



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 409**

51 Int. Cl.:
C09J 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08838549 .7**

96 Fecha de presentación : **09.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2197970**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54 Título: **Composiciones adhesivas que contienen reticulante.**

30 Prioridad: **09.10.2007 US 978571 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.11.2011

73 Titular/es: **HERCULES INCORPORATED**
Hercules Plaza 1313 N. Market Street
Wilmington, Delaware 19894-0001, US

72 Inventor/es: **Gu, Qu-Ming;**
Brady, Richard, L. y
Staib, Ronald, R.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 367 409 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

Composiciones adhesivas que contienen reticulante

5 **Campo técnico**

La descripción se refiere a una composición adhesiva para unir sustratos lignocelulósicos. La descripción se refiere también a un proceso para fabricar materiales compuestos lignocelulósicos utilizando la composición adhesiva descrita y a materiales compuestos lignocelulósicos fabricados usando el proceso descrito.

10

Antecedentes de la invención

Los adhesivos para madera fabricados a partir de la combinación de una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina (resina PAE) y proteína de soja, se están usando como alternativas a los adhesivos que contienen formaldehído, tales como resinas de urea-formaldehído (UF), resinas de fenolformaldehído (PF) y resinas de melanina-formaldehído (MF) (Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 10/438.147). El rendimiento de los adhesivos de PAE-soja se compara de forma bastante favorable con los materiales que contienen formaldehído. El sistema adhesivo PAE/soja se ha aplicado satisfactoriamente en la fabricación de madera contrachapada de madera dura (Brown, Valerie J., "Better Bonding with Beans" in Environmental Health Perspectives, 113(8): A538-A541, 2005 y "Columbia Forest Products Launches a Revolution in Plywood Adhesives", Environmental Building News, 14(6): 9, 2005). Sin embargo, el uso de un sistema PAE u otro sistema adhesivo de reticulante/soja sin formaldehído en otras aplicaciones de material compuesto de madera, tales como madera aglomerada, tablero aglomerado de densidad media (MDF) y tablero de partículas orientadas (OSB), requiere un sistema adhesivo de menor viscosidad.

15

20

25

30

35

Para madera aglomerada, MDF y OSB, el adhesivo generalmente se pulveriza sobre el mueble de madera, lo que requiere un sistema adhesivo de baja viscosidad. Diluir el adhesivo con más agua para bajar la viscosidad es una opción limitada, puesto que añadir demasiada agua puede provocar golpes de vapor en la prensa, o requerir largos tiempos en la prensa para retirar el exceso de agua. Para el sistema soja/PAE, una manera de bajar la viscosidad es bajar la relación viscosidad/peso molecular de la resina PAE (Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 11/895.122, US20080050602A1). Otra manera de conseguir bajar la viscosidad mientras se mantiene los sólidos es usar urea como un desnaturalizante/diluyente no volátil, para bajar básicamente el nivel de soja (Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 11/779.558, US20080021187A1). De esta manera, los sistemas convencionales utilizan urea para proporcionar buenas características de rendimiento; sin embargo, una alternativa sin urea sería deseable en el mercado.

40

El documento WO 20081131071 se refiere a composiciones adhesivas acuosas que comprenden una poliamidoamina no reticulada catiónica. Las composiciones adhesivas que contienen una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina (PAE) se conocen del documento US 2005/245669. Un proceso para preparar una resina PAE se conoce del documento WO 2008/089419. El documento EP-A-0 447 692 describe un recubrimiento adhesivo que contiene una poliamidoamina reticulada catiónica e injertada. El documento US 2003/114631 se refiere a resinas sin epiclorhidrina, preparadas a partir de un polímero hidroxilado o una poliamidoamina y un agente de reticulación de poliepóxido.

45

Breve resumen de la invención

En una realización de la invención, la composición adhesiva para unir sustratos lignocelulósicos comprende un reticulante (agente de reticulación), que se selecciona entre el grupo que consiste en una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina, una resina de poliamina-epiclorhidrina, un isocianato, un epoxi, un aldehído de almidón, un aldehído, una resina de aldehído, y mezclas de los mismos, y un diluyente distinto de urea, que es un compuesto que contiene una funcionalidad alcohol; y en el que el diluyente distinto de urea está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 75% en peso, basado en el peso húmedo total de la composición.

50

La descripción se refiere también a una composición adhesiva para unir sustratos lignocelulósicos, comprendiendo la composición los siguientes componentes:

55

- (a) una mezcla acuosa de una proteína,
- (b) un reticulante que se selecciona entre el grupo que consiste en una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina, una resina de poliamina-epiclorhidrina, un isocianato, un epoxi, un aldehído de almidón, un aldehído, una resina de aldehído, y mezclas de los mismos, y
- (c) un diluyente distinto de urea, que es un compuesto que contiene una funcionalidad alcohol, en el que el diluyente distinto de urea está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 75% en peso, basado en el peso húmedo total de la composición.

60

El reticulante es un agente de reticulación básicamente sin formaldehído.

65

La descripción se refiere también a un proceso para producir materiales compuestos lignocelulósicos utilizando la

composición adhesiva descrita. El proceso implica aplicar la composición adhesiva descrita a sustratos lignocelulósicos y formar un material compuesto curando la composición adhesiva. El tipo de aplicación de la composición adhesiva y el proceso de formación varían dependiendo del tipo de material compuesto lignocelulósico producido. La composición adhesiva se cura con calor.

La descripción se refiere también a los materiales compuestos lignocelulósicos producidos por el proceso descrito.

Inesperadamente, se ha descubierto que añadir aditivos no volátiles seleccionados, distintos de urea, a formulaciones adhesivas que contienen reticulante básicamente sin formaldehído, puede mantener buenas propiedades adhesivas mientras proporciona menores viscosidades a la formulación que son útiles en muchas aplicaciones.

