disposición legal o reglamentaria. En consecuencia, a la luz de todo lo anterior, me permito solicitar a ese despacho, que esta solicitud sea concedida bajo el tenor de las nuevas reivindicaciones, conforme el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Sin embargo, incluso si el examinador lo considera insuficiente en conjunto con las nuevas reivindicaciones que aquí se presenta, la solicitante ruega respetuosamente que se le ofrezca una nueva oportunidad, a través un nuevo Oficio para expresarse sobre cualquier tema en controversia.
- 2.8. De hecho, vale la pena señalar a su Despacho que los requisitos de patentabilidad sobre la presente invención fueron reconocidos por la Oficina de Patentes de Chile que concedió el privilegio de patente el 7 de marzo de 2023, bajo el certificado No. 66526.

3. ANEXOS

- 3.1. Un nuevo capítulo descriptivo y reivindicatorio, que se presentó de forma simultánea con esta respuesta, pagando la tasa de modificación establecida.

4. PETICIÓN

Teniendo en cuenta las anteriores aclaraciones y a la modificación realizada solicito continuar con el trámite de rigor.

De la Señora Directora,


FERNANDO TRIANA SOTO

C.C. No. 79.154.036

T.P.A. 45.265 del C.S. de la J.

MEMORIA DESCRIPTIVA

ESTADO DEL ARTE

La industria de tableros en Chile ha tomado un papel importante con el afán de posicionarse dentro de un mercado competitivo, que busca entregar productos innovadores acorde a estándares internacionales y preocupados por el cuidado del medio ambiente. En este escenario, la producción nacional de tableros en base principalmente a madera de pino radiata, ha aumentado su producción de 1.542 miles de m³ en el año 2002, a 3.170 miles de m³ al año 2015. Esta cifra es avalada por el creciente auge en el desarrollo de la industria de la construcción y exportación de productos con alto valor agregado (INFOR, 2016).

El tablero es un material compuesto elaborado con fibras de madera, chapas o de madera sólida, con adición de resinas sintéticas mediante la aplicación de presión y calor en seco. Esta mezcla (madera-adhesivo) se adhiere mediante la aplicación de resinas termoendurecibles en base a formaldehído (HCHO) y procesos de presión a alta temperatura con la más avanzada tecnología.

Los excelentes atributos que tienen los tableros se contraponen a los actuales problemas que pudieran generar las emisiones de formaldehído, o formaldehído libre residual en las resinas termoendurecibles usadas en estos paneles, los cuales podrían afectar la comercialización de estos materiales para la construcción y mueblería, debido principalmente a las restricciones asociadas a las normas internacionales (Ruffing et al. 2011), o por los ya demostrados problemas que pueda el formaldehído provocar en la salud de las personas. Se debe considerar que la Agencia Internacional para la Investigación del cáncer (IARC), una división de la organización Mundial de la Salud (OMS), reclasificó el formaldehído de “sustancia sospechosa de producir cáncer” al de “sustancia cancerígena para humanos” (IARC 2005).

Hoy en día, tecnológicamente es posible fabricar resinas o adhesivos del tipo Urea-Formaldehído (UF) de baja emisión de formaldehído, pero esto implica una directa reducción en las propiedades mecánicas y en la durabilidad del adhesivo y, por lo tanto, del tablero ya que éstas están estrechamente ligadas a las altas razones molares Formaldehído/Urea (F/U) (Esteban Ramírez, Masisa S.A., 2014). La necesidad de ofrecer productos versátiles, con costos y propiedades adecuados, ha llevado a la búsqueda de nuevas tecnologías.

