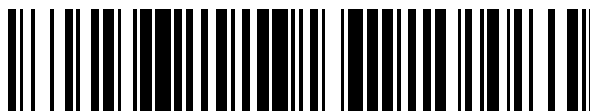


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 460 718**

51 Int. Cl.:

C08L 89/00 (2006.01)

C09J 189/00 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2011 E 11726549 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2576697**

54 Título: **Formulaciones adhesivas de proteína con aditivos de amina-epiclorhidrina e isocianato**

30 Prioridad:

26.05.2010 US 348432 P

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

14.05.2014

73 Titular/es:

**HERCULES INCORPORATED (100.0%)
500 Hercules Road
Wilmington, DE 19808 , US**

72 Inventor/es:

**ALLEN, ANTHONY, J.;
WESCOTT, JAMES, M.;
VARNELL, DANIEL, F. y
EVANS, MICHAEL, A.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 460 718 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

Formulaciones adhesivas de proteína con aditivos de amina-epiclorhidrina e isocianato

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a composiciones adhesivas que comprenden una combinación de una fuente de proteína, un aducto de amina-epiclorhidrina (AE) y un material funcional de isocianato.

Antecedentes de la invención

10 Los adhesivos derivados de harina de soja que contiene proteína comenzaron a ser de uso general primero durante los 1920s (patentes de EE.UU. Nos. 1.813.378, 1.724.695 y 1.994.050). La harina de soja apropiada para su uso en adhesivos se obtenía, y aún se obtiene, retirando algo o la mayor parte del aceite de la soja, dando una harina de soja residual que se molía subsecuentemente en forma de harina de soja extremadamente fina. Típicamente se usa hexano para extraer la mayoría de los aceites no polares de la soja molida, aunque son también medios apropiados de retirada de aceite los métodos de extrusión/extracción. La harina de soja resultante se desnaturalizó a continuación (es decir, las estructuras secundarias, terciarias y/o cuaternarias de las proteínas se alteraron para exponer los grupos funcionales polares adicionales capaces de enlace) con un agente alcalino y, hasta cierto punto, se hidrolizaron (es decir, los enlaces covalentes se rompieron) para dar adhesivos para pegar madera en condiciones secas. Sin embargo, estos primeros adhesivos de soja exhibían pobre resistencia al agua, y su uso estaba estrictamente limitado a aplicaciones de interior, de este modo, fueron generalmente desplazados por los adhesivos de combustibles fósiles que estaban principalmente basados en formaldehído. Más recientemente, se ha necesitado en la industria de adhesivos de madera producir productos más respetuosos con el medioambiente, tales como aquellos que tienen niveles disminuidos de emisiones de formaldehído. Los adhesivos de proteínas de nuevo se convierten en una opción, con tal de que su resistencia al agua se pudiera mejorar. Los adhesivos de aducto de amina-epiclorhidrina/soja "AE/soja" llenan una necesidad en el mercado de adhesivos sin formaldehído añadido (NAF) que cumplen las leyes que regulan las emisiones de formaldehído en productos de madera (California Air Resource Board, "AIRBORNE TOXIC CONTROL MEASURE TO REDUCE FORMALDEHYDE EMISSIONS FROM COMPOSITE WOOD PRODUCTS", 26 Abril de 2007, y el Formaldehyde Standards for Composite Wood Products Act, 7 de Julio, 2010) y para cumplir los estándares voluntarios para construcción medioambientalmente responsable tales como el U.S. Green Building Council's (USGBC) Leadership in Energy and Environmental Design (LEED) Rating System. Los adhesivos de AE/soja también tienen una notable mejora en resistencia al agua comparados con los tradicionales adhesivos basados en soja.

30 Los polímeros de amina-epiclorhidrina (polímeros AE) se han usado en combinación con proteínas como adhesivos para productos de madera (Patentes de EE.UU. Nos. 7.060.798 y 7.252.735; solicitudes de patente 2008/0021187, 2008/0050602 y 2008/0292886). Se ha demostrado que las combinaciones de AE/soja son adhesivos efectivos y robustos para madera contrachapada en sistemas comerciales que muestran un rendimiento enormemente mejorado frente a los adhesivos tradicionales basados en soja en condiciones tanto húmedas como secas. Se ha demostrado que los adhesivos de AE/soja son recambios efectivos para los adhesivos basados en formaldehído tales como los adhesivos de urea-formaldehído (UF). Sin embargo, hay aún algunas áreas en las que el rendimiento de estos materiales se puede mejorar. En particular, la resistencia de adhesión con ciertos tipos de madera difíciles de pegar ha sido un reto con estos adhesivos. Algunos de los tipos de madera que pueden ser problemáticos para pegar son arce, pacana y abedul amarillo ahumado. Otras áreas en las que el rendimiento de los adhesivos de AE/soja se puede beneficiar de la mejora adicional es en el área de mayor resistencia a la flexión y rigidez cuando se usa como resina aglomerante para tablero de partículas (PB) o aglomerado de densidad media (MDF) y también para la mejora de la resistencia de las uniones adhesivas en general en condiciones humedad. También es deseable reducir el nivel del aditivo de AE en un adhesivo de AE/soja dado que el aditivo de AE es un ingrediente más caro que la harina de soja.

45 Los adhesivos de madera basados en la combinación de soja y resinas de AE son bien conocidos (Patente de EE.UU. 3.494.750; Patente de EE.UU. No.7.252.735; Patente de EE.UU. 7.060.798). Se han presentado varias solicitudes de patente que describen mejoras de esta tecnología tales como las que usan resinas de PAE de baja viscosidad (publicación de patente de EE.UU. número 20080050602), la preparación y uso de adhesivos pulverizables para PB y MDF (publicaciones de patente de EE.UU. números 2007/073771, 2009/0098387, y 2010/046898), y el uso de aditivos que previenen las manchas (publicación de patente de EE.UU. número 2008/0292886). Aunque se ha demostrado que las combinaciones de AE/soja son adhesivos robustos y efectivos para madera contrachapada, PB y MDF en sistemas comerciales hay aún algunas áreas en las que el rendimiento de estos materiales se puede mejorar.

Breve resumen de la invención

55 La presente invención se refiere a una composición adhesiva que comprende un componente de proteína, un componente de aducto de AE y un componente de isocianato. La presente invención se refiere también a un composite y a un método para fabricar un composite que comprende un sustrato y la composición adhesiva de la presente invención.

Un aducto de AE es un producto de reacción de epíclorhidrina con un material funcional de amina.

Sorprendentemente, se ha visto que las combinaciones de aducto de AE/proteína/isocianato proporcionan unión mejorada de chapas difíciles de unir tales como abedul amarillo ahumado y excelente unión a capas más fácilmente unibles con un nivel menor de aditivo total en la formulación adhesiva, comparado con un aducto de AE usado por sí mismo como aditivo. Para los propósitos de esta invención el componente de aducto de AE y el componente de isocianato son aditivos. Un ejemplo de un aducto de AE es poliamidoamina epíclorhidrina (PAE). Además, se ha visto que las combinaciones de aducto de AE/proteína/isocianato proporcionan mejorada resistencia a la flexión y rigidez cuando se usa como aglomerante en tablero de partículas (PB) o aglomerado de densidad media (MDF). La soja es una fuente de proteína preferida.

- 5
- 10 Se ha descubierto que el uso de un isocianato en un adhesivo de PAE/soja puede proporcionar una mejora significativa en las propiedades de unión del adhesivo. Los isocianatos alifáticos dispersables en agua son preferidos a los isocianatos aromáticos debido a la mucho menor viscosidad de las formulaciones preparadas con isocianatos alifáticos comparado con los isocianatos aromáticos, pero cualquiera de ellas es beneficiosa.

Descripción detallada de la invención

- 15 La presente invención proporciona una composición adhesiva que comprende (a) un componente de proteína, (b) un componente de aducto de AE y (c) un componente de isocianato. La presente invención se refiere también a un composite y a un método para fabricar un composite que comprende un sustrato y la composición adhesiva de la presente invención.

- 20 En particular, la resistencia adhesiva con ciertos tipos de madera difíciles de unir ha sido un reto con estos adhesivos. Algunos de los tipos de madera que pueden ser problemáticos para la unión son arce, pacana y abedul amarillo ahumado. Otras áreas en las que el rendimiento de los adhesivos de AE/soja se pueden beneficiar de mejora adicional es en el área de mayor resistencia a la flexión y rigidez cuando se usa como resina aglomerante para tablero de partículas (PB) o aglomerado de densidad media (MDF) y también para la mejora de la resistencia de las uniones adhesivas en general en condiciones húmedas. También es deseable reducir el nivel del aditivo de AE en un adhesivo de AE/soja dado que el aditivo de AE es un ingrediente más caro que la harina de soja.

Las proteínas apropiadas 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 colza, harina de girasol y proteína de soja. Preferentemente la proteína es una proteína basada en plantas.

- 30 La soja es una fuente de proteína preferible de la presente invención. La soja se puede usar en la forma de aislados de proteína de soja, concentrados de soja, harina de soja, sémola de soja o soja tostada. La harina de soja apropiada para su uso en adhesivos se puede obtener retirando algo o la mayor parte del aceite de la soja, dando una harina de soja residual que se muele subsecuentemente en forma de harina de soja extremadamente fina. Para los propósitos de esta invención, la expresión proteína de soja incluye harina de soja a menos que se especifique lo contrario.

- 35 Típicamente, se usa hexano para extraer la mayor parte de los aceites no polares de la soja triturada, aunque son también medios apropiados de retirada de aceite los métodos de extrusión/extracción. El hexano residual en los copos de soja extraídos se retira típicamente por uno de dos procedimientos: un procedimiento de desolventizador tostador (DT) o usando un sistema desolventizador flash (FDS). El uso de un procedimiento DT da como resultado un tratamiento térmico más severo de la soja (temperatura máxima de alrededor de 120°C; 45-70 minutos de tiempo de residencia) que el procedimiento FDS (temperatura máxima de alrededor de 70°C; 1-60 segundos de tiempo de residencia). El procedimiento DT da como resultado un producto más oscuro típicamente denominado harina de soja o soja tostada. Estas expresiones se usarán intercambiamente para referirnos a los productos de soja procesados por el método DT.

- 45 La capacidad de la porción de proteína del producto de soja para ser disuelta o dispersada en agua se mide por medio del ensayo del índice de dispersabilidad de proteína (PDI). Este ensayo se ha descrito como sigue: Para este ensayo, una muestra de semillas de soja se muele, se mezcla en una relación 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 del PDI es el cociente del contenido de nitrógeno del extracto dividido entre el contenido de nitrógeno de la soja original (Illinois Crop Improvement Association Inc. website:<http://www.ilcrop.com/ipglab/soybttest/soybdes.htm>, a la que se accedió el 27 de julio de 2008).

- 50 La porción de proteína 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 del PDI. Las harinas 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 de soja se obtiene comúnmente en la forma de harina de soja moliendo copos de soja procesados y

haciéndolos pasar a través de un tamiz de malla 100-200. La harina de soja se puede purificar adicionalmente (usualmente por extracción con disolventes de los carbohidratos solubles) para dar un concentrado de proteína de soja. La soja desgrasada se puede purificar adicionalmente para producir aislado de proteína de soja (SPI).