Descripción detallada de la invención

La expresión "que comprende" y sus variaciones gramaticales, como se usa en este documento, se usa en el sentido inclusivo de "que tiene" o "que incluye" y no en el sentido exclusivo de "que consiste únicamente en". El término "un", "una" y "el", "la" como se usa en este documento, se entiende que abarca tanto el plural como el singular.

La expresión "sustratos lignocelulósicos" significa cualquier tipo de producto que contenga lignina. Los ejemplos no limitantes incluyen pulpa de madera triturada, aserrín, partículas de madera, hebra de madera, chapa de madera, tablero de madera, oblea de madera, revestimiento de madera.

En una realización de la invención, la composición adhesiva para unir sustratos lignocelulósicos comprende un reticulante (agente de reticulación) que se selecciona entre el grupo que consiste en una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina, una resina de poliamina-epiclorhidrina, un isocianato, un epoxi, un aldehído de almidón, un aldehído, una resina de aldehído, y mezclas de los mismos, y un diluyente distinto de urea, que es un compuesto que contiene una funcionalidad alcohol, en el que el diluyente distinto de urea está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 75% en peso, basado en el peso húmedo total de la composición.

En otra realización de la invención, la composición adhesiva para unir sustratos lignocelulósicos comprende:

(a) una mezcla acuosa de una proteína,

(b) un reticulante que se selecciona entre el grupo que consiste en una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina, una resina de poliamina-epiclorhidrina, un isocianato, un epoxi, un aldehído de almidón, un aldehído, una resina de aldehído, y mezclas de los mismos, y

(c) un diluyente distinto de urea, que es un compuesto que contiene una funcionalidad alcohol; en el que el reticulante es un agente de reticulación básicamente sin formaldehído, y en el que el diluyente distinto de urea está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 75% en peso, basado en el peso húmedo total de la composición.

La proteína está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 50% en peso, preferentemente del 0,1 al 20% en peso, más preferentemente del 1 al 15% en peso, basado en el peso total de la composición. Cuando se calcula el porcentaje de proteína, la proteína es la cantidad real de proteína encontrada en la fuente de proteína, por ejemplo, la harina de soja generalmente es aproximadamente el 50% en peso de proteína, en base seca. Los adhesivos basados en proteínas se conocen bien en la técnica. Las fuentes de proteína adecuadas para su uso en la presente invención incluyen caseína, harina de sangre, harina de plumas, queratina, gelatina, colágeno, gluten, gluten de trigo (proteína de trigo), proteína de suero de leche, zeína (proteína de maíz), harina de semilla de colza, harina de girasol y soja.

La soja es una fuente particularmente útil de proteína para la presente invención. La soja puede usarse en forma de aislados de proteína de soja, harina de soja, polvo de soja o soja tostada. La proteína de soja normalmente se obtiene en forma de harina de soja (aproximadamente 50% en peso de proteína, en base seca), moliendo copos de soja procesados en una malla de 100-200. La harina de soja puede purificarse adicionalmente (normalmente por extracción con disolvente de los carbohidratos solubles), para dar un concentrado de proteína de soja que contiene aproximadamente el 65% en peso de proteína, en base seca. La soja desgrasada puede purificarse adicionalmente para producir un aislado de proteína de soja (SPI) que tiene un contenido de proteína de al menos aproximadamente el 85% en peso, en base seca.

La harina de soja adecuada para su uso en adhesivos puede obtenerse retirando algunos o la mayor parte del aceite de la semilla de soja, produciendo un polvo de soja residual que posteriormente se muele hasta obtener una harina de soja extremadamente fina. Típicamente, se usa hexano para extraer la mayor parte de los aceites no polares de las semillas de soja aplastadas, aunque los métodos de extrusión/extracción también son medios adecuados de retirada de aceite. El hexano residual en los copos de soja extraídos típicamente se retira por uno de estos dos procesos: una tostadora de desolvatación (DT) o usando un sistema de desolvatación instantánea (FDS). El uso del proceso DT da como resultado un tratamiento con calor más fuerte de la soja (temperatura máxima de

aproximadamente 120 °C; tiempo de residencia de 45-70 minutos) que el proceso FDS (temperatura máxima de aproximadamente 70 °C; tiempo de residencia de 1-60 segundos). El proceso DT da como resultado un producto más oscuro, denominado típicamente polvo de soja o soja tostada. El polvo de soja o soja tostada se usará de forma intercambiable para hacer referencia a productos de soja procesados por el método DT.

La capacidad de la porción proteica del producto de soja de disolverse o dispersarse en agua se mide mediante el ensayo de índice de dispersabilidad de proteína (PDI). Este ensayo se ha descrito de la siguiente manera: una muestra de semillas de soja se muele, se mezcla una proporción específica con agua y se mezcla a una velocidad establecida (7.500 rpm) durante un tiempo específico (10 minutos). El contenido de nitrógeno de las semillas de soja molidas y del extracto se determina usando el método de combustión. El valor de PDI es el cociente del contenido de nitrógeno del extracto dividido por el contenido de nitrógeno de la semilla original.

La porción proteica de los productos de soja procesados por DT tiene una menor solubilidad/dispersabilidad en agua que los productos de soja procesados por el método FDS, como se indica por menores valores de PDI. Los polvos de soja (soja tostada), típicamente tienen valores de PDI de 20 o menos, mientras que los productos de soja procesados por FDS tienen valores de PDI que varían de 20 a 90.