Diversos materiales se han estudiado con el fin de reducir la emisión de formaldehído, particularmente en resinas del tipo Urea-formaldehído. Se han informado algunos trabajos donde se adicionan biopolímeros que contienen amida durante la síntesis de la resina UF, con el objeto de disminuir la emisión de formaldehído libre de la resina final (Just et al. 2011, Migneault et al. 2011). También, se ha analizado la estabilidad hidrolítica de la resina UF modificada como una forma de reducir la emisión de formaldehído de los adhesivos curados o fraguados (Abdullah et al. 2009). Sin embargo, en la mayoría de las modificaciones estudiadas, y posteriormente, utilizadas en la reducción de la emisión de HCHO, se ha encontrado una considerable disminución de las propiedades mecánicas de los sistemas adhesivos (Zhang et al. 2011, Dziurka et al. 2010, Pan et al. 2010, Hse et al. 2010). De la misma forma, se han llevado a cabo investigaciones donde destacan la utilización de materiales orgánicos, inorgánicos y sintéticos, para la reducción de la emisión de formaldehído, los cuales también provocaron una reducción en la resistencia de las uniones adhesivas en madera. Por último, Laks et al. (US 6,753,035) divulga un método para incorporar biocidas en la madera o productos a base de ésta, donde utiliza nanopartículas de cobre para mejorar las propiedades fúngicas de los tableros.

Ninguna de las soluciones o productos alternativos que se describen anteriormente se hacen cargo del problema que representan las emisiones de formaldehído en la salud de las personas. Junto con los avances en la tecnología y la alta producción en plantas de tableros, existe en el sector una imperiosa necesidad de entregar al mercado un producto de buena calidad, que cumpla con las normativas y con adecuados costos de la fabricación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: corresponde a una microscopía de fuerza atómica (AFM) de las nanofibrilas de celulosa (NFC).

Figura 2: es una imagen de un tablero laminado a escala de laboratorio elaborado a partir del adhesivo Urea-Formaldehído de baja emisión de formaldehído.

Figura 3: es una gráfica del análisis termogravimétrico para los adhesivos.

Figura 4: es una imagen de las probetas confeccionadas para el ensayo de cizalle de líneas de cola con la urea formaldehído reforzadas con NFC y nano cobre.

Figura 5: es una imagen de las probetas post el ensayo de cizalle.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente tecnología corresponde a un adhesivo Urea-formaldehído de baja emisión de formaldehído, útil para la fabricación de tableros de madera, y su proceso de elaboración. Este adhesivo ventajosamente incorpora nanocelulosa y nanopartículas de cobre, que le confieren propiedades mecánicas superiores y alta durabilidad, además de permitir reducir la emisión de formaldehído libre, con hasta 60% menos de emisión de formaldehído respecto de una resina normal, así como mejorar la fuerza de unión del tablero.

El producto cumple con la normativa internacional CARB, de emisiones de formaldehído, donde se exige un contenido de HCHO menor a 0,21 mg/m³, y además cumple con las exigencias del Ministerio de Salud de Chile con emisiones de HCHO menor a 0,37 mg/m³.

Específicamente, este adhesivo comprende al menos los siguientes componentes:

- a. Urea (U) y Formaldehído (F) en razones molares F/U de 0,9 a 1,2;
- b. 1,3 – 1,7 % p/p de nanofibrilas de celulosa (NFC) de ancho entre 45 – 60 nm; y
- c. 0,4 – 0,6 % p/p de nanopartículas de cobre, con tamaño entre 30 a 100 nm.

Las resinas o adhesivos para madera tienen una fuerte adhesión a la matriz de celulosa, por lo que las nanofibrilas de celulosa son un material muy adecuado y compatible para el refuerzo de los adhesivos. Por otro lado, la incorporación de nanopartículas de cobre en los adhesivos, aporta de manera directa en las propiedades de resistencia al ataque de hongos e insectos, e impacta indirectamente en la fabricación y calidad final de los tableros, ya que permite disminuir los tiempos de fraguado del adhesivo, debido a una mejor conductividad térmica en la resina y en el tablero.

El proceso para elaborar el adhesivo con baja emisión de formaldehído comprende al menos las siguientes etapas:

- a. Acondicionamiento del adhesivo: se debe adicionar a un reactor provisto de un baño termostático una razón molar de 0,9/1,2 de formaldehído/urea, que se acondiciona a una temperatura entre 20 - 30°C durante 20 min.
- b. Adición de nanopartículas de cobre: al reactor se deben añadir 0,4 – 0,6 % peso/peso de nanopartículas de cobre, determinadas en base a los sólidos del adhesivo de la urea-formaldehído.
- c. Homogenización: la mezcla de la etapa (b) se adiciona a un homogeneizador a una velocidad constante entre 12.000 – 16.000 rpm durante 3 - 7 min, a temperatura ambiente.
- d. Adición de NFC: se adiciona al homogeneizador 1,3 – 1,7 % peso/peso NFC, las que se dispersan a una velocidad entre 12.000 – 16.000 rpm durante 3 - 7 min.