5 La proteína se puede pretratar o modificar para mejorar su solubilidad, dispersabilidad y/o reactividad. La proteína de soja se puede usar tal como se produce o se puede modificar adicionalmente para proporcionar mejoras de rendimiento. La patente de EE.UU. No. 7.060.798 enseña métodos para modificar la proteína y su incorporación a un adhesivo. Se contempla que la proteína modificada o la harina de soja modificada se puede usar con la presente invención. Otro tratamiento de la proteína es el uso de modificadores efectivos, tales como metabisulfito de sodio,
10 número 2010/0093896.

La proteína se puede también solvatar, desnaturalizar o dispersar por la adición de urea o diluyentes no de urea (publicaciones de patente de EE.UU. números 2007/073771, 2009/0098387, y 2010/046898). Generalmente, esto se observa cuando se producen aglomerantes para PB o MDF.

Un tipo de soja preferido para su uso en la presente invención es harina de soja, con un PDI de 20 o mayor.

15 El componente de aducto de AE de la presente invención es típicamente un material soluble en agua que contiene amina primaria, amina secundaria que se ha hecho reaccionar con epíclorhidrina. Los ejemplos de algunos polímeros que se pueden funcionalizar con epíclorhidrina y usar en la presente invención son: poliamidoaminas, polidialilamina, polietilenimina [PEI], polivinilamina y quitosan.

20 Una clase preferida de aductos de AE para la presente invención es resinas de poliamidoamina-epíclorhidrina (PAE). Estos polímeros están caracterizados por la presencia de funcionalidad azetidinio y funcionalidad amida reactivas en la cadena principal. Estos materiales termoendurecibles se basan en la funcionalidad azetidinio como resto reactivo. Algunos polímeros de amina-epíclorhidrina particularmente útiles son Hercules® CA1400, Hercules® CA1920A , Hercules® CA1000 y Hercules® CA1100, todos disponibles de Hercules Incorporated, Wilmington, DE. Las resinas de PAE son bien conocidas en la técnica, principalmente para su uso como agentes de refuerzo en húmedo para
25 productos de papel. Otro tipo de resina de PAE que es particularmente bien apropiada para su uso en esta invención se describe en la publicación de patente de EE.UU. US2008/0050602.

Los aductos de AE se producen en forma de disoluciones acuosas con contenidos de sólidos que varían de alrededor de 10% a alrededor de 60%.

30 Los polímeros de isocianato son materiales muy reactivos que se usan ampliamente en sistemas adhesivos, y se usan extensamente como componentes de formulaciones adhesivas para la madera. Los materiales de isocianato más comúnmente usados están basados en isocianatos aromáticos tales como diisocianato de metilendifenilo [MDI] y diisocianato de tolueno [TDI]. También se usan isocianatos alifáticos, sus ejemplos incluyen, pero no están limitados a, diisocianato de hexametileno [HDI] y diisocianato de isoforona [IDI].

35 Los aditivos de isocianato son generalmente bien conocidos en la técnica y se han usado extensamente en composiciones adhesivas en forma monómera, oligómera y/o polimérica. Es más común que estos isocianatos se usen en su forma polimérica. Esto da como resultado un curado más rápido, mayor viscosidad, y uso más seguro (menos monómero libre). Para funcionar como agente de reticulación efectivo, el isocianato debe tener por lo menos dos grupos isocianato reactivos.

40 Los aditivos de isocianato apropiados para su uso en la presente invención pueden incluir cualquier isocianato orgánico sólido o líquido que contiene por lo menos dos grupos isocianato reactivos. Los aditivos de isocianato apropiados pueden contener grupos isocianato alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos. También son apropiadas las mezclas de poliisocianatos. Los siguientes son ejemplos específicos de isocianatos apropiados: diisocianato de hexametileno (HDI); diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno; diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno; diisocianato de isoforona (IPDI); bis(4-isocianatociclohexil)metano (MDI hidrogenado);
45 derivados de biuret de varios isocianatos que incluyen, por ejemplo, diisocianato de hexametileno (comercialmente disponible con el nombre comercial Desmodur® de Bayer MaterialScience, Pittsburgh, PA); derivados de uretdiona de varios diisocianatos que incluyen, por ejemplo, diisocianato de hexametileno y IPDI; derivados de isocianurato de varios diisocianatos que incluyen, por ejemplo, diisocianato de hexametileno (comercialmente disponible con el nombre comercial Desmodur® N 3390 de Bayer MaterialScience, Pittsburgh, PA) y IPDI (comercialmente disponible
50 con el nombre comercial poliisocianato IPDI T 1890 de Huls America, Inc., Piscataway, NJ); y aductos de uretano de diisocianatos con polialcoholes tales como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol y similares, así como polialcoholes oligómeros y poliméricos.

55 Los isocianatos están también disponibles como formulaciones dispersables en agua. Las formulaciones de isocianato dispersables en agua son un tipo preferido de isocianato para uso en esta invención. Los isocianatos dispersables en agua están usualmente basados en HDI (diisocianato de hexametileno). Algunos ejemplos de estos materiales son Bayhydur® 302 , Bayhydur® 303 y Bayhydur® XP 2547 disponibles de Bayer MaterialScience, Pittsburgh, Pa; Easaqua® XM 501 y Easaqua® 502 disponibles de Perstorp, Cranbury NJ; Dorus® R-400, disponible

de Henkel Corporation, Elgin, IL y Basonat® y F200 WD disponible de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania

La combinación de resinas e isocianatos de AE en un adhesivo basado en soja proporciona funcionalidades que dan como resultado una mejora sinérgica en las propiedades adhesivas.

5 La relación de componente de proteína al total del componente de aducto de AE y el componente de isocianato en la composición puede variar de 1:2 a alrededor de 1000:1, preferentemente de alrededor de 1:2 a alrededor de 100:1, y lo más preferentemente entre 1:2 y 10:1 basado en el peso en seco. En algunas realizaciones, la relación es de alrededor de 1:1 a alrededor de 100:1, preferentemente de 1,5:1 a alrededor de 15:1.

10 La relación de aducto de AE a componente de isocianato en la formulación en base al peso en seco puede variar de alrededor de 100:1 a 1:10, más preferentemente de alrededor de 20:1 a 1:5 y más preferentemente de 20:1 a 1:1, más preferentemente de 15:1 a 1:1, lo más preferentemente de alrededor de 10:1 a 1:1. El aducto de AE preferido es PAE.

El contenido total de sólidos de la composición puede variar de 5% a 75%, más preferentemente en el intervalo de 25% a 65% y lo más preferentemente entre 30% y 60%. En una realización preferida, el contenido de sólidos de la composición es mayor de 25%, en otra realización preferida, el contenido de sólidos es mayor de 30%.

15 Las composiciones de la invención se preparan combinando los componentes (la proteína, el aducto de AE, y el isocianato) en un medio acuoso. El material con funcionalidad isocianato se puede añadir en cualquier punto en el procedimiento. En una realización de la invención se añaden juntos los componentes y se mezclan a continuación. Añadir el isocianato al final del procedimiento de mezcla puede dar un producto de viscosidad más baja que si el isocianato se añadiera al principio del procedimiento. La adición del isocianato a una mezcla de soja/aducto de AE
20 inmediatamente antes de su uso vía un mezclador en línea es otro modo en el que el isocianato se puede utilizar en la composición adhesiva. Después de que todos los componentes se han añadido se mezclan completamente para producir un material homogéneo. Se pueden añadir materiales adicionales a la formulación, tales como diluyentes o disolventes no acuosos, antiespumantes, modificadores de la viscosidad, tensioactivos y ácidos o bases usados para el ajuste del pH. En otra realización más de la invención, la mezcla de soja/aducto de AE y el componente de
25 isocianato se combinan aplicando ambos a un sustrato.

El pH de esta composición de la invención puede variar de alrededor de 4,5 a alrededor de 9, más preferentemente de alrededor de 5 a menos de 8 y lo más preferentemente de alrededor de 5,5 a alrededor de 7,5. Los valores de pH más bajos proporcionan una mejor estabilidad de la viscosidad, pero el rendimiento adhesivo, más notablemente la velocidad de curado, se verá comprometida si el pH es demasiado bajo.

30 La viscosidad de la composición depende de la relación de ingredientes, sólidos totales, y el pH final. La limitación de la viscosidad depende básicamente del equipo. Los materiales de viscosidad más alta requieren más potentes y más costosos mezcladores, bombas y equipo de procesado. Preferentemente la viscosidad es menos de 200.000 cP (centipoise – como se mide en un viscosímetro Brookfield a 10 rpm), más preferentemente menos de 100.000 cP, incluso más preferentemente menos de 50.000 cP. La viscosidad puede variar de 100 a 200.000 cP, más
35 preferentemente de 200 a 100.000 cP y lo más preferentemente entre 200 y 50.000 cP.

Otra realización de la invención es la aplicación de las composiciones adhesivas para fabricar productos de madera sintética y otros materiales compuestos. Las composiciones se pueden aplicar por varios métodos tales como revestimiento con rodillo, revestimiento con cuchilla, extrusión, revestimiento por cortina, revestidores de espuma, mezcladores de paletas y revestidores por pulverización, un ejemplo de los cuales es el aplicador de resina de disco giratorio. Aunque los requisitos varían para los diferentes grados y tipos de aplicaciones, una viscosidad más baja es un beneficio cuando se utilizan estas técnicas de aplicación, especialmente para la pulverización de formulaciones adhesivas cuando se produce PB o MDF. Las formulaciones de viscosidad más baja se usan típicamente en la producción de PB y MDF, mientras que las formulaciones de mayor viscosidad se pueden utilizar en la producción de madera contrachapada.

40 La composición adhesiva de la presente invención se puede usar en muchas aplicaciones industriales. Por ejemplo, la composición adhesiva se puede aplicar a un sustrato adecuado en cantidades que varían de 1 a 25% en peso, preferentemente en el intervalo de 1 a 10% en peso y lo más preferentemente en el intervalo de 2 a 8% en peso basado en el peso en seco del sustrato.

Después de la aplicación de la composición adhesiva al sustrato la combinación adhesivo/sustrato se somete a
50 calor y presión para formar un composite.

Usando el adhesivo de la invención se pueden preparar varios materiales que incluyen tablero de partículas, tablero de fibra orientada (OSB), tablero de láminas, tablero de fibras (que incluye el tablero de fibras de densidad media y de alta densidad), madera de fibra paralela (PSL), madera de fibra laminada (LSL), madera de fibra orientada (OSL) y otros productos similares. Se pueden usar materiales lignocelulósicos tales como madera, pasta de madera, paja (que incluye paja de arroz, trigo o cebada), lino, cáñamo y bagazo para fabricar productos termoendurecibles de la invención.

El producto lignocelulósico se prepara típicamente mezclando el adhesivo con un sustrato en forma de polvos, partículas, fibras, astillas, fibras en copos, obleas, recortes, virutas, serrín, paja, tallos o agramizas y a continuación prensando y calentando la combinación resultante para obtener el material curado. El contenido de humedad del material lignocelulósico debe estar en el intervalo de 2 a 20% antes de mezclar con el adhesivo de la presente invención.