La proteína usada en la invención puede pretratarse, o modificarse, para mejorar su solubilidad, dispersabilidad y/o reactividad. Por ejemplo, la proteína de soja puede usarse tal cual se produce, o puede modificarse adicionalmente para proporcionar mejoras de rendimiento. La Patente de Estados Unidos N° 7.060.798, cuyo contenido completo se incorpora en este documento por referencia, muestra métodos de modificación de proteína y su incorporación en un adhesivo.

El reticulante (b) es un agente de reticulación básicamente sin formaldehído que se selecciona entre el grupo que consiste en resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina (resinas PAE), resinas de poliamina-epiclorhidrina, isocianatos, epoxis, aldehídos de almidón, aldehídos, resinas de aldehído y mezclas de los mismos. Los aldehídos de almidón incluyen dialdehído de almidón, así como otros almidones que contienen grupos funcionales aldehído. Las resinas de aldehído incluyen reticulantes basados en glioxal y poliácridamidas glioxaladas. Los ejemplos de aldehídos útiles son glioxal y glutaraldehído. Los ejemplos de reticulantes de resina con funcionalidad aldehído incluyen Sequarez® 755 (RohmNova, Mogadore, Ohio), PPD M-5054® (Hercules Incorporated, Wilmington, DE), y poliácridamidas glioxaladas, tales como Hercobond® 1000 (Hercules Incorporated, Wilmington, DE). El reticulante está presente en la cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 50% en peso, basado en el peso total de la composición.

Las resinas PAE están disponibles en el mercado entre un número de proveedores, incluyendo Wilmington DE. Las resinas PAE se fabrican en un proceso de dos etapas en el que una poliamidoamina se prepara en primer lugar mediante la policondensación de una polialquileno-poli-amina con un ácido policarboxílico, que típicamente implica la reacción de dietilentriamina (DETA) y ácido adípico. Se han descrito diversos métodos de preparación de poliamidoaminas que proporcionan control sobre el peso molecular y la estructura de la poliamidoamina. Estos incluyen el uso de agentes de protección terminal monofuncionales para controlar el peso molecular, descritos en la Patente de Estados Unidos 5.786.429, Patente de Estados Unidos 5.902.862 y Patente de Estados Unidos 6.222.006, todas las cuales se incorporan por referencia. Otra técnica para controlar el peso molecular de una poliamidoamina se analiza en la Patente de Estados Unidos 6.908.983 y en la Patente de Estados Unidos 6.554.961.

La poliamidoamina se hace reaccionar después en solución acuosa con epiclorhidrina para producir la resina PAE. La preparación de resinas PAE termoestables se describe en la Patente de Estados Unidos 4.853.431, Patente de Estados Unidos 5.019.606, Patente de Estados Unidos 5.171.795, Patente de Estados Unidos 5.189.142, Patente de Estados Unidos 5.189.142 y Patente de Estados Unidos 5.614.597.

Las resinas de reticulación basadas en glioxal se conocen en la técnica, véanse, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos 3.869.296, Patente de Estados Unidos 3.917.659 y Patente de Estados Unidos 4.471.487. Una composición de aglutinante de glioxal-urea se describe en la Patente de Estados Unidos 5.435.841. La Patente de Estados Unidos 5.395.440 describe un aglutinante de glioxal-urea que contiene también una sal de metal alcalino de un ácido de boro oxigenado e hidróxido cálcico. La Patente de Estados Unidos 4.284.758 describe condensados de glioxal alquilado/urea cíclica que son excelentes resinas de reticulación, sin formaldehído, para tejidos textiles. La Patente de Estados Unidos 4.343.655 describe resinas en las que el glioxal se hace reaccionar con una urea cíclica.

En la Patente de Estados Unidos 5.114.999 se describe un aglutinante preparado a partir de glioxal y un compuesto de polihidroxi. En la Patente de Estados Unidos 4.455.416 se describen condensados de urea cíclica/glioxal/poliol y su uso en el tratamiento de tejidos textiles y papel. En la Patente de Estados Unidos 4.537.634 se describen composiciones de recubrimiento de papel que contienen un insolubilizador para el aglutinante fabricado de glioxal y un poliol vecinal.

Los diluyentes distintos de urea (c) son compuestos de baja volatilidad, solubles en agua o dispersables en agua, que dan una baja viscosidad en agua. Los compuestos no limitantes incluyen dietilenglicol, propilenglicol, 2-

metoxietanol, glicerol y derivados de glicerol, polietilenglicol de bajo peso molecular y derivados como metoxipolietilenglicol, sacarosa, lactosa, sorbitol, maltodextrina, ciclodextrina, un carbohidrato, jarabes y polisacáridos de bajo peso molecular hidrolizados u oligosacáridos, y mezclas de los anteriores.

5 El diluyente es un compuesto que contiene una funcionalidad alcohol. Preferentemente, el diluyente contiene múltiples funcionalidades alcohol en la misma molécula, tales como dioles y polioles.

En algunas realizaciones de la invención los diluyentes distintos de urea preferidos son glicerol, sacarosa, sorbitol, jarabe de maíz y jarabe de maíz hidrogenado.

10 El diluyente distinto de urea está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 75% en peso, basado en el peso húmedo total de la composición adhesiva. Típicamente, el diluyente distinto de urea está presente en una cantidad de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 60% en peso y, más típicamente, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50% en peso, basado en el peso húmedo total de la composición adhesiva.