Para evitar cambios en las propiedades mecánicas y fúngicas del adhesivo de Urea-formaldehído de baja emisión de formaldehído, se debe mantener a - 4°C hasta su aplicación en la elaboración de tableros.

Ventajosamente, este adhesivo fortificado con un aditivo natural de alta resistencia provoca un efecto de reforzamiento en la matriz polimérica (funciona como un compuesto); esto es sin agregar aditivos químicos a la mezcla adhesiva. Dicha mezcla presenta las proporciones adecuadas de sus componentes que permiten generar un tablero con bajas emisiones de HCHO y con un aumento en las propiedades fungicidas y mecánicas, comparado con tableros de baja emisión estándar, pero de muy bajas propiedades mecánicas, condición intrínseca al bajo grado de entrecruzamiento polimérico asociado a la baja razón molar de estos sistemas adhesivos. Además, las propiedades fúngicas resultan 100% efectivas para la protección contra termitas.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

Ejemplo 1. Proceso para obtener NFC.

Las nanofibrilas de celulosa (NFC) se obtuvieron mediante un tratamiento mecánico de la pulpa de acuerdo a metodologías descritas por Junka et al. (2014) y Nair et al. (2014). La pulpa kraft blanqueada fue molida usando un molino de

cuchillos IKA (MF 10 basic W. Reichmann) a 3500 rpm, provisto de un tamiz de 1,0 mm de diámetro alimentado de manera continua, este procedimiento favorece la reducción de tamaño de la fibra durante el tratamiento mecánico.

Luego, la pulpa molida fue diluida en agua destilada a una consistencia de 5% p/p durante 12 h, posteriormente, se añadió NaOH 0,5% p/p (NaOH preparada al 5% p/v) con el fin de producir el hinchamiento de las fibras para mejorar la separación durante la disgregación. Transcurrido el tiempo de hinchamiento de las fibras, las muestras fueron desintegradas mecánicamente usando un molino coloidal SuperMassColloider (MKCA6-25, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan) a 1.500 rpm. La pulpa fue reprocesada continuamente durante 2 h en el molino. Este equipamiento consistía de dos discos de molienda de piedra, ajustados entre ambos a una separación de 0,5 μ m, determinándose además que la presencia de pulpa en los discos aseguraba una molienda limpia sin presencia de residuos contaminantes en la muestra. Luego, la muestra fue llevada a consistencia del 1% p/p usando agua destilada y homogenizando la muestra en un equipo digital IKA ULTRA-TURRAX® (modelo T25) provisto de un accesorio dispersador (modelo: S25 N25 GST, Sistema: rotor/estator, separación máxima rotor/estator: 0,5 mm). La dispersión se realizó a una velocidad de 12.000 rpm durante 5 min. Una vez homogeneizada la muestra fue llevada a un Microfluidizador (Microfluidizer modelo LM-10), el cual operó a una presión constante de 1000 bar y a una temperatura de 18 a 25 °C. Para la obtención de celulosa nanofibrilada (NFC) las muestras fueron pasadas durante 9 veces sucesivas, obteniendo un 100% de rendimiento del proceso.

Finalmente, para lograr NFC en estado anhidro y a granulometría fina (1 mm aproximado), las muestras en suspensión fueron centrifugadas, liofilizadas y molidas. El centrifugado de la suspensión se realizó con el objetivo de eliminar la máxima cantidad de agua presente en la NFC hasta obtener un gel. Este procedimiento se realizó en una centrífuga YINGTAI (*Instrument High Speed Refrigerated Centrifuge*), modelo GL21M con rotor de 6 tubos, operada a 12.000 rpm durante 30 min a 8°C. Posteriormente, la liofilización de las muestras se llevó a cabo usando un equipo de liofilizado CHRIST BETA 1-8 LD. Luego, el gel de NFC obtenido fue congelado durante 24 h a temperatura de -56 °C y presión barométrica de -0,016 mbar, hasta eliminar aproximadamente el 99% de humedad

presente en la muestra. La NFC en estado anhidro fueron molidas usando un molino de cuchillas IKA (MF 10 basic, WReichmann) a 3.500 rpm, el cual estaba provisto de un tamiz de 1,0 mm de diámetro, alimentado de manera continua. Finalizado este proceso, la NFC fueron almacenadas en bolsas con cierre hermético a temperatura ambiente. En la Figura 1 se muestra una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de las nanofibrilas de celulosa (NFC) obtenidas.