El adhesivo de la presente invención también se puede usar para producir madera contrachapada o madera de chapa laminada (LVL). Por ejemplo, en una realización, el adhesivo se puede aplicar sobre superficies de chapa de madera por recubrimiento con rodillo, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento de cortina, o pulverización. Se deposita a continuación una pluralidad de chapas para formar láminas del espesor requerido. Las esteras o láminas se colocan a continuación en una prensa (por ejemplo, una platina), se calientan usualmente, y se comprimen para efectuar la consolidación y el curado de los materiales en forma de tablero. El tablero de fibras se puede fabricar por el método de fieltro húmedo/prensado húmedo, el método de fieltro seco/prensado seco, o el método de fieltro húmedo/prensado seco.

Además de los sustratos lignocelulósicos, las composiciones adhesivas se pueden usar con sustratos tales como lana de vidrio, fibra de vidrio y otros materiales inorgánicos. Las composiciones adhesivas también se pueden usar con combinaciones de sustratos lignocelulósicos e inorgánicos.

Ejemplos

Los ejemplos 1 a 15 comparan y contrastan la viscosidad y propiedades de adhesión de formulaciones adhesivas de PAE/soja con formulaciones de isocianato/soja y formulaciones de isocianato/PAE/soja.

Ejemplo Comparativo 1: Este era un ejemplo comparativo de una dispersión de harina de soja mezclada en agua con pequeñas cantidades de desespumante y metabisulfito de sodio (SMBS) como modificador de la viscosidad. Se añadió una cantidad de 140,00 g de agua DI a un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml junto con 0,80 g de SMBS (>99%, Aldrich Chemical Company, Milwaukee WI) y 0,32 g de antiespumante Advantage 357 (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington DE). La mezcla se agitó durante 2 minutos con un agitador de paletas unido a un mezclador mecánico. Mientras se continúa agitando el mezclador se añadió a la mezcla una cantidad de 84,21 g de harina de soja Soyad® TS9200 (Hercules Incorporated, Wilmington DE). Se continuó la agitación vigorosa durante 8 minutos, después de que se había añadido toda la harina de soja. En este punto se midió el pH y la viscosidad de las preparaciones. Se midió la viscosidad usando un viscosímetro Brookfield RV usando un husillo # 6 a 10 rpm después de agitar la muestra vigorosamente durante 30 segundos. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2: Este era el ejemplo comparativo de una dispersión de harina de soja combinada con resina de PAE. Una cantidad de 91,39 g de agua DI se añadió a un vaso de precipitados de 600 ml de acero inoxidable junto con 70,00 g de Hercules® CA1920A (disolución acuosa al 20 % de sólidos de resina de PAE, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington DE), 0,70 g de SMBS (>99%, Aldrich Chemical Company, Milwaukee WI) y 0,32 g de antiespumante Advantage® 357 (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y la mezcla se agitó durante 2 minutos con un agitador de paletas unido a un mezclador mecánico. Mientras se continúa agitando el mezclador se añadió a la mezcla una cantidad de 73,68 g de harina de soja Soyad® TS9200 (Hercules Incorporated, Wilmington DE). Se continuó la agitación vigorosa durante 8 minutos, después de que se había añadido toda la harina de soja. En este punto se midió el pH y la viscosidad de las preparaciones. Se midió la viscosidad utilizando un viscosímetro Brookfield RV usando un husillo # 6 a 10 rpm después de agitar la muestra vigorosamente durante 30 segundos. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo 3: Una dispersión de harina de soja con pMDI añadido se preparó como ejemplo comparativo. Una cantidad de 134,95 g de agua DI se añadió a un vaso de precipitados de 600 ml de acero inoxidable junto con 0,70 g de SMBS (>99%, Aldrich Chemical Company, Milwaukee WI) y 0,28 g de antiespumante Advantage® 357 (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y la mezcla se agitó vigorosamente durante 2 minutos con un agitador de paletas unido a un mezclador mecánico. Una cantidad de 7,00 g de pMDI Rubinate® 1840 (Huntsman Polyurethanes, The Woodlands, TX) se añadió a la mezcla agitada y se mezcló vigorosamente durante 2 minutos. Mientras se continuaba agitando la mezcla se añadió a la mezcla una cantidad de 73,68 g de harina de soja Soyad® TS9200 (Hercules Incorporated, Wilmington DE). Se continuó la agitación vigorosa durante 8 minutos, después de que se había añadido toda la harina de soja. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo 4: Este ejemplo se preparó de la misma manera que el Ejemplo 3 excepto que se usó pHDI Dorus® R-400 (Henkel Inc., Elgin, IL) en lugar de pMDI Rubinate® 1840. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo 5: Este ejemplo se preparó de la misma manera que el Ejemplo 3 excepto que se usaron 14,00 g de pMDI Rubinate® 1840 en lugar de 7,00 g y se usaron 147,39 g de agua DI en lugar de 134,95 g. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo 6: Este ejemplo se preparó de la misma manera que el Ejemplo 4 excepto que se usaron 14,00 g de pHDI Dorus® R-400 en lugar de 7,00 g y se usaron 147,39 g de agua DI en lugar de 134,95 g. Las propiedades de esta

formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo 7: Una cantidad de 120,95 g de agua DI se añadió a un vaso de precipitados de 600 ml de acero inoxidable junto con 17,50 g de Hercules® CA1920A (Hercules Incorporated, Wilmington DE), 0,70 g de SMBS (>99%, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) y 0,28 g de antiespumante Advantage® 357 (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y la mezcla se agitó vigorosamente durante 2 minutos con un agitador de paletas unido a un mezclador mecánico. Una cantidad de 3,50 g de pMDI Rubinate® 1840 (Huntsman Polyurethanes, The Woodlands, TX) se añadió a la mezcla agitada y se mezcló vigorosamente durante 2 minutos. Mientras se continuaba agitando la mezcla se añadió a la mezcla una cantidad de 73,68 g de harina de soja Soyad® TS9200 (Hercules Incorporated, Wilmington, DE). Se continuó la agitación vigorosa durante 8 minutos, después de que se había añadido toda la harina de soja. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo 8: Este ejemplo se preparó de la misma manera que el Ejemplo 7 excepto que se usó pHDI Dorus® R-400 (Henkel Inc., Elgin, IL) en lugar de pMDI Rubinate® 1840. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo 9: Este ejemplo se preparó de la misma manera que el Ejemplo 7 excepto que se usaron 35,00 g de Hercules® CA1920A y 113,17 g de agua DI. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo 10: Este ejemplo se preparó de la misma manera que el Ejemplo 9, excepto que se usó pHDI Dorus® R-400 (Henkel Inc., Elgin, IL) en lugar de pMDI Rubinate® 1840. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo 11: Este ejemplo se preparó de la misma manera que el Ejemplo 8 excepto que se usaron 7,00 g de pHDI Dorus® R-400 (Henkel Inc., Elgin, IL) y 127,17 g de agua DI. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo 12: Este ejemplo se preparó de la misma manera que el Ejemplo 11, excepto que se usaron 35,00 g de Hercules® CA1920A y 119,39 g de agua DI. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 1.

Ejemplo 13: Un adhesivo de PAE/soja se preparó de una manera similar al Ejemplo 2, excepto que se usaron 35,00 g de Hercules® CA1920A y 106,95 g de agua DI.

Ejemplo 14: Un adhesivo de PAE/soja se preparó de una manera similar al Ejemplo 2, excepto que se usaron 35,00 g de Hercules® CA 1920A y 99,17 g de agua DI.

La Tabla 1 muestra los datos de viscosidad para los ejemplos comparativos y varias de las formulaciones adhesivas de PAE/soja preparadas con isocianatos añadidos. En este estudio se examinó el efecto de un isocianato aromático (pMDI Rubinate® 1840; disponible de Huntsman Polyurethanes, The Woodlands, TX) y un isocianato alifático dispersable en agua (pHDI Dorus® R-400, disponible de Henkel Corp., Elgin IL) sobre las propiedades de viscosidad de las formulaciones de PAE/soja.

La dispersión de harina de soja en agua (Ejemplo 1) mostró muy poco cambio en la viscosidad con el tiempo. El ejemplo 2 es otro ejemplo comparativo en el que se incluyeron en la formulación 20 partes en seco por cien partes de soja ("PHS") de resina de PAE Hercules® CA1920A. Esta formulación tiene una viscosidad más baja que la harina de soja sola, pero la viscosidad aumenta de manera constante con el tiempo y a las 19 horas ha superado la viscosidad de la harina de soja en la dispersión de agua (Ejemplo 1). Los ejemplos 3 y 4 comparan los efectos del isocianato aromático (pMDI) y el isocianato alifático (pHDI) a un nivel de 10 PHS con harina de soja. La formulación que contiene el isocianato aromático tiene una viscosidad de más de un orden de magnitud mayor que la formulación con el isocianato alifático y se había gelificado después de 24 horas, mientras que la formulación de isocianato alifático era todavía fluida con una viscosidad de 40.900 cP después de 24 horas. Otra comparación del isocianato aromático y el isocianato alifático combinado con la harina de soja se ve en los ejemplos 5 y 6, en los que se han añadido los isocianatos a un nivel de 20 PHS. La formulación de pMDI de 20 PHS (Ejemplo 5) tiene una viscosidad aún mayor que la formulación de pMDI de 10 PHS (Ejemplo 3). La formulación de pMDI de 20 PHS se había gelificado después de aproximadamente 6 horas. En comparación, la formulación de pHDI de 20 PHS (Ejemplo 6) es menor en viscosidad que la formulación de pMDI de 20 PHS por un factor de 32 y también es menor en viscosidad que la formulación de pHDI de 10 PHS (Ejemplo 4). Los ejemplos 7 a 10 comparan los dos isocianatos diferentes en formulaciones adhesivas que contienen tanto la harina de soja como la resina de PAE con los ejemplos impares preparados con pMDI y los ejemplos pares preparados con pHDI. Las formulaciones de pHDI exhibieron valores de viscosidad más bajos y tenían una tasa mucho más baja de incremento de la viscosidad con el tiempo. Los ejemplos 11 y 12 son ejemplos adicionales de formulaciones de PAE/soja/pHDI que tienen valores bajos de viscosidad inicial y son todavía fluidas de 18 a 20 horas después de ser preparadas.