15 En otra realización, los diluyentes distintos de urea que contienen una funcionalidad alcohol pueden usarse con reticulantes seleccionados entre el grupo que consiste en una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina, una resina de poliamina-epiclorhidrina, un isocianato, un epoxi, un aldehído de almidón, un aldehído, una resina de aldehído, y mezclas de los mismos, sin la presencia de proteína. El diluyente distinto de urea, que actúa como soporte para el reticulante, puede aumentar los sólidos del sistema adhesivo, así como disminuir el coste. El diluyente distinto de urea está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,001 a aproximadamente el 90% en peso, basado en el peso húmedo total de la composición adhesiva. La Solicitud de Patente de Estados Unidos 11/467.669 presenta sistemas de resina de azetidinio sin proteína, con urea.

20 En otras realizaciones de la descripción, puede añadirse al menos un aditivo auxiliar (d) a la composición adhesiva descrita.

30 Los aditivos auxiliares que pueden incluirse en la composición adhesiva incluyen prolongadores, modificadores de viscosidad, desespumantes, biocidas y cargas, tales como harina de trigo, harina de corteza de árbol, harina de cáscara de nuez y harina de mazorca de maíz.

35 Los componentes de la composición adhesiva se combinan en una mezcladora adecuada y se agitan hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Pueden emplearse diversos órdenes de adición. Por ejemplo, la fuente de proteína, tal como harina de soja, puede añadirse al agua, seguido del diluyente. Como alternativa, el diluyente puede añadirse al agua, seguido de la fuente de proteína. El tratamiento con calor de las mezclas de fuente de proteína/agua/ diluyente es opcional. El reticulante típicamente se añade cerca del momento de aplicación, puesto que ciertos reticulantes pueden tener una estabilidad limitada en la formulación.

40 Las composiciones adhesivas típicamente se preparan con contenidos de sólidos en el intervalo del 5 al 75% en peso, más típicamente en el intervalo del 10 al 65% en peso y, aún más típicamente, en el intervalo del 20 al 60% en peso. La proporción más eficaz de reticulante a proteína en la composición adhesiva dependerá del sustrato a unir, del tipo de proteína usado, de las propiedades fisicoquímicas del reticulante. La proporción en peso de proteína a reticulante usada en las formulaciones adhesivas típicamente estará en el intervalo de 100:1 a 0,1:1, más típicamente en el intervalo de 25:1 a 0,5:1 y, aún más típicamente, en el intervalo de 20:1 a 1:1 (peso seco). Cuando se calcula la proporción de proteína a reticulante, la proteína es la cantidad real de proteína encontrada en la fuente de proteína.

45 El pH de la composición adhesiva puede ajustarse para controlar la reactividad de la composición adhesiva, que es termoestable. La temperatura de curado y el pH pueden usarse para controlar los tiempos de curado, que variarán dependiendo de la aplicación. El pH típicamente está en el intervalo de aproximadamente 5 a 10. Por ejemplo, las resinas PAE son más reactivas en el intervalo de casi neutro a alcalino de aproximadamente pH 6 a 10 y, generalmente, ajustar el pH a este intervalo dará una mayor reactividad.

50 Como se ha indicado anteriormente, las composiciones adhesivas son materiales termoestables y, como tales, se curan por aplicación de calor y, opcionalmente, presión. Las temperaturas típicas para curar las composiciones adhesivas están en un intervalo de 50 a 250 °C, más típicamente en el intervalo de 80 a 200 °C y, aún más típicamente, en el intervalo de 100 a 180 °C. Los tiempos de curado a estas temperaturas pueden variar de 20 segundos a una hora, más típicamente de un minuto a 30 minutos y, aún más típicamente, de 2 minutos a 10 minutos.

60 Opcionalmente, la presión aplicada varía de aproximadamente presión atmosférica a aproximadamente 6,89 MPa (1.000 psi). Se usan típicamente presiones en el intervalo de aproximadamente 0,17 MPa (25 psi) a aproximadamente 3,45 MPa (500 psi), más típicamente de aproximadamente 0,17 MPa (25 psi) a aproximadamente 1,72 MPa (250 psi).

La viscosidad de la composición adhesiva típicamente está en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100.000 cps (según se mide con el Viscosímetro Brookfield con el husillo 2 a 30 rpm) y, más típicamente, en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 20.000 cps y, aún más típicamente, de aproximadamente 30 a aproximadamente 10.000 cps. La viscosidad apropiada depende de la aplicación específica.

5 Otra realización de la descripción implica un proceso para fabricar compuestos lignocelulósicos. El proceso implica aplicar la composición adhesiva a un sustrato que contiene lignina, y curar la composición adhesiva para formar un material compuesto que contiene lignina.

10 Las composiciones adhesivas de la presente invención se añaden a sustratos adecuados en el intervalo del 1 al 25% en peso, preferentemente en el intervalo del 1 al 12% en peso y, más preferentemente, en el intervalo del 2 al 10% en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva y el sustrato.

15 La composición adhesiva puede aplicarse mediante el uso de recubrimiento con rodillo, recubrimiento con cuchilla, extrusión, recubrimiento por cortina, recubridores de espuma y recubridores de pulverización, un ejemplo de los cuales es el aplicador de resina de disco de centrifugación. Las composiciones de menor viscosidad en la presente descripción son particularmente útiles para recubrimiento por pulverización y aplicación de disco de centrifugación, tal como en aplicaciones de madera aglomerada, MDF y tablero de partículas orientadas.

20 La composición adhesiva de la descripción puede usarse en la fabricación de madera contrachapada de madera dura, madera aglomerada, MDF y tablero de partículas orientadas. La composición es particularmente útil para madera aglomerada, MDF y tablero de partículas orientadas, en las que a menudo se utilizan formulaciones de menor viscosidad.