Ejemplo 2. Proceso de elaboración de un adhesivo urea-formaldehído de baja emisión de formaldehído.

El proceso para elaborar el adhesivo con baja emisión comprendió las siguientes etapas:

- a. Acondicionamiento del adhesivo: utilizando una balanza analítica, se pesó y colocó 100 g de adhesivo, con 60% de sólidos adhesivos, de baja emisión de formaldehído (HCHO) con razón F/U de 0,9/1,2 en un envase precipitado de 500 mL. Luego, la muestra fue acondicionada a 25°C utilizando un baño termostático durante 20 min.
- b. Adición de nanopartículas de cobre: se añadieron al envase precipitado 0,5 % peso/peso de nanopartículas de cobre (0,3 g).
- c. Homogenización: la mezcla de la etapa (b) se adicionó a un homogeneizador Ultraturrax a una velocidad constante entre 14.000 rpm durante 5 min. El aumento excesivo de la temperatura producto del mezclado mecánico del equipo fue controlada por medio de una termocupla.
- d. Adición de NFC: se adicionó al homogeneizador 1,5 % peso/peso NFC en estado metálico y producidas a través de tratamiento mecánico (0,9 g), las que se dispersaron a una velocidad entre 14.000 rpm durante 5 min.

Los adhesivos elaborados fueron refrigerados a - 4°C para evitar cambios en sus propiedades iniciales. Previo a su utilización en los tableros, el adhesivo debió ser acondicionado a 25°C.

La importancia de la mezcla adhesiva para la utilización en la producción de tableros, radica fundamentalmente en la proporción adicionada de NFC y

nanopartículas de cobre, en términos de los aportes que generan al producto final, donde las mejoras del tablero están asociadas a propiedades de baja emisión de HCHO y aumento en las propiedades mecánicas y fúngicas del tablero.

Ejemplo 3. Elaboración de tableros laminados a partir del adhesivo Urea-Formaldehído de baja emisión de formaldehído.

Para verificar la baja emisión del adhesivo a base de NFC y nanopartículas de cobre elaborado en el Ejemplo 2, se utilizó como control 2 sistemas adhesivos comerciales a base de urea-formaldehído (UF) de baja y alta emisión HCHO, actualmente utilizados en la elaboración de tableros de partículas y de fibras. Específicamente, se utilizó C1 como control de baja emisión HCHO y C2 como control de alta emisión de HCHO.

Para la elaboración de los tableros a escala de laboratorio realizada en triplicado, se utilizaron chapas de madera libre de nudos de la especie *Pinus radiata* D. Don., con 8 % de humedad, y dimensiones de 2,6 mm de espesor x 400 mm de ancho x 400 mm de largo.

Primeramente, las chapas de madera fueron seleccionadas de manera visual y luego secadas en estufa a temperatura de 60 ± 2 °C, hasta lograr una humedad de equilibrio promedio del 8 %. Durante el proceso, la humedad en las chapas fue controlada por medio de un xilohigrómetro de acuerdo a la norma NCh.176/1 Of.86. Las chapas una vez secas se acondicionaron a una temperatura de 35 ± 2 °C y se almacenaron a 23 ± 2 °C. Luego, utilizando un gramaje de 160 g/m² por cada sistema adhesivo, se aplicó el adhesivo sobre la cara de la primera chapa que conforma el tablero, esparciéndolo de manera homogénea con la ayuda de un rodillo de goma, para luego ser ensamblada junto a la segunda chapa sin adhesivo. El tiempo de ensamble total del tablero fue de aproximadamente 5 min, hasta lograr pegajosidad en el adhesivo.