Tabla 1. Propiedades de viscosidad de formulaciones adhesivas de PAE/soja con isocianatos añadidos (1)

Ejemplo numero	Nivel de PAE (PHS)	Tipo de isocianato	Nivel de isocianato (PHS)	Tiempo (h)	pH	Viscosidad RV (cP)	Husillo/RPM
1	0	Ninguno	Ninguno	0,00	6,01	28.200	6/10
				2,07	6,00	32.000	6/10
				25,38	5,93	34.700	6/10
				49,33	5,92	32.000	6710
2	20	Ninguno	Ninguno	0,00	5,36	14.100	6/10
				2,75	5,28	21.300	6/10
				19,75	5,55	39.000	6/10
3	0	pMDI	10	0,00	5,85	132.000	7/10
				1,00	5,80	573.000	7/10
				23,49	-	Se gelificó	6/10
4	0	pHDI	10	0,00	6,03	11.300	6/10
				7,33	6,18	23.000	6/10
				24,22	6,10	40.900	6/10
5	0	pMDI	20	0,00	5,87	242.700	6/10
				5,47	-	Se gelificó	6/10
6	0	pHDI	20	0,00	6,08	7.600	6/10
				3,50	6,08	12.500	6/10
				20,50	6,07	132.400	6/10
7	5	pMDI	5	0,00	5,69	66.700	6/10
				3,20	5,62	165.200	7/10
8	5	pHDI	5	0,00	5,82	12.200	6/10
				1,67	5,72	20.500	6/10
				18,67	5,74	70.600	6/10
9	10	pMDI	5	0,00	5,51	74.400	6/10
				2,31	5,46	174.000	7/10
10	10	pHDI	5	0,00	5,65	10.300	6/10
				1,07	5,58	13.700	6/10
				18,08	5,63	71.200	6/10
11	5	pHDI	10	0,00	5,92	10.300	6/10
				6,68	5,98	40.900	6/10
				23,57	5,80	107.600	6/10
12	10	pHDI	10	0,00	5,63	8.400	6/10
				4,00	5,59	16.900	6/10
				20,90	5,69	144.400	6/10

(1) todas las formulaciones tienen 36% de sólidos y contienen 1,0 PHS de SMBS. PHS=partes por cien partes de soja

5 Ejemplo 15: Se prepararon paneles de madera contrachapada usando las formulaciones adhesivas de los Ejemplos 1 a 14. Estos paneles de 3 chapas se fabricaron usando chapas de álamo de 12" x 12" con un espesor medio de 3,6 mm (0,14"). Las chapas se almacenaron en una habitación de acondicionamiento a 26,6°C (80°F)/30% de humedad relativa durante varios días o más antes de fabricar los paneles. Se aplicó adhesivo a ambos lados de la chapa del centro a un nivel de 20 a 22 g por 0,09 m² (pie cuadrado). La dirección de grano de la chapa se alternó en 90° por todo el panel (la orientación del grano de la chapa central era perpendicular a la orientación de la chapa frontal y posterior para una construcción típica de madera contrachapada). El momento para aplicar el adhesivo para

10

5 completar el montaje total fue de 2-4 minutos. Los conjuntos de 3 chapas con pegamento húmedo se colocaron bajo un tablero de 14"x14" con un peso 3,78 l (1 galón) de agua encima durante 15 minutos (para simular un tiempo de reposo comercial) antes de ser prensados en caliente. Después del tiempo de reposo los paneles se prensaron en caliente durante 3 minutos a 121,1°C (250°F) y 861,25 kPa (125 psi). En este ejemplo, no se usó prensa en frío previamente a la etapa de prensado en caliente. Los paneles prensados en caliente se mantuvieron acondicionados durante 48 horas a 21,1°C (70°F)/50% de humedad relativa antes de ser cortados. Después de ser cortadas las muestras de prueba se acondicionaron en una habitación a 21,1°C (70°F)/50% de humedad relativa durante al menos 24 horas previamente al ensayo.

10 Se realizó el ensayo de resistencia a la cizalladura en seco y en húmedo usando el método ASTM D-906 y el estándar europeo EN-314 como guías. Las muestras de cizalladura en húmedo se empaparon a temperatura ambiente durante 24 horas antes del ensayo. Todas las muestras de cizalladura se ensayaron con grietas de cizalladura en la orientación cerrada. Para cada condición se ensayaron un total de 4 muestras de cizalladura en seco y 6 de cizalladura en húmedo.

15 Se realizó un ensayo de empapado de tres ciclos de paneles de madera contrachapada según la ANSI/HPVA HP-1-2009 usando 4 muestras por ensayo. Las probetas de ensayo de empapado de 3 ciclos se calificaron también en una escala de 0 a 10, en la que 0 correspondía a ninguna deslaminación en absoluto en la línea de unión y 10 correspondía a la deslaminación completa de la unión adhesiva. Una puntuación de 6 o más se considerará un suspenso según el estándar. El conjunto completo de criterios de puntuación se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Criterios de puntuación para muestras de empapado de 3 ciclos.

Grado	Aprobado/suspenso	Características de la línea de unión
0	Aprobado	Sin deslaminación en absoluto en la línea de unión
1	Aprobado	Deslaminación mínima, <0,254 cm (0,1")
2	Aprobado	Deslaminación mínima, < 0,635 cm (0,25")
3	Aprobado	Deslaminación moderada, <1,27 cm (0,5")
4	Aprobado	Deslaminación moderada, <2,54 cm (1")
5	Aprobado	Deslaminación importante, <5,08 cm (2")
6	Suspenso	Deslaminación importante, 5,08-7,62 cm (2-3")
7	Suspenso	Deslaminación severa, 7,62-10,16 cm (3-4")
8	Suspenso	Deslaminación muy severa, 10,16-12,7 cm (4-5")
9	Suspenso	Cerca de la separación completa de la chapa
10	Suspenso	Separación completa de la chapa

20 Tabla 3. Propiedades de paneles de álamo de 3 chapas fabricados con las formulaciones de ensayo

Formulaciones adhesivas				Ensayo del panel					
Ejemplo número	Ejemplo de adhesivo número	Nivel de PAE (phs)	Nivel de isocianato (phs) y tipo	Empapado de 3 ciclos		Ensayo de la resistencia a la cizalladura			
				Punt. med.	% aprob.	Cizall. seco kPa (psi)	% de WF seco	Cizall. húmedo kPa (psi)	% de WF húmedo
15-A	1	0	0	10,00	0%	730,3(106)	1	0	0
15-B	13	10	0	0,50	100%	2.177,2(316)	78	895,7(130)	3
15-C	14	15	0	3,50	25%	1.963,6(285)	63	957,7(139)	2
15-D	2	20	10 pMDI	0,38	100%	2.680,2(389)	90	1.495,1(217)	8
15-E	3	0	10 pMDI	10,00	0%	1.750,1(254)	54	0	0
15-F	4	0	20 pMDI	10,00	0%	1.254,0(182)	0	0	0
15-G	5	0	20 pMDI	2	75%	1.839,6(267)	41	854,4(124)	1
15-H	6	0	5 pMDI	10,00	0%	1.867,2(271)	3	0	0

Formulaciones adhesivas				Ensayo del panel					
Ejemplo número	Ejemplo de adhesivo número	Nivel de PAE (phs)	Nivel de isocianato (phs) y tipo	Empapado de 3 ciclos		Ensayo de la resistencia a la cizalladura			
				Punt. med.	% aprob.	Cizall. seco kPa (psi)	% de WF seco	Cizall. húmedo kPa (psi)	% de WF húmedo
15-I	7	5	5 pMDI	5,50	0%	1.674,3(243)	83	441,0(64)	0
15-J	8	5	5 pHDI	4,00	25%	3.245,2(471)	100	716,6(104)	0
15-K	9	10	5 pMDI	0,00	100%	1.908,5(277)	86	1.336,7(194)	9
15-L	10	10	5 pHDI	0,00	100%	3.134,9(455)	100	1.453,8(211)	3
15-M	11	5	10 pHDI	4,38	50%	2.149,7(312)	66	640,8(93)	0
15-N	12	10	10 pHDI	0,00	100%	2.459,7(357)	78	1.343,5(195)	0

Los ejemplos 15-A, 15-B, 15-C, 15-D, 15-E, 15-F, 15-G y 15-H son ejemplos comparativos.

5 Los paneles fabricados con los ejemplos comparativos de PAE/soja (Ejemplos 15-B, 15-C y 15-D) mostraron buenas propiedades en comparación con el panel del Ejemplo Comparativo 15-A, que sólo contenía harina de soja. Las muestras de PAE/soja tenían mejores resultados de empapado de 3 ciclos. Aunque el ejemplo 15-C sólo tenía un porcentaje de aprobados del 25%, la puntuación media de 3,5 era mejor que la puntuación de 10 para el Ejemplo 15-A, dado que una puntuación de 10 indica que las muestras de ensayo todas se deslaminaron completamente durante el ensayo. Tanto la resistencia a la cizalladura en seco como la resistencia a la cizalladura en húmedo de los ejemplos de PAE/soja eran sustancialmente mejores que el ejemplo solo de soja.

10 La mayor parte de las formulaciones con harina de soja e isocianato, sin nada de PAE, (Ejemplos 15-E, 15-F, 15-G y 15-H) no funcionaron bien en el ensayo de empapado de 3 ciclos. El Ejemplo 15-G con 20 phs de pMDI dio una puntuación de 75% de aprobados para el ensayo de 3 ciclos y mostró las mejores propiedades de resistencia a la cizalladura de este grupo, pero tenía un valor muy alto de viscosidad (242.000 cP) y una resistencia a la cizalladura en húmedo significativamente menor cuando se compara con el mismo nivel de PAE en el ejemplo 15-D (124 vs. 217).

15 Las formulaciones adhesivas con 10 phs de PAE con 5 o 10 phs de isocianato (Ejemplos 15-K, 15-L y 15-N) todas mostraron 100% de aprobados y dieron puntuaciones de 0 (sin deslaminación en absoluto). Los valores de resistencia a la cizalladura en seco y húmedo eran todos muy buenos. La combinación de 10 phs de PAE con 5 phs de isocianato (Ejemplos 15-K y 15-L) mostró propiedades mucho mejores de cizalladura en húmedo que la formulación adhesiva de 15 phs de PAE (Ejemplo 15-B). Las combinaciones de 5 phs de PHDI con 5 y 10 phs de PAE (Ejemplos 15-J y el 15-M, respectivamente) dieron valores de cizalladura en seco muy altos con el 100% de suspensos en madera seca, mucho mejores propiedades de cizalladura en seco que la formulación adhesiva de PAE de 20 phs (Ej. 15-D).

25 Los ejemplos 16 a 20 proporcionan comparaciones de rendimiento adhesivo de las formulaciones adhesivas de PAE/soja con formulaciones adhesivas de isocianato/PAE/soja cuando se utilizan para unir abedul amarillo ahumado, un tipo de madera difícil de unir.

30 Ejemplo Comparativo 16: Este es un ejemplo comparativo de una formulación adhesiva típica de PAE/soja. A un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml se añadieron 38,40 g de agua DI, 57,00 g de Hércules® CA1100 (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y 0,27 g de SMBS. Esta mezcla se agitó durante 2 minutos con un agitador de paletas unido a un mezclador mecánico. Mientras se continúa agitando la mezcla se añadió a la mezcla una cantidad de 48,00 g de harina de soja Soyad® TS9200 (Hercules Incorporated, Wilmington DE). Se continuó la agitación vigorosa durante 8 minutos, después de se había añadido toda la harina de soja. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 4.

35 Ejemplo Comparativo 17: Este es un ejemplo comparativo de una formulación adhesiva típica de PAE/soja. A un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600ml se añadieron 38,40 g de agua DI, 57,00 g de Hércules CA1100 (Hercules Incorporated, Wilmington DE), 3,70 g de glicerol (>99% de pureza, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) y 0,27 g de SMBS. Esta mezcla se agitó durante 2 minutos con un agitador de paletas unido a un mezclador mecánico. Mientras se continúa agitando la mezcla se añadió a la mezcla una cantidad de 48,00 g de harina de soja Soyad® TS9200 (Hercules Incorporated, Wilmington DE). Se continuó la agitación vigorosa durante 8 minutos, después de que se había añadido toda la harina de soja. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 4.