25 Por ejemplo, para producir madera contrachapada, la composición adhesiva puede aplicarse sobre superficies de chapa, por recubrimiento mediante rodillo, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por cortina o pulverización. Una pluralidad de chapas se tiende entonces para formar láminas del espesor requerido. El panel compuesto puede prensarse entonces, opcionalmente a temperatura ambiente, para consolidar la estructura (prensado en frío). Esto puede realizarse a una presión de 0,17 a 1,72 MPa (25 a 250 psi) durante 1 a 10 minutos. Las esteras o láminas se colocan después en una prensa calentada (por ejemplo, una platina), y se comprime para efectuar la consolidación y curado de los materiales en un tablero. La madera contrachapada de madera dura puede fabricarse también pegando una chapa de superficie de madera dura a un sustrato, tal como madera aglomerada, tablero de partículas orientadas (OSB), oblea de madera, tablero aglomerado (incluyendo tablero aglomerado de densidad media y de alta densidad), madera aserrada de hebras paralelas (PSL), madera aserrada de hebras laminadas (LSL) y otros productos similares.

35 Para madera aglomerada, MDF, y tablero de partículas orientadas, la composición adhesiva generalmente se aplica al mueble mediante pulverizando o disco de centrifugación, seguido de tendido en capas cara-núcleo-cara, después la consolidación parcial a temperatura ambiente y la consolidación final en una prensa calentada. La composición debería tener una viscosidad suficientemente baja para aplicación eficaz mediante pulverización o disco de centrifugación sobre el mueble. Preferentemente, la viscosidad para aplicaciones de pulverización o disco de centrifugación es menor de 10.000 centipoise y, más preferentemente, la viscosidad es menor de 5.000 centipoise.

40 El uso de diluyentes distintos de urea de baja volatilidad permite la producción de formulaciones adhesivas de soja/reticulante de menor viscosidad, a un contenido de sólidos equivalente, o formulaciones de mayor contenido de sólidos a una viscosidad equivalente. Estos aditivos tienen la ventaja adicional sobre la urea de que la harina de soja no tiene que precocinarse para retirar la ureasa, lo que conduce a la formación de amoniaco en formulaciones con urea. Adicionalmente, ciertos aditivos distintos de urea, tales como, por ejemplo, los dioles o polioles, proporcionan mejor retención y resistencia del adhesivo cuando se usan para reemplazar la urea.

50 Los siguientes ejemplos son con fines ilustrativos únicamente, y no pretenden limitar el alcance de las reivindicaciones.

55 **Procedimiento general para los ejemplos**

Los siguientes procedimientos/ensayos se usaron para los ejemplos.

60 (1) La viscosidad Brookfield (BV) se midió usando un Viscosímetro DV-II (Brookfield Viscosity Lab, Middleboro, MA). Un husillo seleccionado (número 2) se fijó al instrumento, que se ajustó para una velocidad de 30 RPM. El husillo del viscosímetro Brookfield se insertó en la formulación de manera que no quedaran atrapadas burbujas de aire, y después se hizo girar a la velocidad mencionada anteriormente durante 3 minutos a 24 °C. Las unidades están en centipoise (cps).

65 (2) Fuerza de adhesión: la fuerza de adhesión se midió usando el Sistema de Evaluación de Unión Automático (ABES, de AES, Inc., Corvallis, Oregon). Tiras de chapa de madera de arce, de 20 mm x 117 mm (paralelas al grano) x 0,7-0,8 mm (espesor) se prensaron juntas en la máquina en configuración de cizalla de superposición.

El área de superposición era de 5 mm, con un tiempo de curado de 2 minutos a 121 °C y 2 MPa de presión en el área de superposición. Después del curado, las muestras se enfriaron en aire durante 8 segundos en la máquina, seguido de un ensayo de cizalla de superposición en la máquina. Para la fuerza de adhesión en húmedo, las muestras se retiraron después del prensado y curado, se empaparon durante 1 hora a temperatura ambiente en agua DI y después se retiraron del agua y se ensayaron en húmedo en la máquina. Se encontró que una hora en remojo era adecuada para empapar completamente la línea de unión. Las fuerzas de adhesión se dan en la carga de rotura/área de superposición (psi).

(3) Paneles de madera aglomerada: se produjeron pequeños paneles (25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas x 10 pulgadas)) en el laboratorio colocando el mueble central (ensayo de enlace interno) o el mueble de cara (módulo de rotura - ensayo MOR) en un tambor rotatorio (61 cm (2 pies) de diámetro por 30,5 cm (1 pie) de anchura, con tabiques deflectores). El adhesivo se pulverizó sobre el mueble giratorio usando una bomba peristáltica y una boquilla atomizadora de aire. Los paneles se formaron en una forma de plexiglás de 25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas x 10 pulgadas) y se prensaron con una plancha metálica. La estera preformada se prensó en una prensa Carver de 30,48 cm x 30,48 cm (12 pulgadas x 12 pulgadas) con barras de 1,75 cm (11/16 pulgadas) (núcleo) o 1,27 cm (1/2 pulgadas) (cara) en ambos lados, para toques de espesor. El tiempo de curado fue de 5 minutos a 170 °C. Para un ensayo de enlace interno, el centro de 7,62 cm x 7,62 cm (3 pulgadas x 3 pulgadas) se cortó de los paneles enfriados y se cortaron (9) piezas de 2,54 cm x 2,54 cm (1 pulgada x 1 pulgada) para el ensayo de enlace interno (IB). El ensayo IB se realizó de forma similar a ASTM D1037-99. Cada pieza se midió para su peso, longitud, anchura y espesor, para obtener medias de densidad. Se pegaron orejetas de aluminio a las piezas con adhesivo de fusión en caliente (Cool-Lok 34-250A, National Starch, Bridgewater, NJ) y se dejó enfriar. Los ensayos IB se realizaron con un calibre de fuerza Shimpo y los resultados se promediaron sobre 9 muestras. Para el ensayo MOR se cortaron (8) piezas de 20,32 cm x 2,54 cm (8 pulgadas x 1 pulgada), y el ensayo MOR se realizó de forma similar a ASTM D1037-99. La expansión fue de 15,24 cm (6 pulgadas), y el ensayo se realizó con un calibre de fuerza Shimpo. Cada pieza se midió para su peso, longitud, anchura y espesor, para obtener las densidades. Se representó gráficamente MOR frente a densidad para cada formulación, y los datos se ajustan a una línea recta y se normalizan a 44 pcf.