Posterior al ensamblado, los tableros fueron pre-prensados en frío aplicándose una presión específica de 5 bar por 3 min a temperatura ambiente y luego fueron prensados en caliente utilizando una prensa de platos marca Dumont, a 130°C y con un ciclo de prensado total de 350 segundos, a un factor de prensado de 1,1

min/mm. Las condiciones ambientales generales alcanzadas durante la fabricación de los tableros fueron de 22°C de temperatura y 57 % de humedad relativa.

Finalizado el prensado, los tableros fueron almacenados en envases de polietileno durante 4 días a condiciones de temperatura normal. Transcurrido este tiempo, los tableros se formatearon a dimensiones finales de 350 mm de ancho x 350 mm de largo utilizando una sierra circular escuadradora. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de los tableros elaborados.

3.1.- Validación de los sistemas adhesivos elaborados

3.1.1. Determinación de emisiones de HCHO:

Se realizaron ensayos de validación para los sistemas adhesivos reforzados con nanopartículas, denominados A1 correspondiente a un adhesivo de baja emisión de HCHO + 1,5% NFC y 0,5% NanoCu, y A2 a un adhesivo de alta emisión de HCHO + 1,5 % NFC y 0,5 % NanoCu. Estas muestras fueron contrastadas con los controles C1 y C2.

En la determinación de emisiones de HCHO, los adhesivos controles presentaron valores de 1,18 y 2,38 mg/L (mg/1000cm³), para C1 y C2, respectivamente. Estos análisis se realizaron bajo la norma JIS A-1460:2001 "*Building boards determination of formaldehyde emissions: Desicator method*", y los valores permisibles se analizaron de acuerdo al anexo a la norma JAS – 233: 2003.

Las emisiones de HCHO para los adhesivos con refuerzos de nanomateriales presentaron valores de 0,71 y 1,95 mg/L (mg/1000cm³), para A1 y A2, respectivamente. En ambos casos, de baja y alta emisión de HCHO, se observa una clara disminución de emisión de HCHO, lo que indica un parámetro relevante para su posterior utilización en tableros.

3.1.2.- Análisis termo-mecánico (DMA) de los adhesivos:

En este análisis se verificó las temperaturas mínimas y máximas de curado, obteniendo los resultados que se detallan en la Tabla 1:

Tabla 1.

Adhesivo	Temperatura mínima de curado (°C)	Temperatura máxima de curado (°C)
Control C1	76,9	195,7
Control C2	74,4	211,0
Adhesivo A1	72,5	188,8
Adhesivo A2	71,6	205,4

Para los dos adhesivos reforzados existió una disminución tanto de la temperatura mínima de curado o fraguado como de la temperatura de curado máximo, sugiriendo que la energía utilizada para curar o fraguar el adhesivo fue menor en comparación a sus controles, lo que favorecería la productividad de una planta de tableros al reducir los tiempos de prensado en una línea de producción industrial. En particular, se verificó que las temperaturas de fraguado para el adhesivo con 1,5% de NFC y 0,5% de nanocobre comenzó y finalizó su fraguado a 72,5°C y 188,8°C, respectivamente. El mismo adhesivo sin estos aditivos comenzó y finalizó su fraguado a 76,9°C y 195,7°C, respectivamente. Esto permitió comprobar que la incorporación de nanopartículas de cobre en los adhesivos, impactó indirectamente en la fabricación y calidad final de los tableros, ya que disminuyó los tiempos de fraguado del adhesivo, debido a una mejor conductividad térmica en la resina y en el tablero.

3.1.3.- Análisis termogravimétrico (TGA):

Los adhesivos control presentaron una pérdida de masa de 76,5 para C1 y 79,6% para C2 y para los adhesivos reforzados con nanopartículas la pérdida de masa fue de 76,1 para A1 y 80,1% para A2 a una temperatura de 600°C. Esto confirma que la adición de nanopartículas (NFC y Cu) al sistema original no causa efectos adversos, manteniendo sus propiedades, específicamente en la estructura térmica del nuevo sistema adhesivo reforzado, lo que se puede comprobar en el TGA de la Figura 3.