40 Ejemplo 18: A un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml se añadieron 38,40 g de agua DI, 57,00 g de Hércules® CA1100 (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y 0,27 g de SMBS. Esta mezcla se agitó durante 2

minutos con un agitador de paletas unido a un mezclador mecánico. Mientras se continua agitando la mezcla se añadió a la mezcla una cantidad de 48,00 g de harina de soja Soyad® TS9200 (Hercules Incorporated, Wilmington DE). Se continuó la agitación vigorosa durante 8 minutos, después de que se había añadido toda la harina de soja. Se añadió a continuación a la mezcla una cantidad de 4,00 g de pHDI Dorus® R-400 (Henkel Inc., Elgin, IL) y se continuó agitando durante otros 2 minutos. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 4.

Ejemplo 19: A un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml se añadieron 38,40 g de agua DI, 57,00 g de Hercules® CA1100 (Hercules Incorporated, Wilmington, DE), 3,70 g de glicerol (> 99% de pureza, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) y 0,27 g de SMBS. Esta mezcla se agitó durante 2 minutos con un agitador de paletas unido a un mezclador mecánico. Mientras se continua agitando la mezcla se añadió a la mezcla una cantidad de 48,00 g de harina de soja Soyad® TS9200 (Hercules Incorporated, Wilmington, DE). Se continuó la agitación vigorosa durante 8 minutos, después de que se había añadido toda la harina de soja. Una cantidad de 8,25 g de pHDI Dorus® R-400 (Henkel Inc., Elgin, IL) se añadió entonces a la mezcla y se continuó agitando durante otros 2 minutos. Las propiedades de esta formulación se pueden encontrar en la Tabla 4.

Ejemplo 20: Las formulaciones adhesivas de los Ejemplos 16 a 19 se usaron para preparar paneles de madera contrachapada para ensayo. Los paneles de madera contrachapada eran paneles de 3 chapas de una construcción de abedul amarillo ahumado (FYB)/eucalipto/álamo. Se aplicó adhesivo a ambos lados de la chapa central a un nivel de 18 a 20 g por 0,09 m² (pie cuadrado). La dirección de grano de la capa se alternó 90° en todo el panel (la orientación del grano de la capa central era perpendicular a la orientación de la chapa frontal y posterior). Los conjuntos de 3 chapas con pegamento húmedo se colocaron bajo un tablero de 14"x14" con un peso de 3,78 l (1 galón) de agua encima durante 10 minutos (tiempo de reposo) previamente a ser prensados en frío. Los paneles se prensaron en frío durante 5 minutos a 571,87 kPa (83 psi). La adherencia de los paneles se evaluó al salir de la prensa fría usando una escala cualitativa de 0 (muy pobre adherencia y muy pobre consolidación del panel) a 5 (excelente adherencia y una excelente consolidación del panel). Después de prensar en frío, los paneles se prensaron en caliente durante 4 minutos a 110,0°C (230°F) y 1054,17 kPa (153 psi). Los paneles se mantuvieron durante 48 horas en condiciones de 21,1°C (70°F)/50 % de humedad relativa antes de ser cortados. Después de ser cortadas las muestras de ensayo se acondicionaron a 21,1°C (70°F)/50% de humedad relativa durante por lo menos 24 horas antes del ensayo.

Se efectuó un ensayo de empapado de tres ciclos en estos paneles como se describe anteriormente. También se realizó una evaluación de la unión en seco (DBE) en la unión FYB/álamo (línea 1 de unión). Este procedimiento se llevó a cabo separando las chapas unidas usando una cuchilla y juzgando cualitativamente la resistencia de la unión y la cantidad de pasta de madera usando una escala de DBE de 0 a 5. En nuestra escala de DBE el 0 corresponde a una unión adhesiva muy pobre que se puede separar con una cantidad mínima de fuerza sin fallo de la madera, mientras que una puntuación de 5 se utiliza para una unión adhesiva excelente que requiere una fuerza significativa para romperla y que exhibe un 100% de fallo de la madera. Los resultados del ensayo del panel están en la Tabla 4.

Tabla 4. Formulaciones de PAE/soja/pHDI y propiedades del panel de FYB/eucalipto/álamo

Formulaciones adhesivas							Propiedades del panel		
Panel nº	Ejemplo de adhesivo número	Glicerol	pHDI añadido (phs)	Sólidos totales	Viscosidad (1) (cP)	pH	Adherencia (2)	DBE BL1 (3)	% de aprobados del empapado de 3 ciclos
20A	16-comparativo	Nada	Nada	39,90%	56.400	5,54	4	1,75	0%
20B	17-comparativo	2,50%	Nada	41,40%	45.700	5,39	4	2,25	0%
20C	18	Nada	8,8	41,50%	26.800	5,50	4	4,25	100%
20D	19	2,40%	18,1	44,60%	22.450	5,47	5	5,00	100%

(1) viscosidad medida usando un viscosímetro Brookfield RV con un husillo nº 6 a 10 rpm.

(2) evaluación de adherencia con una escala de 0 a 5, en la que 1=muy pobre adherencia y 5= excelente adherencia.

(3) DBE BL1 = evaluación de la unión en seco de la línea 1 de unión (FYB/eucalipto). La unión adhesiva en seco se juzgó cualitativamente para ver la resistencia al pelado y la separación de madera usando una escala de 0 a 5 en la que 0= muy pobre calidad de unión sin separación y 5= excelente calidad de unión cerca del 100% de separación de madera.

La experiencia de laboratorio y de campo ha mostrado que es muy difícil conseguir una buena unión de la chapa de abedul amarillo ahumado usando tanto adhesivos de PAE/soja como adhesivos de urea-formaldehído (UF) convencionales.

Los ejemplos de paneles 20-A y 20-B se fabricaron con los ejemplos comparativos de formulaciones adhesivas típicas de PAE/soja usadas para aplicaciones de madera contrachapada o suelo de madera sintética (EWF). Los ejemplos de paneles 20-C y 20-D se fabricaron con formulaciones adhesivas que contenían 8,8 y 18,1 phs de pHDI, respectivamente, y tenían más bajas viscosidades que los ejemplos comparativos. La adherencia era tan buena o mejor que los ejemplos comparativos y los resultados de la evaluación de unión en seco (DBE) eran mucho mejores para las formulaciones que contienen isocianato que para los ejemplos comparativos, demostrando la mejora significativa de resistencia de unión frente al sistema de PAE/soja. El ensayo de los paneles con el método de ensayo de empapado de tres ciclos ANSI/HPVA HP-1-2009 mostró una aguda diferencia entre las formulaciones comparativas y los ejemplos experimentales preparados usando pHDI además de la resina de PAE. Los ejemplos comparativos ambos dieron un suspenso completo en el ensayo de empapado de 3 ciclos mientras que los paneles preparados con las formulaciones que contenían pHDI aprobaron el ensayo con un nivel del 100%, demostrando de nuevo la mejora significativa de la resistencia de unión frente al sistema de PAE/soja.

La evaluación de la unión en seco (DBE) de la línea 1 de unión en estos paneles (unión eucalipto-abelul amarillo ahumado) también mostró una sorprendente diferencia entre los ejemplos comparativos y las formulaciones de esta invención. Los paneles preparados con las formulaciones comparativas (Ejemplos 20-A y 20-B) tenían puntuaciones de DBE de 1,75 y 2,25 mientras que los paneles preparados con las formulaciones de la invención (Ejemplos 20-C y 20-D) tenían puntuaciones de DBE de 4,25 y 5,00. Esta era una diferencia sorprendente de calidad de unión y fallo de la madera. Los ejemplos comparativos mostraron muy poco fallo de la madera mientras que los ejemplos de la invención exhibieron casi completo fallo de la madera para la unión de eucalipto-abelul amarillo ahumado, de nuevo, demostrando la significativa mejora de resistencia de la unión frente al sistema de PAE/soja.

Los Ejemplos 21 a 27 comparan y contrastan la viscosidad y rendimiento de una gama de formulaciones adhesivas de PAE/soja, isocianato/soja e isocianato/PAE/soja cuando se usan para fabricar paneles de álamo de 3 chapas sin etapa de prensado en frío.

Ejemplos 21 a 26: Estos ejemplos se prepararon mezclando cantidades variables de agua, resina de PAE, isocianato, harina de soja, metabisulfito de sodio y desespumante. Las cantidades exactas de los aditivos usados en estos ejemplos se muestran en la Tabla 5. Los Ejemplos 21 y 22 son ejemplos comparativos. Estas formulaciones se prepararon añadiendo agua DI, resina de PAE Hercules® CA 1920A, si se requiere (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE) y SMBS en un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml y mezclando bien durante alrededor de 1 minuto. Después de añadir harina de soja Soyad® TS9200 (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE) a esta mezcla agitada la combinación se agitó vigorosamente durante 8 minutos. A continuación se añadió isocianato pHDI Dorus® R-400 a las formulaciones que lo requerían y la mezcla resultante se agitó durante unos dos minutos adicionales. En este momento se midieron el pH y la viscosidad de las preparaciones. La viscosidad se midió usando un viscosímetro Brookfield RV usando un husillo nº 6 a 10 rpm. Estos valores se pueden encontrar en la Tabla 5.

Tabla 5. Ejemplos 21 a 26

Ejemplo número	g de harina de soja TS9200	g de Polímero PAE CA1920A	g de Dorus R-400	g de SMBS	g de desespumante A-357	g de agua DI	pH	Viscosidad (cP) (1)
21-comparativo	73,68	0,00	7,00	0,70	0,28	134,95	5,82	12.200
22- comparativo	73,68	0,00	14,00	0,70	0,28	147,39	5,65	10.300
23	73,68	17,50	3,50	0,70	0,28	120,95	6,03	11.300
24	73,68	35,00	3,50	0,70	0,28	113,17	5,92	10.300
25	73,68	17,50	7,00	0,70	0,28	127,17	5,63	8.400
26	73,68	35,00	7,00	0,70	0,28	119,39	6,08	7.600

(1) viscosidad medida con un viscosímetro Brookfield RV usando un husillo nº 6 a 10 rpm.

La viscosidad de las formulaciones que tienen combinaciones de resina de PAE e isocianato era menor que la viscosidad de las formulaciones que contienen solo resina de PAE.

Ejemplo 27: Se prepararon paneles de madera contrachapada usando las composiciones adhesivas de los Ejemplos 21 a 26. Estos paneles de tres chapas se fabricaron usando chapas de álamo de 30,48 cm por 30,48 cm (12"x12") con grosores medios de 3,6 mm (0,14"). Las chapas se almacenaron en una habitación acondicionada a 26,6°C (80°F)/30% de humedad relativa previamente a fabricar los paneles. El adhesivo se aplicó a ambos lados de la chapa central con un nivel de 20 a 22 g por 0,09 m² (pie cuadrado). La dirección de grano de la chapa se alternó 90° por toda la chapa (la orientación de grano de la chapa central era perpendicular a la orientación de la chapa frontal y posterior). Los conjuntos de tres chapas con resina húmeda se colocaron bajo un tablero de 35,56 cm por 35,56 cm

(14"x14") con un peso de agua de 3,78 l (1 galón) encima durante 15 minutos (tiempo de reposo) previamente a ser prensados en caliente. No se usó prensado en frío para estos paneles previamente al prensado en caliente. Después del tiempo de reposo los paneles se prensaron en caliente durante 3 minutos a 121,1°C (250°F) y 861,25 kPa (125 psi). Los paneles se mantuvieron durante 48 h en condiciones de 21,1°C (70°F)/50% de humedad relativa antes de ser cortados. Después de ser cortadas, las muestras de ensayo se acondicionaron en una habitación a 21,1°C (70°F)/50% de humedad relativa durante por lo menos 24 horas previamente al ensayo.