Ejemplos 1-15

Para los ejemplos 1-13, se mezclaron 20 g de harina de soja (Prolia 200/20 o Prolia 100/90) con 90 g de agua. Las muestras se trataron después con calor o no se trataron con calor. El tratamiento con calor consistía en el calentamiento de la mezcla de soja a 80 °C durante 30 minutos, enfriamiento a 50 °C y mantenimiento a 50 °C durante 1 hora. Después se añadieron los diluyentes (40 g) a las mezclas de soja, junto con un 0,1% de Proxel® GXL (Arch Chemicals, Norwalk, CT) como un conservante (excepto para el Ejemplo 1). Los sólidos globales eran el 40% para los ejemplos, excepto cuando se indica. La formulación de harina de soja con aceite de soja (Ejemplo 13) se preparó por agitación de la mezcla a 23 °C durante 5 minutos, para formar una emulsión estable. La viscosidad se midió mediante un viscosímetro Brookfield con un husillo de 2 a 30 rpm. Los datos se presentan en la Tabla I.

Las viscosidades mostradas en la Tabla I indican formulaciones fluidas, de baja viscosidad, para los Ejemplos 1-13. Las composiciones adhesivas completas de la invención pueden fabricarse simplemente añadiendo reticulante, dando viscosidades bajas globales. En contraste, una mezcla del 40% sólidos de solo harina de soja y agua (Ejemplo 14m sin diluyente) es espesa y no fluye en absoluto. Para conseguir una viscosidad similar sin diluyente, el nivel de sólidos debe ser cercano al 13,3% (Ejemplo 15). Las viscosidades usando diluyentes de esta invención (Ejemplo 2-13) son menores que las de para urea como diluyente (Ejemplo 1).

Tabla I - Datos de viscosidad de diluyente

Ejemplo	Harina de soja	Diluyente	Calentado	Viscosidad, cps
1 (comparativo)	200/20	urea	sí	565
2	200/20	sacarosa	sí	478
3	200/20	sacarosa	no	76
4	200/20	glicerol	sí	250
5	200/20	glicerol	no	30
6	200/20	NaCl	sí	487
7	200/20	NaCl	no	28
8	100/90	sacarosa	no	520
9	100/90	glicerol	no	232
10	100/90	NaCl	no	240
11	100/90	Na ₂ SO ₄ (45% sólidos)	no	450
12	100/90	CH ₃ CO ₂ Na	no	250
13	100/90	Aceite de semilla de soja	no	380
14 (comparativo)	100/90	Ninguno (40% sólidos)	no	No fluible
15 (comparativo)	100/90	Ninguno (13,3% sólidos)	no	580

Ejemplos 16-28

Los ejemplos 16-287 utilizan mezclas de soja+diluyente de los Ejemplos 1-11 y 15. El Ejemplo 16 es el control de urea, mientras que el Ejemplo 27 es el control sin diluyente. Para cada ejemplo, excepto para el 28 (sin PAE), se mezcló un reticulante de resina PAE al 10% (Chemvisions CA1000, 100 cps, Hercules Incorporated), basado en sólidos de resina respecto a sólidos de soja+diluyentes, con la mezcla de soja+diluyente en el día del ensayo ABES. Por ejemplo, para cada 100 g de sólidos de soja+diluyentes, se añadieron 10 g de sólidos PAE. El pH de CA1000 se ajustó a 6,5-7,0 con NaOH al 10% antes de su uso. Las fuerzas de adhesión se controlaron durante hasta 11 días, como indicación de estabilidad de la mezcla de soja+diluyente. Los resultados de adhesión en seco y en húmedo (ABES) se dan en la Tabla II en MPa. El Ejemplo 28 muestra que se produjo una adhesión muy baja por la harina de soja sin el reticulante. Los ejemplos restantes tienen reticulante (PAE) presente.

Tabla II - Fuerzas de adhesión de ABES en MPa

Ejemplo	Soja/Diluyente del Ej.	Aditivo	Seco, 1 día	Húmedo, 1 día	Seco, 5 días	Húmedo, 5 días	Seco, 10 días	Húmedo, 10 días	Seco, 11 días	Húmedo, 11 días
16	1	Urea-calor	763	274					769	337
		DT	45	45					55	31
17	2	Sacarosa-calor	842	406					979	432
		DT	54	63					127	38
18	3	Sacarosa	822	336					849	366
		DT	26	28					79	65
19	4	Glicerol-calor	1018	535					1117	522
		DT	39	103					49	47
20	5	Glicerol	905	503					823	228
		DT	39	32					132	146
21	6	NaCl-Calor	486	22						
		DT	25	22						
22	7	NaCl	458	49						
		DT	55	10						
23	8	Sacarosa			745	245	677	247		
		DT			17	36	57	31		
24	9	Glicerol			1003	410	919	327		
		DT			114	56	65	37		
25	10	NaCl			503	2				
		DT			34	4				
26	11	sulfato de sodio	820	310						
27	14	ninguno	899	394						
		DT	51	14						
28	14	ninguno, sin PAE	697	12						
		DT	73	5						

DT= desviación típica

Los datos presentados en la Tabla II muestran que los diluyentes distintos de urea pueden mantener la adhesión en húmedo y en seco, en comparación con el control sin aditivo, igual de bien o mejor que la urea. Este resultado es inesperado, puesto que las técnicas convencionales dependen del uso de urea para bajar la viscosidad y mantener la fuerza. La sacarosa y glicerol funcionan bien con harina de soja 200/20 (calentada y no calentada), así como con harina 100/90 (no calentada). El cloruro sódico provoca una gran reducción de adhesión, mientras que otras sales, tales como sulfato sódico, pueden mantener la adhesión. La adhesión de las mezclas de sacarosa y glicerol con la soja mantiene un buen rendimiento durante al menos 10 días. Además, estas soluciones son de baja viscosidad a un alto contenido de sólidos (Tabla I).