3.1.4- Análisis de resistencia a la tracción en cizalle en tableros laminados:

Para los adhesivos controles los análisis mostraron valores de 2,46 y 2,61 N/mm², para C1 y C2, respectivamente. En los adhesivos reforzados los valores fueron de 3,00 para A1 y 2,45 N/mm² para A2. Estos resultados muestran una gran ventaja del adhesivo de baja emisión de HCHO al ser reforzado con los nanomateriales, ya que aumenta significativamente el valor de resistencia a la tracción en cizalle del tablero elaborado. De acuerdo a la norma UNE EN-314-1 (1993) de resistencia a la tracción en cizalle en tableros laminados, este aumento es significativo en términos de resultados (22% de aumento).

La Figura 4 muestra una probeta de cizalle cortada en paralelo a las fibras de la madera en un laminado, donde (a) corresponde al área de sujeción de mordaza; (b) a corte de sierra; (c) al área de cizalle de la probeta; (d) al corte de sierra; y (e) al área de sujeción de mordaza. Esto de acuerdo a lo establecido en la norma UNE EN 314. Similarmente, la Figura 5 muestra la misma probeta post ensayo de cizalle.

3.2.- Determinación de las propiedades fungicidas del adhesivo.

Para evaluar esta propiedad del adhesivo, se ensayó con probetas de tableros que contenían termitas en su interior. En la Tabla 2 se presenta el nivel de ataque de termitas a las probetas de tableros de partículas fabricados con el sistema adhesivo con y sin refuerzos, comparado con el ataque a una probeta control de pino radiata; el test se realizó bajo la Norma Chilena Nch 3060.

Tabla 2.

Tratamiento	Probeta, N°	Supervivencia (N° de individuos)			Grado de ataque
		O	N	S	
Tratadas	x	0	0	0	1
	y	0	0	0	2
	z	0	0	0	2
	Promedio	0	0	0	1,7
Sin tratar	A	40	0	2	3
	B	80	1	1	3
	C	57	1	1	4
	Promedio	59	1	1	3,3
Testigo Pino s/trat.	a-1	128	2	2	4
	b-2	160	4	2	4
	c-3	135	3	3	4
	Promedio	141	3	2	4

O: Obreras; N: Ninfas; S: Soldados

Las propiedades fúngicas resultaron ser muy efectivas para los adhesivos reforzados, ya que en los ensayos con termitas la protección sobre el tablero fue 100% efectiva, a diferencia de tableros sin nanopartículas, donde las termitas provocaron degradación.

REIVINDICACIONES

1.- Un adhesivo Urea-formaldehído de baja emisión de formaldehído, útil para la fabricación de tableros de madera, en general, laminas o partículas, con menores tiempos de fraguado y un aumento en las propiedades fungicidas y mecánicas, CARACTERIZADO porque comprende al menos los siguientes componentes:

- a. Urea (U) y Formaldehído (F) en razones molares F/U de 0,9 a 1,2;
- b. 1,3 – 1,7 % p/p de nanofibrilas de celulosa (NFC) con un ancho entre 45 – 60 nm, para el refuerzo del adhesivo; y
- c. 0,4 – 0,6 % p/p de nanopartículas de cobre (NPC) con tamaño entre 30 a 100 nm, el que actúa para el ataque de hongos e insectos.

2.- Un proceso para elaborar el adhesivo con baja emisión de formaldehído de la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende al menos las siguientes etapas:

- a. Acondicionamiento del adhesivo: se debe adicionar a un reactor provisto de un baño termostático una razón molar de 0,9/1,2 de formaldehído/urea, que se acondiciona a una temperatura entre 20 - 30°C durante 20 min;
- b. Adición de nanopartículas de cobre: al reactor se deben añadir 0,4 – 0,6 % peso/peso de nanopartículas de cobre, determinadas en base a los sólidos del adhesivo urea-formaldehído;
- c. Homogenización: la mezcla de la etapa (b) se adiciona a un homogeneizador a una velocidad constante entre 12.000 – 16.000 rpm durante 3 - 7 min. A temperatura ambiente; y
- d. Adición de NFC: se adiciona al homogeneizador 1,3 – 1,7 % peso/peso NFC obtenidas mediante microfluidización en un microfluidizador que opera a una presión constante de 1000 bar y a una temperatura de 18 a 25°C, las que se dispersan a una velocidad entre 12.000 – 16.000 rpm durante 3 - 7 min.