El ensayo de empapado de tres ciclos, el ensayo de resistencia a la cizalladura en seco y húmedo y las evaluaciones de unión en seco se efectuaron como se describe anteriormente. Los resultados del ensayo para estos paneles se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades de paneles fabricados con los Ejemplos 2, 13, 14 y 21 a 26

Preparación del panel				Ensayo del panel					
	Ejemplo de adhesivo número	PAE (phs)	pHDI (phs)	Empapado de 3 ciclos		Ensayo de la resistencia a la cizalladura			
				Punt. media	% aprobados	Cizall. Seco kPa (psi)	% de WF seco	Cizall. Húmedo kPa (psi)	% de WF húmedo.
15-B	13-comparativo	10	0	0,50	100%	2.177,2(316)	78	895,7(130)	3
15-C	14-comparativo	15	0	3,50	25%	1.963,6(285)	63	857,7(139)	2
15-D	2-comparativo	20	0	0,38	100%	2.680,2(389)	90	1.495,1(217)	8
27-A	21-comparativo	0	10	10,00	0%	1.254,0(182)	0	0	0
27-B	22-comparativo	0	20	10,00	0%	1.867,2(271)	3	0	0
27-C	23	5	5	4,00	25%	3.245,2(471)	100	716,6(104)	0
27-D	24	10	5	0,00	100%	3.134,9(456)	100	1.453,8(211)	3
27-E	25	5	10	4,38	50%	2.149,7(312)	66	640,8(93)	0
27-F	26	10	10	0,00	100%	2.459,7(357)	78	1.343,5(195)	0

En los ejemplos de paneles 27-A y 27-B (fabricados con el adhesivo comparativo de los Ejemplos 21 y 22) vemos que el uso de isocianato como único aditivo (sin PAE) mostró muy pobres propiedades de empapado de 3 ciclos y cizalladura en húmedo mientras que las propiedades de cizalladura en seco eran menores que las vistas con el aditivo de PAE usado solo (Ejemplos de paneles 15-B, 15-C y 15-D) y con la combinación de PAE e isocianato (ejemplos 27-C a 27-F). Los ejemplos 27-C a 27-F ensayaron varias combinaciones de PAE con isocianato. En los Ejemplos 27-C y 27-D las combinaciones de PAE e isocianato mostraron excelentes resistencia a la cizalladura en seco y fallo de la madera en seco. El ejemplo 27-D también mostró excelentes propiedades de empapado de tres ciclos y cizalladura en húmedo. Estos resultados demuestran que la combinación de PAE e isocianato puede proporcionar mejores propiedades que una cantidad equivalente de PAE por sí mismo (Ejemplo 27-D) comparado con el Ejemplo 15-C). Sin embargo, la relación de PAE a isocianato es también importante para proporcionar buenas propiedades adhesivas. Mientras que el Ejemplo 27-D da excelentes propiedades adhesivas con una relación de PAE a isocianato de 10:5, las propiedades adhesivas del Ejemplo 27-E son mucho más pobres cuando la relación de PAE a isocianato se cambia a 5:10.

Los Ejemplos 28 a 32 proporcionan comparaciones del rendimiento adhesivo de formulaciones adhesivas de PAE/soja con formulaciones adhesivas de isocianato/PAE/soja cuando se usan para unir abedul amarillo ahumado, un tipo de madera difícil de unir.

Ejemplos 28 a 32: Estos ejemplos se prepararon mezclando cantidades variables de agua, polímero de PAE, isocianato, harina de soja, metabisulfito de sodio y desespumante. Las cantidades exactas de los aditivos usados en estos ejemplos se muestran en la Tabla 9. El Ejemplo 36 era un ejemplo comparativo que usó solo aditivo de PAE. Estas formulaciones se prepararon añadiendo agua DI, polímero de PAE Hercules® CA1920A (disponible de Hercules Incorporated, Wilgimintong, DE) y SMBS en un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml y mezclando bien durante 1 minuto. Después de añadir harina de soja Soyad® TS9200 (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE) a esta mezcla agitada, la combinación se agitó vigorosamente durante 8 minutos. A

continuación se añadió isocianato pHDI Dorus® R-400 a las formulaciones que lo requerían y la mezcla resultante se agitó durante unos dos minutos adicionales. En este momento se midieron el pH y la viscosidad de las preparaciones. La viscosidad se midió usando un viscosímetro Brookfield RV usando un husillo nº 6 a 10 rpm. Estos valores se pueden encontrar en la Tabla 7.

5 Tabla 7. Ejemplos 28 a 32

Ejemplo número	g de harina de soja TS9200	g de Polímero PAE CA1920A	g de Dorus R-400	g de SMBS	g de desespumante A-357	g de agua DI	pH	Viscosidad (cP) (1)
28	73,68	87,50	0,00	0,70	0,28	83,61	5,13	20.100
29	73,68	35,00	3,50	0,70	0,28	113,20	5,62	14.800
30	73,68	52,50	3,50	0,70	0,28	105,40	5,47	12.900
31	73,68	70,00	1,75	0,70	0,28	94,50	5,31	13.300
32	73,68	70,00	3,50	0,70	0,28	97,61	5,30	11.900

(1) viscosidad medida con un viscosímetro Brookfield RV usando un husillo nº 6 a 10 rpm.

10 Ejemplo 33: Se prepararon paneles de madera contrachapada usando las composiciones adhesivas de los Ejemplos 28 a 32. Estos paneles de 3 chapas se fabricaron usando chapas de 30,48 cm por 30,48 cm (12"x12"). El material del panel consistía en una chapa frontal de abedul amarillo ahumado (FYB) con un centro de eucalipto y una chapa posterior de álamo. Las chapas se almacenaron en una habitación de almacenamiento acondicionada a 26,6°C (80°F)/30% de humedad relativa previamente a la fabricación de los paneles. Se aplicó adhesivo a ambos lados de la chapa central a un nivel de 18 a 20 g por 0,09 m² (pie cuadrado). La dirección de grano de la capa se alternó 90° en todo el panel (la orientación del grano de la capa central era perpendicular a la orientación de la chapa frontal y posterior). Los conjuntos de 3 chapas con pegamento húmedo se colocaron bajo un tablero de 14"x14" con un peso de 3,78 l (1 galón) de agua encima durante 15 minutos (tiempo de reposo) antes de ser prensados en caliente. 15 Después del tiempo de reposo, los paneles se prensaron en frío durante 10 minutos a 689 kPa (100 psi). Después de ser evaluados para ver la adherencia usando la escala de 0 a 5 descrita previamente, los paneles se prensaron en caliente durante 3 minutos a 110,0°C (230°F) y 861,25 kPa (125 psi). Los paneles se mantuvieron durante 48 horas en condiciones de 21,1°C (70°F)/50 % de humedad relativa antes de ser cortados. Después de ser cortadas, 20 las muestras de ensayo se acondicionaron a 21,1°C (70°F)/50% de humedad relativa durante por lo menos 24 horas previamente al ensayo.

El ensayo de empapado de tres ciclos y la evaluación de la unión en seco para la unión FYB-eucalipto (línea 1 de unión) se efectuó como se describe previamente. Los resultados de ensayo para estos paneles se muestran en la Tabla 8.

25 Tabla 8. Propiedades de los paneles fabricados con los ejemplos adhesivos 28 a 32

Preparación del panel					Ensayo del panel		
Ejemplo número	Ejemplo de adhesivo número	PAE (phs)	pHDI (phs)	Adherencia BL1/BL2 (1)	Empapado de 3 ciclos		DBE
					Puntuación de BL1	% de aprobados	DBE de BL1
33-A	28-comparativo	25	0	3/5	9,50	0%	2,0
33-B	29	5	5	4/5	2,33	100%	2,5
33-C	30	10	5	4/5	0,00	100%	2,6
33-D	31	20	2,5	5/5	2,67	100%	4,0
33-E	32	20	5	5/5	0,00	100%	5,0

30 Estos resultados mostraron una drástica diferencia entre el comparativo 33-A con solo aditivo de PAE y los ejemplos que contenían aditivos tanto de PAE como de isocianato. La adherencia del Ejemplo 33-A era solo 3 para la línea 1 de unión (FYB-eucalipto) mientras que los ejemplos de la invención tenían todos valores de adherencia de 4 y 5 para esta línea de unión. Mientras que el Ejemplo comparativo 33-A tenía un porcentaje de aprobados de 0% para el ensayo de empapado de 3 ciclos, los paneles fabricados con los ejemplos de la invención aprobaron todos con el 100%. La puntuación de empapado de 3 ciclos para la línea 1 de unión era 9,5 para el Ejemplo comparativo 36 (la peor puntuación de esta escala es 10: completamente deslaminado y chapas separadas) mientras que los ejemplos