Ejemplos 29-33

Los Ejemplos 29-33 utilizan aceite de soja y combinaciones de glicerol con sulfato sódico o cloruro sódico como diluyentes. El Ejemplo 29 es la urea, fabricada como en le Ejemplo 1. Para el Ejemplo 30, se mezclaron 13,3 g de Prolia 100/90 con 26,7 g de aceite de soja y 60 g de agua. Para el Ejemplo 31, se mezclaron 13,3 g de Prolia 100/90 con 13,3 g de glicerol, 13,3 g de NaCl y 60 g de agua. Para el Ejemplo 32, se mezclaron 13,3 g de Prolia 100/90 con 13,3 g de glicerol, 13,3 g de sulfato sódico y 60 g de agua. Para el Ejemplo 33, se mezclaron 22 g de Prolia 100/90 con 12 g de glicerol, 12 g de sulfato sódico y 54 g de agua. Para los Ejemplos 29-33, se mezclaron 1 g de sólidos de

reticulante de resina PAE (Chemvisions CA1000, Hercules Incorporated) con 10 g de sólidos de soja+diluyente en el día del ensayo ABES. Los resultados de adhesión en seco y húmedo (ABES) se dan en la Tabla III en MPa.

Tabla III - Fuerzas de adhesión de ABES

Ejemplos	Diluyentes	Sólidos totales (%)	Seco (MPa)	Húmedo (MPa)
29	Urea	40	5,36	2,22
30	Aceite de semilla de soja	40	5,27	2,68
31	Glicerol-NaCl (1:1)	40	3,43	0,50
32	Glicerol-Na ₂ SO ₄ (1:1)	40	4,45	1,58
33	Glicerol-Na ₂ SO ₄ (1:1)	46	5,58	1,92

El Ejemplo 30 muestra que la adhesión en húmedo se mejora con la emulsión de harina de soja/aceite de soja respecto a la de la combinación de urea/harina de soja (Ejemplo 29) en este conjunto de evaluaciones. El Ejemplo 31 muestra que se produce una adhesión en húmedo muy baja por la harina de soja con glicerol en presencia de cloruro sódico. Los Ejemplos 32 y 33 muestran que las combinaciones de glicerol-sulfato sódico dan un rendimiento de adhesivo mucho mejor que la combinación de glicerol-cloruro sódico.

Ejemplos 34-39

Los Ejemplos 34-39 demuestran la producción de paneles de madera aglomerada con diversas formulaciones de la invención, así como controles que contienen urea. La Tabla IV muestra las formulaciones adhesivas, así como la densidad de panel resultante y los datos de IB. Se pulverizó el adhesivo al 7,25% (base de sólidos a sólidos) sobre el mueble de madera, para cada panel. La proporción diluyente/soja era 2:1 (base de sólidos a sólidos) en todos los casos. Los Ejemplos 34-35 se trataron con calor como en el Ejemplo 16, mientras que los Ejemplos 36-39 utilizaron harina de soja Prolia 100/90 sin tratamiento con calor, como en el Ejemplo 24. No se realizaron ajustes de pH a las formulaciones adhesivas o reticulantes, excepto para el ajuste del adhesivo a pH 10 para el Ejemplo 39.

La Tabla demuestra la capacidad de fabricar madera aglomerada con un alto contenido de sólidos, utilizando un diluyente de glicerol. No es necesario el tratamiento de cocción/calentamiento de la formulación. Inesperadamente, las fuerzas de enlace internas con formulaciones de glicerol eran mayores que para las formulaciones que contenían urea a densidades de panel similares.

Tabla IV - Paneles de madera aglomerada para IB

Ejemplo	Diluyente	Dil+Soja % Sólidos	Reticulante	Adhesivo % Sólidos	Densidad, pcf	IB, MPa
34	urea	40	10% CA1000	36,7	40,8	0,24
35	urea	45	10% CA1000	40,4	40,1	0,33
36	glicerol	50	10% CA 1000	44	43,3	0,59
37	glicerol	50	5% CA1000 5% SR755	47	41,4	0,47
38	glicerol	50	5% CA1000 5% M-5054	46,6	42,6	0,38
39	glicerol	58.8	Kymene 450®, pH 10	50	40,2	0,46

Ejemplo 40

El Ejemplo 40 (Tabla V) demuestra una realización de la invención sin proteína. La mezcla adhesiva era de 200 g de resina PAE (CA1300, 30% sólidos) más 180 g de glicerol. La viscosidad era con el husillo N° 2, 30 rpm. La madera aglomerada se fabricó con muebles de cara, seguido de ensayo MOR. Se pulverizó adhesivo al 10,8% sobre el mueble. Se obtuvo como resultado un buen panel, con un MOR igual al de la resina de urea-formaldehído + control con catalizador (12,79 MPa).

Tabla V - Paneles de madera aglomerada para MOR

Ejemplo	Diluyente	Dil.+Soja % Sólidos	Reticulante	Adhesivo % Sólidos	% Visc., cps	MOR a 44 pcf, MPa
40	Glicerol	100 (sin soja)	25% CA1300	63,1	511	12,84

Ejemplo 41

Este ejemplo demuestra el uso de una harina de bajo PDI con un diluyente distinto de urea para fabricar una mezcla de alto contenido de sólidos, que puede usarse con reticulante. Mezclando glicerol, agua y Kaysoy de ADM (una soja tostada) a una proporción glicerol/soja de 2/1 y un 66% de sólidos totales, dio un producto homogéneo con una viscosidad (husillo 4, 30 rpm) de 6160 cps.

5 La descripción anterior ilustra y describe la presente divulgación. Adicionalmente, la divulgación muestra y describe solo las realizaciones preferidas de la divulgación pero, como se ha mencionado anteriormente, debe entenderse que puede sufrir cambios y modificaciones dentro del alcance del concepto como se expresa en este documento, correspondiente a las enseñanzas anteriores y/o la habilidad o conocimiento de la técnica pertinente. Las realizaciones descritas anteriormente en este documento pretenden explicar, adicionalmente, los mejores modos conocidos para la realización práctica de la invención y posibilitan que otros expertos en la materia utilicen la descripción en estas u otras realizaciones, y con las diversas modificaciones requeridas por las aplicaciones o usos particulares descritos en este documento. Por consiguiente, la descripción no pretende limitar la invención a la forma descrita en este documento. También se pretende que se considere que las reivindicaciones adjuntas incluyen realizaciones alternativas.

10

Todas las publicaciones, patentes y solicitudes de patente citadas en esta memoria descriptiva se incorporan a este documento por referencia, y para todo propósito, como si cada publicación, patente o solicitud de patente individual se indicara específica e individualmente que se incorpora por referencia. En caso de inconsistencias, prevalecerá la presente descripción.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva que comprende
- 5 - un reticulante, que se selecciona entre el grupo que consiste en una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina, una resina de poliamina-epiclorhidrina, un isocianato, un epoxi, un aldehído de almidón, un aldehído, una resina de aldehído, y mezclas de los mismos, y que básicamente no contiene formaldehído; y
- 10 - un diluyente distinto de urea, que es un compuesto que contiene una funcionalidad alcohol; y que está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 75% en peso, basado en el peso húmedo total de la composición.
2. La composición adhesiva de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una mezcla acuosa de una fuente de proteína.
- 15 3. La composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la mezcla acuosa de una fuente de proteína se obtiene a partir de una mezcla de agua y al menos un producto seleccionado entre el grupo que consiste en harina de soja, concentrado de proteína de soja, aislado de proteína de soja y mezclas de los mismos.
- 20 4. La composición adhesiva de la reivindicación 1, en la que el diluyente distinto de urea es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en dietilenglicol, propilenglicol, 2-metoxietanol, glicerol, un derivado de glicerol, un polietilenglicol de bajo peso molecular, y derivados tales como metoxi polietilenglicol, sacarosa, lactosa, sorbitol, maltodextrina, ciclodextrina, un carbohidrato, jarabes y polisacárido hidrolizado, bentonita, un aluminosilicato, un aluminosilicato de metal alcalino, un compuesto orgánico soluble en agua, un tensioactivo, un emulsionante, un aceite, un aceite vegetal, un aceite de silicio y aceite mineral, en el que cada compuesto contiene
- 25 una funcionalidad alcohol.
- 30 5. La composición adhesiva de la reivindicación 2, en la que el diluyente distinto de urea es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en glicerol, sacarosa, jarabe de maíz, sorbitol, jarabe de maíz hidrogenado y mezclas de los mismos, en el que cada compuesto contiene una funcionalidad alcohol.
- 35 6. La composición adhesiva de la reivindicación 2, en la que la proteína en la fuente de proteína está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 50% en peso, basado en el peso húmedo total de la composición adhesiva.
- 40 7. La composición adhesiva de la reivindicación 2, en la que el reticulante está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 50% en peso, basado en el peso húmedo total de la composición adhesiva.
- 45 8. La composición adhesiva de la reivindicación 2, en la que la composición adhesiva tiene un contenido de sólidos en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 75% en peso.
- 50 9. La composición adhesiva de la reivindicación 2, en la que la proporción en peso de proteína a reticulante está en el intervalo de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 0,1:1.
- 55 10. Un método para producir un material compuesto de lignocelulósico, que comprende aplicar la composición adhesiva de la reivindicación 2 a un sustrato lignocelulósico, y curar la composición adhesiva para formar el material compuesto lignocelulósico.
- 60 11. El método de la reivindicación 10, en el que la composición adhesiva se aplica al sustrato lignocelulósico a una concentración de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 25% en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva y el sustrato lignocelulósico.
- 65 12. El método de la reivindicación 10, en el que se aplica presión durante el curado, y en el que la presión varía de aproximadamente presión atmosférica a aproximadamente 6,89 MPa.
13. El método de la reivindicación 10, en el que el sustrato lignocelulósico es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en pulpa de madera triturada, aserrín, partículas de madera, hebras de madera, chapa de madera, tableros de madera, oblea de madera y revestimientos de madera.
14. Un material compuesto lignocelulósico obtenido del proceso de la reivindicación 10.
15. El material compuesto lignocelulósico de la reivindicación 14, en el que el material compuesto lignocelulósico se selecciona entre el grupo que consiste en madera contrachapada de madera dura, madera aglomerada, tablero aglomerado de densidad media, tablero de partículas orientadas, oblea de madera, tablero aglomerado, madera aglomerada de hebras paralelas, madera aserrada de hebras laminadas y producto de chapa de madera dura.