- de la invención tenían todas puntuaciones de menos de 3, con dos de estas formulaciones puntuando 0 (sin deslaminación en absoluto). La evaluación de la unión en seco de la línea 1 de unión mostró también una significativa diferencia entre el ejemplo comparativo y los ejemplos de la invención. El ejemplo comparativo tenía una puntuación de DBE de 2,0 para la línea 1 de unión. Los ejemplos de la invención con varias combinaciones de polímero de PAE e isocianato tenían todos mayores puntuaciones de DBE. Esto es particularmente sorprendente dado que la mayor parte de las formulaciones de la invención usaron una cantidad total de aditivo más baja. Los Ejemplos 33-D y 33-E tenían puntuaciones de 4,0 y 5,0 respectivamente y exhibían niveles muy altos de fallo de la madera en el ensayo de DBE. Las altas puntuaciones de DBE se consideran críticas para la producción de madera contrachapada para suelos o decorativa de grado comercial.
- 5 Ejemplo 34: Adición de HDI y MDI y tiempos de retención: Este ejemplo muestra los beneficios de añadir dos isocianatos diferentes, diisocianato de hexametileno (HDI) y diisocianato de metilendifenilo (MDI), a una formulación adhesiva basada en soja para la preparación de tablero de partículas. El HDI usado era un poliHDI denominado Dorus R400 de Henkel y el MDI usado era un poli(MDI) denominado Tunbinate 1840 de Hunsman.
- 10 El material de tablero de partículas usado era un material de "centro" de una fábrica de tablero de partículas. El material de centro es más grueso que el material "frontal". Los expertos en la técnica están familiarizados con las diferencias.
- 15 La mezcla de soja usada se preparó con una relación de 1 parte de harina de soja ProliA 200/90 de Cargill y 1,33 partes de glicerol. La soja se mezcló con agua (suficiente para dar unos sólidos de producto final de 61%), 0,004 partes de desespumante Advantage 357 de Ashland, 0,0003 partes de biocida (bistiocianato de metileno) y 0,013 partes de metabisulfito de sodio.
- 20 La resina de PAE usada era una versión de bajo peso molecular con 55% de sólidos. Era del tipo descrito por la solicitud de patente de EE.UU. número 13/020069 presentada el 3 de febrero de 2011.
- Se combinaron 100 partes (en seco) de la mezcla de soja completamente con 30 partes (en seco) de PAE. En la muestra de HDI se añadieron 5 partes de HDI y se mezclaron bien y en las muestras de MDI se añadieron 10 partes de MDI y se mezclaron bien. Las diferentes formulaciones para tratar la madera se prepararon y usaron en 10 minutos. Se usó buena mezcla.
- 25 Se colocó el material de madera en un mezclador Bosh Universal de 800 vatios que tiene agitación alrededor del recipiente de mezcla y también un vaivén continuo de la madera. Se usaron las paletas de "masa para galletas" del mezclador y su más lenta velocidad de mezcla. Mientras se agitaba el material de madera se pulverizaba con una corriente aspirada de cada formulación adhesiva. El tiempo de pulverización era aproximadamente un minuto. A 100 partes de madera (en seco), se añadieron 8 partes de adhesivo (en seco). La humedad de la madera era alrededor de 3,7%, que es típica para madera usada en fábricas de tableros de partículas. Se añadió agua a las formulaciones adhesivas de modo que todos los tableros tenían el mismo contenido de humedad final de 10,5 partes de humedad por 100 partes de madera seca. Después de pulverizar la madera se mezcló durante 30 segundos más.
- 30 La madera tratada se colocó inmediatamente en un molde rectangular con dimensiones internas de 25,4 cm por 25,4 cm (10" por 10"). Se añadieron 525 g de madera (seca sin tratar), que era suficiente para un grosor final del tablero de 1,27 cm (½") con una densidad de alrededor de 0,88 g/cm³ (55 libras por pie cúbico). La madera en el molde se niveló y se prensó en frío a 689 kPa (100 psi) para dar una estera conformada con algo de integridad. Se retiró el molde. La estera se formó sobre una platina que se transfirió a continuación a una prensa caliente. Se colocó una platina superior sobre ella y la estructura se prensó a una temperatura de prensado de 160°C durante 4 minutos desde el momento en el que la prensa llegó a las calzas de 1,27 cm (½") al lado de la estructura formada. La prensa se cerró tan rápido como fue posible y consistentemente para cada muestra. Después de pensar los composites se retiraron de la prensa, se retiraron las platinas, y se dejó enfriar cada tablero durante 15 minutos en idénticas condiciones antes de ser envasado.
- 35 Los tableros se cortaron al día siguiente en trozos de 20,32 cm por 2,54 cm (8" por 1"), siendo tratado cada uno de la misma manera. Se cortaron 8 trozos de ensayo de cada muestra. Se determinaron las dimensiones del tablero y se midió el módulo de ruptura para cada muestra por medio de un ensayo de flexión de 3 puntos. Para cada muestra las resistencias de los 8 trozos se promediaron y se determinaron los estadísticos del intervalo de confianza del 90%. Los resultados de resistencia se dan en la parte superior de la Tabla 9. También se listan las viscosidades y
- 40 pHs de las formulaciones adhesivas finales. Las diferencias no eran significativas.
- 50

La adición del HDI y el MDI incrementó enormemente la resistencia de los tableros frente al control sin HDI o MDI.

Tabla 9. Ejemplo 34

	Descripción	MOR	pH del Adhesivo	Viscosidad del Adhesivo
34A	Control, sin HDI o MDI	14.593,0 (2.118)	5,47	210
34B	+ 5HDI, sin retención	16.005,5 (2.323)	5,49	300

	Descripción	MOR	pH del Adhesivo	Viscosidad del Adhesivo
34C	+10 MDI, sin retención	17.927,8 (2.602)	5,44	250
34D	+5 HDI, 60 min de retención	16.315,5 (2.368)	5,42	220
34E	+5 HDI, 120 min de retención	16.143,3 (2.343)	5,39	200
34F	+10 MDI, 60 min de retención	17.300,8 (2.515)	5,39	230

5 En el mismo conjunto de experimentos las formulaciones adhesivas se retuvieron después de mezclar y antes de pulverizar para determinar si el HDI o MDI tenían algunos efectos perjudiciales sobre la vida útil del adhesivo. La formulación de HDI se retuvo 60 minutos y 120 minutos previamente a su uso. La formulación de MDI se retuvo 60 minutos. Dentro de la desviación experimental, retener la formulación de HDI no afectó a su rendimiento. Retener la formulación de MDI puede haber conducido a una ligera disminución de rendimiento, pero todavía había un gran beneficio sobre el control.

10 Ejemplo 35: Variaciones de HDI: Este ejemplo muestra los beneficios de añadir cuatro diferentes tipos de poli(diisocianatos de hexametileno), (HDI) a una formulación adhesiva basada en soja para la preparación de un tablero de partículas. Los HDIs usados fueron Bayhydur 302, Bayhudur 303 y Bayhdur 2547 de Bayer y Easaqua MX 501 de Perstorp.

El material de tablero de partículas usado era material del “centro” de una fábrica de tablero de partículas. El material del centro es más grueso que el material de la “parte frontal”. Los expertos en la técnica están familiarizados con las diferencias.

15 La mezcla de soja usada se preparó con una relación de 1 parte de harina de soja Prolia 200/90 de Cargill y 0,5 partes de glicerol y 0,5 partes de urea. La soja se mezcló con agua (suficiente para dar unos sólidos de producto final de 50%, 0,004 partes de desespumante Advantage 357 de Ashland, y 0,013 partes de metabisulfito de sodio y se acidificó a pH 4,0 usando ácido sulfúrico.

La resina de PAE usada era una versión de bajo peso molecular con 55% de sólidos. Era del tipo descrito por la solicitud de patente de EE.UU. número 13/020069 presentada el 3 de febrero de 2011.

20 100 partes (en seco) de la mezcla de soja se combinaron completamente con 30 partes (en peso) de PAE. En este momento se añadieron 5 partes de HDI y se mezcló bien. Las diferentes formulaciones para tratar madera se prepararon y usaron en 10 minutos. El material de madera se trató a continuación y se formaron tableros como se describe en el Ejemplo 1.

25 Los tableros se cortaron al día siguiente en trozos de 20,32 cm por 2, 54 cm (8” por 1”), siendo tratado cada uno de la misma manera. Se cortaron 8 trozos de ensayo de cada muestra. Se determinaron las dimensiones del tablero y se midió el módulo de ruptura para cada muestra por medio de un ensayo de flexión de 3 puntos. Para cada muestra las resistencias de los 8 trozos se promediaron y se determinaron los estadísticos del intervalo de confianza del 90%. Los resultados de resistencia se dan en la parte superior de la Tabla 10.

30 La adición del HDI incrementó enormemente la resistencia de los tableros frente al control sin HDI. Esto es especialmente cierto para el Bayhydur 302, Bayhydur 2547 y el Easaqua XM 501.

Tabla 10. Ejemplo 35

	MOR normalizado kPa (psi)	% en peso de NCO	Viscosidad de NCO (cps)
Control (sin HDI)	10.617,5 (1.541)	-	-
Bayhydur 303	11.437,4 (1.660)	19,3	2400
Bayhydur 302	11.899,0 (1.727)	17,3	2300
Bayhydur XP 2547	12.288,0 (1.782)	23	600
EASQUA XM 501	12.271,1 (1.781)	21	1100

35 Ejemplo 36: Respuesta de MOR para la adición de HDI: Este ejemplo demuestra la mejora de rendimiento observada al añadir tres diferentes niveles de diisocianato de hexametileno (HDI) a una formulación adhesiva basada en soja para la preparación de tablero de partículas. El HDI usado era un poli-HDI denominado Bayhydur 302 de Bayer.

El material de tablero de partículas usado era material del “centro” de una fábrica de tablero de partículas. Los trozos

más grandes se retiraron por medio de un tamiz de tamaño de poro de 2 mm para conseguir un material uniforme. El material del centro es más grueso que el material de la "parte frontal". Los expertos en la técnica están familiarizados con las diferencias.

Las porciones de soja y PAE del adhesivo eran las mismas que las usadas en el Ejemplo 44.

5 100 partes (en seco) de la mezcla de soja se combinaron completamente con 20 partes (en peso) de PAE. En las muestras que contienen HDI, se añadieron 2, 5, 5,0, y 7,5 partes de HDI respectivamente. Las muestras adhesivas resultantes se mezclaron bien y las diferentes formulaciones para tratar madera se prepararon y usaron en 10 minutos. Se usó buena mezcla.

10 El material de madera se trató y se fabricaron tableros como en el Ejemplo 43. A 100 partes de madera (en seco), se añadieron 6,5 partes de adhesivo (en seco). La humedad de la madera era alrededor de 2,0%, que es típica de madera usada en fábricas de tableros de partículas. Se añadió agua a las formulaciones adhesivas de modo que todos los tableros tuvieran el mismo contenido de humedad final de 8,05 partes de humedad por 100 partes de madera seca. Después de prensar en caliente los composites se retiraron de la prensa, se retiraron las platinas, y cada tablero se dejó enfriar en idénticas condiciones antes de ser equilibrado a 21°C y 50% de humedad relativa constantes durante una semana.

15 Los tableros se cortaron al día siguiente en trozos de 20,32 cm por 2,54 cm (8" por 1"), siendo tratado cada uno de la misma manera. Se cortaron 8 trozos de ensayo de cada muestra. Se determinaron las dimensiones del tablero y se midió el módulo de ruptura para cada muestra por medio de un ensayo de flexión de 3 puntos. Para cada muestra las resistencias de los 8 trozos se promediaron y se determinaron los estadísticos del intervalo de confianza del 90%. Los resultados de resistencia se dan en la parte superior de la Tabla 11.

20 La adición del HDI incrementó enormemente la resistencia de los tableros frente al control sin HDI.

Tabla 11. Ejemplo 36

Descripción	MOR
Control, sin HDI (6,5 ppc(partes por cien) de adhesivo)	10.431,5 (1.514)
+2,5 HDI (6,5 ppc de adhesivo)	11.306,5 (1.641)
+5,0 HDI (6,5 ppc de adhesivo)	11.864,6 (1.722)
+7,5 HDI (6,5 ppc de adhesivo)	12.395,1 (1.799)
+ control, sin HDI (8,5 ppc de adhesivo)	12.897,6 (1.885)
+2,5 HDI (8,5 ppc de adhesivo)	14.475,9 (2.101)
+7,5 HDI (8,5 ppc de adhesivo)	14.792,8 (2.147)

25 También estaban incluidas en este experimento un conjunto de condiciones que comparaban formulaciones adhesivas que contienen 100 partes (en seco) de la mezcla de soja, 30 partes (en seco) de PAE, 0, 2,5 y 7,5 partes respectivamente de HDI. En estos ejemplos, el material tratado contenía 8,5 partes por 100 partes de madera seca. Se añadieron 478 g de madera (en seco sin tratar), que era suficiente para un grosor final de tablero de 1,27 cm (1/2") a una densidad de alrededor de 0,72 g/cm³ (45 libras por pie cúbico).

Todos los valores dados en la Tabla 11 se derivaron de la media de tableros duplicados excepto para el ejemplo de "+7,5 HDI (6,5 ppc de adhesivo)", que contiene datos de un solo tablero.

30 El mayor nivel de adhesivo, como con el menor nivel de adhesivo, mostró que el MOR mejoró cuando se incrementó el nivel de HDI añadido.

35 Ejemplo 37: Reemplazo parcial de PAE con HDI: Los ejemplos previos mostraron el beneficio de la adición de un poli(HDI) a formulaciones adhesivas basadas en soja. Este ejemplo demuestra que se puede substituir HDI en lugar del PAE en un adhesivo basado en soja y aún proporcionar resistencia mejorada. El ejemplo es para la preparación de tablero de partículas. El HDI usado era Bayhydur 302. Los materiales de soja y PAE eran los mismos que los usados en el ejemplo 35.

40 Se usó material de tablero de partículas frontal y se prepararon muestras de tablero de partículas de 25,4 cm (10 pulgadas) como en el ejemplo n° 34 con algunas diferencias. 8,0 partes de adhesivo (en seco) se combinaron con 100 partes (en seco) de madera. Los sólidos adhesivos para cada muestra se ajustaron por la adición de agua de tal modo que el contenido de humedad final de la madera tratada era 10,5 partes por 100 partes de madera seca. Se añadieron 461 g de madera (seca sin tratar), que era suficiente para un grosor final del tablero de 1,27 cm (1/2") a una densidad de alrededor de 0,71 g/cm³ (44,5 libras por pie cúbico). El prensado en caliente del tablero fue durante 3 minutos a 170°C. Los tableros finales se prepararon y ensayaron como en el ejemplo n° 43.

ES 2 460 718 T3

Para la muestra de control, 100 partes (en seco) de la mezcla de soja se combinaron completamente con 20 partes (en seco) de PAE. En las muestras que contienen HDI, 2,5, 5,0, 7,5, o 10 partes de PAE se substituyeron con HDI. Las muestras adhesivas resultantes se mezclaron bien, y las diferentes formulaciones para tratar la madera se usaron en 10 minutos.

5 Tabla 12. Ejemplo 37

Descripción	MOR	Unión interna
Control, sin HDI	12.195,3 (1.770)	695,9 (101)
Reemplazadas 2,5 partes de PAE con HDI	12.684,5 (1.841)	813,0 (118)
Reemplazadas 5,0 partes de PAE con HDI	12.898,1 (1.872)	888,8 (129)
Reemplazadas 7,5 partes de PAE con HDI	14.138,3 (2.052)	888,8 (129)
Reemplazadas 10 partes de PAE con HDI	14.510,3 (2.106)	978,4 (142)

Substituyendo HDI en lugar de PAE, el MOR se incrementó significativamente. Los valores del MOR se obtuvieron de la media de 16 muestras de dos tableros para cada muestra. La tendencia del MOR era la misma independientemente del uso del MOR sin ajustar o de un valor del MOR interpolado para una densidad de tablero de 0,71 g/cm³ (44,44 libras por pie cúbico).

10 La resistencia de unión interna se midió también en las muestras. Se ensayó una media de 12 muestras de dos tableros de cada muestra. Se midió la resistencia de unión interna (IB) en muestras de 2,54 cm por 2,54 cm (1" por 1") pegando las muestras en las caras entre dos bloques de aluminio. Las muestras se separaron a continuación en la dirección z (se separaron las caras entre sí) y se registró la tensión en el fallo. Aunque había más dispersión en los datos de IB, frente a los datos del MOR, la tendencia era la misma. Añadir HDI mejoraba la resistencia.

15 Ejemplo 38. Prepulverización de HDI: Este ejemplo demuestra que prepulverizar isocianato sobre la madera previamente al tratamiento de la madera con un adhesivo basado en soja aún condujo a una mejora de la resistencia. El ejemplo es para la preparación de tablero de partículas. El HDI usado era Dorus R400 que se describió previamente.

20 Se usó material de tablero de partículas y se prepararon muestras de tablero de partículas de 25,4 cm (10 pulgadas) como en el ejemplo 34 con algunas diferencias. El contenido de humedad final de la madera tratada era de 8,7 partes por 100 partes de madera seca. El prensado en caliente del tablero era durante 3 minutos a 170°C. La porción de soja del adhesivo se preparó con relaciones de 2 partes de harina de soja Prolia 200/90 de Cargill y 1 parte de glicerol y 1 partes de urea. La soja se mezcló con agua (suficiente para dar unos sólidos del producto final de 55%), 0,008 partes de desespumante Advantage 357 de Ashland, 0,0006 partes de biocida (bistiocianato de metileno) y 0,02 partes de metabisulfito de sodio. El pH de la mezcla se rebajó, con buena agitación, a 3,8 con disolución de ácido sulfúrico concentrado. La urea se añadió a continuación con agitación.

30 El material de madera se colocó en un mezclador universal Bosh como en el ejemplo nº 34. Mientras se agitaba el material de madera se pulverizó con una corriente aspirada de HDI. A continuación se pulverizó el resto del adhesivo. Esto se comparó con una muestra de adhesivo sin HDI, y con un adhesivo en el que el HDI se mezcló en ella antes de pulverizar, como en el ejemplo nº 34. Las resistencias del MOR se listan en la Tabla 13. Además de determinar la resistencia del MOR, los valores del MOR se representaron frente a la densidad de cada muestra (se encuentra una correlación entre densidad y resistencia). Los datos del gráfico se ajustaron a una línea recta para cada muestra y de la línea se determinó un valor interpolado de resistencia a 0,7 g/cm³ (44 libras por pie cúbico) para cada muestra. Además las muestras del MOR se cortaron después en cuadrados de 2,54 cm por 2,54 cm (1" por 1"). Estos se pegaron en cada cara a elementos de ensayo metálicos que permitieron que se separaran las muestras tirando en la dirección z dando de este modo una medida de la resistencia de la unión interna (IB). Este es un ensayo bien conocido en la industria. Las resistencias máximas de IB están en kPa (psi). Los resultados se muestran en la Tabla 13. Todo el experimento se repitió una segunda vez y los resultados se listan también.

Tabla 13. Ejemplo 38

Descripción	MOR en bruto	MOR a 44	IB media	pH del adhesivo	Viscosidad del adhesivo
1) control, sin HDI	13.070,3 (1.897)	11.788,8 (1.711)	785,5 (114)	4,19	3079
2) 5 partes de Dorus R-400 mezclado en el adhesivo	14.379,4 (2.087)	13.876,5 (2.014)	902,6 (131)	4,28	2999
3) 5 partes de Dorus R-400, pulverizado primero,	14.145,2 (2.053)	13.221,9 (1.919)	999,0 (145)		

ES 2 460 718 T3

Descripción	MOR en bruto	MOR a 44	IB media	pH del adhesivo	Viscosidad del adhesivo
D40999/D41080 pulverizado después					
Repetición de 1	14.028,0 (2.036)	13.035,9 (1.892)	695,9 (101)	4,3	2879
Repetición de 2	15.337,1 (2.226)	14.214,1 (2.063)	957,7 (139)	4,3	3339
Repetición de 3	16.508,4 (2.396)	14.861,7 (2.157)	964,6 (140)		

Añadiendo HDI al adhesivo de soja/PAE el MOR y la IB se incrementaron significativamente. Los valores del MOR en bruto se obtuvieron de la media de 8 muestras para cada muestra. Los resultados de IB eran la media de 6 muestras de cada muestra. Los resultados eran los mismos en una repetición de la muestra. La tendencia del MOR era la misma independientemente del uso del MOR sin ajustar o de un valor de MOR interpolado para una densidad del tablero de $0,7 \text{ g/cm}^3$ (44 libras por pie cúbico).

5

La prepulverización del HDI sobre la madera previamente a la pulverización sobre el adhesivo condujo a una mejora del MOR y la IB frente a la muestra sin HDI. La mejora era aproximadamente igual a la mejora obtenida cuando el HDI se mezcló en el adhesivo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva que comprende una fuente de proteínas, un aducto de amina-epiclorhidrina (AE) y un isocianato.
- 5 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el aducto de AE comprende un polímero de poliamidoamina-epiclorhidrina (PAE).
3. La composición de la reivindicación 1, en la que el isocianato es dispersable en agua.
4. La composición de la reivindicación 1, en la que el isocianato comprende poli(diisocianato de hexametileno) [pHDI].
- 10 5. La composición de la reivindicación 1, en la que la relación del peso en seco de la fuente de proteína al peso en seco combinado de aducto de AE e isocianato es de 1:2 a 1000:1.
6. La composición de la reivindicación 5, en la que la relación del peso en seco de la fuente de proteína al peso en seco combinado de aducto de AE e isocianato es de 1:2 a 10:1.
7. La composición de la reivindicación 1, en la que la relación del peso en seco de aducto de AE a peso en seco de isocianato es de 100:1 a 1:10.
- 15 8. La composición de la reivindicación 7, en la que la relación del peso en seco de aducto de AE a peso en seco de isocianato es de 10:1 a 1:1.
9. La composición de la reivindicación 1, en la que el aducto de AE comprende un polímero de poliamidoamina-epiclorhidrina (PAE); el isocianato comprende un isocianato dispersable en agua preparado de poli(diisocianato de hexametileno) [pHDI] o poli(diisocianato de metilendifenilo); y la relación del peso en seco de aducto de AE a peso en seco de material de isocianato es de 10:1 a 1:2.
- 20 10. La composición de la reivindicación 1, en la que el aducto de AE comprende un polímero de poliamidoamina-epiclorhidrina (PAE); el isocianato comprende un isocianato dispersable en agua preparado de poli(diisocianato de hexametileno) [pHDI]; la fuente de proteína comprende harina de soja, y la relación del peso en seco de aducto de AE a peso en seco de isocianato es de 10:1 a 1:2.
- 25 11. Un composite lignocelulósico que comprende la composición de la reivindicación 1 y un substrato lignocelulósico.
12. El composite de la reivindicación 11, en el que la proteína comprende soja, el aducto de AE comprende un polímero de poliamidoamina-epiclorhidrina (PAE) y el isocianato comprende un isocianato dispersable en agua.
13. Un método para fabricar un composite que comprende las etapas de
- 30 a) proporcionar un substrato lignocelulósico,
- b) aplicar la composición adhesiva de la reivindicación 1 al substrato, y
- c) someter la combinación de substrato/adhesivo a calor y presión para formar el composite.
14. El método de la reivindicación 13, en el que la proteína comprende soja, el aducto de AE comprende un polímero de poliamidoamina-epiclorhidrina (PAE) y el isocianato comprende un isocianato dispersable en agua.
- 35 15. Un método para fabricar un composite que comprende
- a) proporcionar un substrato lignocelulósico,
- b) aplicar el isocianato al substrato,
- c) aplicar una mezcla de aducto de AE y fuente de proteína al substrato, y
- d) someter la combinación de substrato/adhesivo a calor y presión para formar el composite.
- 40 16. El método de la reivindicación 15, en el que la proteína comprende soja, el aducto de AE comprende un polímero de poliamidoamina-epiclorhidrina (PAE) y el isocianato comprende un isocianato dispersable en agua.